

# کاهش COD از محلول‌های آبی آلوده به مشتقات نفتی با استفاده از جاذب گل قرمز

هاجر قاسمیان گرجی<sup>۱</sup>، بهناز دهرآزما<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود

۲- دانشیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود

behnaz\_dahrazma@shahroodut.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۹۶/۰۷/۰۵]

تاریخ دریافت: [۹۵/۱۱/۰۹]

## چکیده

مقدار قابل توجهی پساب آلوده به مشتقات نفتی به وسیله پالایشگاه‌های نفت تولید می‌شود که مستلزم تصفیه قبل از ورود به محیط‌زیست است. در این پژوهش حذف بخش محلول گازوئیل از محیط آبی با استفاده از جاذب گل قرمز پودری بررسی شد. میزان حذف مشتقات نفتی حاصل از انحلال گازوئیل در آب با اندازه‌گیری میزان COD در بخش گازوئیل حل شده در آب قبل و پس از استفاده از جاذب اندازه‌گیری و محاسبه شد. تاثیر فاکتورهای مختلف شامل pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده بر فرایند جذب و مقدار پارامتر COD محلول مطالعه شد. بیشینه کاهش در COD محلول در بهترین نتایج در حالات بررسی شده، pH معادل ۷، زمان تماس ۱۵ دقیقه، دوز جاذب ۱۰ گرم برلیتر و غلظت اولیه آلاینده ۱٪، برابر ۱۰۰٪ محاسبه شد. نتایج به‌دست‌آمده از فرآیند جذب بیش‌ترین هماهنگی را با مدل ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۸ و ۰/۹۹ داشته است. با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌ها، جاذب استفاده شده در این پژوهش، دارای بازده مناسب برای کاهش COD ناشی از انحلال هیدروکربن‌های گازوئیل در آب است.

**واژگان کلیدی:** جذب، گازوئیل، گل قرمز، محلول آبی

## ۱- مقدمه

تخمین زده شده است که سالیانه مقدار ۱۰ تا ۲۰ میلیون تن نفت وارد اقیانوس‌ها می‌شود. این در حالی است که یک تن از نفت قادر است که حدود ۱۲ کیلومترمربع از سطح اقیانوس را بپوشاند [2]. فتواکسیداسیون نفت در محیط‌های آبی موجب تشکیل ترکیبات هیدروکربنی متعددی شامل انواع ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک از جمله بنزوئیک اسید و نفتانوئیک اسید، الکل‌ها، فنول‌ها و کتون‌های آلیفاتیک می‌شود. برخی از این ترکیبات از جمله اسیدهای آروماتیک و آلیفاتیک، الکل‌های

نشت نفت در مقیاس بزرگ به محیط‌های آبی معمولاً از طریق استخراج، انتقال، پالایش و ذخیره‌سازی نفت خام اتفاق می‌افتد. نفت خام نشت شده به محیط آبی، تحت تاثیر فرآیندهای مختلف هوازدگی شامل تبخیر، تجزیه، پراکندگی، اکسیداسیون فتوشیمیایی، تجزیه میکروبی، جذب بر روی مواد معلق، انباشتگی و غیره قرار می‌گیرد [1]. این تغییرات فیزیکوشیمیایی موجب انحلال بیشتر نفت در آب می‌شوند.

در دهه‌های اخیر استفاده از گل قرمز پودری به عنوان جاذب، به وسیله بسیاری از پژوهشگران مطالعه شده است که نتایج نشان دهنده عملکرد مناسب آن به دلیل سطح زیاد این جاذب است [17, 18]. گل قرمز، دورریز جامد قلیایی است که در طول فرآیند تولید آلومینیوم ایجاد می‌شود. به ازای تولید هر یک تن آلومینیوم، یک تا دو تن گل قرمز تولید می‌شود [19]. تنها در چین در سال ۲۰۱۰، ۲۸/۹ میلیون تن گل قرمز تولید شده است [20]. بنابراین به دلیل حجم بالای تولید گل قرمز در کارخانه‌ها در فرآیند تولید آلومینیوم و عدم برنامه خاص برای کاربرد آن در زمینه‌های مختلف، و همچنین مشکل کارخانه‌ها برای ساماندهی و دفع آن، تهیه و یا حتی خرید آن هزینه‌های پائینی را به دنبال دارد. این ماده به دلیل دارا بودن ماهیت قلیایی و عدم وجود روش مناسب برای دفع، باعث ایجاد مشکلات جدی زیست‌محیطی می‌شود. موارد مصرف گل قرمز در زمینه‌های مختلف شامل صنعت ساختمان، صنعت رنگرزی، تولید سرامیک، اصلاح خاک، بازیابی فلزات، استفاده به عنوان کاتالیزور و جاذب است [21].

جدول ۱. ترکیبات رایج موجود در گازوئیل سرب‌دار و بدون سرب [3]

Compounds	Unleaded Gasoline	Leaded Gasoline
Normal/iso hydrocarbons	55	59
isopentane	9-11	9-11
n-butane	4-5	4-5
n-pentane	2.6-2.7	2.6-2.7
Aromatic hydrocarbons	34	26
xylenes	6-7	6-7
toluene	6-7	6-7
ethylbenzene	5	5
benzene	2-5	2-5
naphthalene	0.2-0.5	0.2-0.5
Benzo[b]fluoranthene	3.9 mg/l	3.9 mg/l
anthracene	1.8 mg/l	1.8 mg/l
Olefins	5	10
Cyclic hydrocarbons	5	5
Additives		
tetraethyllead		600 mg/l
tetramethyllead		5 mg/l
dichloroethane		210 mg/l
dibromoethane		190 mg/l

Table 1 Common compounds of leaded and unleaded gasoline [3]

آروماتیک با وزن مولکولی متوسط و اترها، محلول در آب است [1].

گازوئیل یکی از فرآورده‌های مشتق‌شده از نفت خام است که با استفاده از روش تقطیر مرحله‌ای در دمای ۲۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید. گازوئیل یک ترکیب پیچیده‌ی حاوی هیدروکربن‌های فرار است. ترکیبات اصلی آن شامل پارافین‌های با زنجیره کربنی شاخه‌ای، سیکلوپارافین‌ها و ترکیبات آروماتیک است که انحلال هر یک از این ترکیبات در آب موجب افزایش COD در آب می‌شود [3]. مقدار تقریبی ترکیبات هیدروکربنی در گازوئیل سرب‌دار و بدون سرب در جدول (۱) ارائه شده است. مرکز قانون‌گذاری محیط‌زیست اروپا نیز حداکثر مواد نفتی مجاز موجود در آب برای تخلیه به محیط‌زیست را ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر اعلام نموده است [4]. بنابراین به دلیل خطرناک بودن پساب‌های حاوی مشتقات نفتی برای محیط‌زیست، پاکسازی و تصفیه پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط‌زیست، ضرورت پیدا می‌کند.

تکنیک‌های متعددی برای جداسازی فرآورده‌های نفتی از محلول آبی در دسترس است، از جمله این تکنیک‌ها می‌توان به استفاده از انواع فیلترها [5]، اسمز معکوس، تزریق مواد شیمیایی، اولترا-فیلتراسیون [6]، بیوراکتورهای غشایی [7]، میکروفیلتراسیون [8]، فرآیندهای بیولوژیکی [8]، شناورسازی با هوا [9]، انعقاد شیمیایی و الکتریکی [10] اشاره کرد. یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای حذف آلاینده‌های محلول در آب، فرآیند جذب است. در سال‌های اخیر محدوده وسیعی از مواد به عنوان جاذب برای پاکسازی آبهای آلوده استفاده شده است. از جمله جاذب‌های استفاده شده برای حذف مشتقات نفتی از محیط آبی شامل زغال سنگ [11]، گرافیت ورقه شده [12]، آبروژل سیلیکا، زئولیت، رس آلی [13]، کربن فعال [14] و سیوس برنج [15] است. جذب به وسیله کربن فعال به وسیله سازمان حفاظت از محیط‌زیست آمریکا (USEPA) یکی از بهترین تکنولوژی‌های در دسترس برای حذف ترکیبات آلی از آب پیشنهاد شده است. اما این روش به ویژه برای کشورهای در حال توسعه بسیار گران قیمت است [16].

شدند، در حالیکه مقدار جذب 2-chlorophenol و phenol بیش از ۸۱-۵۰٪ بوده است. به طور کلی ترتیب حذف برای این ترکیبات توسط جاذب گل قرمز به صورت 2,4-phenol < 2-chlorophenol < 4-chlorophenol < dichlorophenol به دست آمد [26]. با توجه به مطالعات انجام شده برای حذف آلاینده‌های نفتی از محیط‌های آبی و موارد کاربرد گل قرمز به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های مختلف، مشاهده شد که تاکنون امکان‌سنجی استفاده از این جاذب برای حذف آلاینده گازی از آب بررسی نشده است.

هدف از این مطالعه بدست آوردن شرایط مناسب برای کاهش COD در آب آلوده به فرآورده نفتی گازی با استفاده از جاذب گل قرمز است. تمامی آزمایش‌ها در شرایط منقطع و در دمای اتاق انجام شد. تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس، دز جاذب و غلظت اولیه آلاینده بر فرآیند جذب بررسی و بهترین نتایج در حالات بررسی شده، اندازه گیری شد. مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و D-R برای محاسبه ثابت‌های واکنش و ظرفیت جذب جاذب بررسی شد. همچنین همبستگی داده‌های حاصل از آزمایش با مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به منظور تعیین سازوکار جذب روی جاذب گل قرمز نیز تحقیق شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

گل قرمز استفاده شده در این پژوهش از شرکت آلومینای جاجرم و گازی از پالایشگاه شهید تندگویان تهران تهیه شد. گل قرمز خام پس از ۵ بار شستشو با آب مقطر برای از بین رفتن آلاینده‌های موجود احتمالی از سطح و همچنین کاهش قلیابیت، خشک و سپس از الک شماره ۱۰۰ (قطر منافذ معادل ۰/۱۴۹ mm) عبور داده شد. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان خریداری شد. برای تنظیم pH محلول نیزاز NaOH و HCl ۰/۱ مولار (0.1 M) استفاده شد.

### ۲-۲- مشخصات جاذب

آنالیزهای XRD و XRF جاذب گل قرمز به ترتیب برای تشخیص اکسیدهای اصلی، کانی‌های موجود و مشخصات

گازی دارای مقادیر زیادی مواد آلی محلول در آب است که باعث افزایش COD آب می‌شود. بنابراین حذف این مواد آلی محلول از آب از جمله پژوهش‌های زیست‌محیطی ضروری است. مطالعات بسیاری با هدف کاهش COD در بخش محلول با استفاده از فرآیندهای مختلف به وسیله پژوهشگران صورت پذیرفته است. در پژوهشی از مونتموریلونیت برای حذف COD، TSS<sup>۱</sup> و رنگ از پساب کارخانه روغن خرما (POME<sup>۲</sup>) استفاده شد. بهترین نتایج در حالات بررسی شده برای پارامترهای سرعت اختلاط، زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه روغن و pH به ترتیب ۳۰۰۰ rpm، ۰/۲۵ POME، ۰/۵۵ g/L و pH معادل ۷ بدست آمد. درصد حذف برای تمام پارامترهای COD، TSS و رنگ بیش از ۹۵٪ محاسبه شد [22]. سانتو و همکاران از روش انعقاد و لخته‌سازی برای تصفیه پساب پالایشگاه نفت کشور پرتغال استفاده کردند. در این مطالعه بیش از ۸۰٪ COD، TOC<sup>۳</sup> و کدورت پساب به وسیله ترکیبی از مواد منعقدکننده و لخته‌ساز شامل PAX-18<sup>۴</sup> و NALCO 71408<sup>۵</sup> حذف شد [23]. در پژوهشی دیگر کوستا و همکاران پساب ایستگاه سوخت-گیری را با استفاده از روش الکتروشیمیایی پاکسازی کردند. در این مطالعه با استفاده از آند Ti/Pt و الکترولیت K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> در شرایط آزمایشگاهی زمان تماس ۴ ساعت و جریان الکتریکی ۳۰ mACm<sup>۲</sup> به ترتیب مقادیر ۵۵/۲ و ۶۱/۵٪ از DOC<sup>۶</sup> و COD پساب حذف شد [24]. در پژوهشی، براندو و همکاران در سال ۲۰۱۰ از ساقه نیشکر به عنوان جاذب برای حذف هیدروکربن‌های نفتی از جمله گازی و n-heptane استفاده کردند. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که پتانسیل این جاذب برای حذف گازی و n-heptane به ترتیب برابر با ۹۹٪ و ۹۰٪ است [25]. در پژوهش انجام شده به وسیله گوپتا و همکاران از گل قرمز برای حذف فنول و ترکیبات فنولی متعدد از قبیل 2-chlorophenol، 4-chlorophenol و 2,4-dichlorophenol از فاضلاب استفاده شد. نتایج نشان داد که 2,4-dichlorophenol و 4-chlorophenol بیش از ۹۷-۹۴٪ به وسیله گل قرمز جذب

1 Total Suspended Solids  
2 Palm Oil Mill Effluent  
3 Total Organic Carbon  
4 17% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
5 Polyacrylamide  
6 Dissolved Organic Carbon

دقت قابل قبول، در این پژوهش از اندازه‌گیری COD، برای سنجش میزان آلودگی نفتی در محلول استفاده شد. بنابراین مقدار COD نمونه‌ها قبل و بعد از انجام آزمایش با دستگاه‌های COD راکتور و COD فتومتر (به ترتیب Aqualytic AL-250 و Aqualytic AL-100) و با روش استاندارد ASTM به شماره 5220.D اندازه گرفته شد. برای اندازه‌گیری COD از معرف حاوی اکسید کننده قوی دی کرومات پتاسیم استفاده شد. بدین گونه که مقدار مشخصی از نمونه (۰/۲ میلی لیتر) به معرف مذکور اضافه شد. سپس برای تکمیل فرآیند به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه در راکتور قرار گرفت. پس از اتمام زمان مورد نظر و خنک شدن محلول، مقدار COD نمونه‌ها با استفاده از COD فتومتر قرائت شد. مقدار کاهش در پارامتر COD در فاز محلول و ظرفیت جذب جذب گِل قرمز در زمان تعادل محاسبه شد. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی-گراد) و با سه بار تکرار انجام پذیرفت. بیشینه خطا و تلورانس موجود در نتایج آزمایش‌ها ۰/۵٪ محاسبه شد. نمونه کنترل عوامل دیگر در کنار آزمایش بررسی تاثیر هر پارامتر، برای بررسی قطعیت در آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.

در مرحله بررسی تاثیر پارامتر pH، آزمایش در مقادیر مختلف pH شامل ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ و ۱۳ زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، دوز جذب ۵۰g/L و غلظت آلودگی ۰/۵٪ انجام شد. pH نمونه‌ها با استفاده از NaOH و HCl ۰/۱ مولار تنظیم و با دستگاه pH سنج مورد پایش و اندازه‌گیری قرار گرفت. بهترین pH بدست آمده از این مرحله برای حذف آلودگی، در مرحله بررسی تاثیر پارامتر زمان شامل زمان‌های ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه، دوز جذب ۵۰g/L و غلظت آلودگی ۰/۵٪ استفاده شد. تاثیر مقدار دوز جذب بر حذف COD محلول برای مقادیر ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ گرم بر لیتر در بهترین pH و زمان به دست آمده برای حذف آلودگی از مراحل قبلی و غلظت آلاینده ۰/۵٪ بررسی قرار شد. تاثیر پارامتر غلظت اولیه آلاینده بر فرآیند جذب هیدروکربن‌های محلول در آب و کاهش COD محلول در غلظت‌های معادل ۰/۱٪، ۰/۲٪، ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ و بهترین pH، زمان و دوز جذب بدست آمده از مراحل قبلی، آزمایش و ارزیابی شد.

ساختاری جاذب انجام شد و نتایج در جداول (۲ و ۳) آورده شده است.

جدول ۲. نتایج حاصل از آنالیز XRD روی گل قرمز

Iron Oxide	Calcite
Caolinite	ManganoCalcite
Montmorilonite	Iron Hydroxide

Table 2. Results of XRD analysis on red mud

جدول ۳. نتایج حاصل از آنالیز XRF روی گل قرمز (Sang Ab Nano

Pajohesh Co.)			
Main Oxides (%)			
SiO <sub>2</sub>	13	MnO	0.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.98	CaO	24.25
Na <sub>2</sub> O	4.2	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16
MgO	2.01	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.17
K <sub>2</sub> O	0.42	SO <sub>2</sub>	1.63
TiO <sub>2</sub>	7.17	LOI	9.55

Table 3. Results of XRF analysis on red mud (Sang Ab Nano Pajohesh Co.)

### ۳-۲- روند انجام آزمایش‌های جذب

به منظور شبیه‌سازی آب آلوده به مشتقات نفتی در آزمایشگاه، مقدار مشخصی گازوئیل به آب اضافه شد و با استفاده از لرزاننده به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۶۰۰rpm هم زده شد. سپس بخش نامحلول و محلول گازوئیل با استفاده از قیف جداکننده، تفکیک شد. در ادامه، برای بررسی فرآیند جذب، مقادیر مشخص گل قرمز به بخش محلول حاوی گازوئیل اضافه شد و در مدت زمان‌های تعیین شده با سرعت ۶۰۰ rpm مخلوط شد. پس از اتمام زمان آزمایش، به منظور جدا شدن قسمت محلول از جاذب، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. سپس محلول رویه جدا شده و از فیلتر (۰/۴۵ μm) به وسیله قیف بوختر تحت خلاء گذرانده شد. با توجه به اینکه، COD نشان دهنده مقدار اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون شیمیایی ترکیبات آلی است، پس می‌توان از آن به عنوان شاخصی برای تعیین عملکرد جاذب در حذف ترکیبات نفتی استفاده کرد. همچنین به دلیل ساده‌تر بودن نیاز به زمان کمتر برای رسیدن به نتایج، در دسترس بودن تجهیزات مورد نیاز، هزینه مالی نسبتاً پایین‌تر اندازه‌گیری COD محلول نسبت به سایر روش‌ها (اندازه‌گیری TOC و TPH) و

## ۴-۲- روش بررسی ایزوترم جذب

تعادلی و در زمان  $t$  (mg/g)  $\alpha$  نرخ جذب اولیه (g/(mg.min)) و  $\beta$  نرخ واجذب (g/mg) در مدل سینتیکی مرتبه صفر،  $K_1$  ثابت سرعت جذب در مدل سینتیکی شبه مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $K_2$  ثابت سرعت جذب در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (g/(mg.min)) است.

جدول ۵. معادلات مدل‌های سینتیکی جذب

Zero-Order Kinetic model	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
Pesudo First Order Kinetic model	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303}$
Pesudo Second Order Kinetic model	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t$

Table 5. Kinetic models equations

شکل ۱. تاثیر pH بر میزان جذب COD محلول ناشی از گازوئیل حل شده در آب توسط گل قرمز (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، دوز جاذب ۵۰ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۰.۵٪)

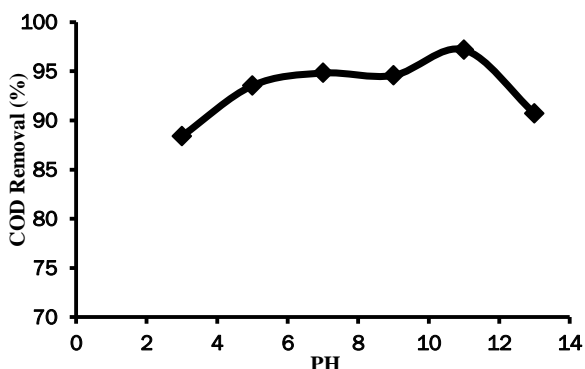


Fig. 1. The effect of pH on the adsorption of COD due to soluble part of gasoline in water onto red mud (contact time=120 min, adsorbent dose=50 g/l, pollutant concentration=5%)

## ۳-۱- تاثیر pH بر حذف COD

تاثیر پارامتر pH بر روند آزمایش در مقادیر مختلف pH بررسی، و با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار pH تا ۱۱، درصد حذف هیدروکربن‌های موجود در آب با شیب کمی افزایش می‌یابد و در محدوده کاملاً قلیایی (pH=۱۳) راندمان حذف کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل (۱) نشان داده شد با تغییر مقدار pH از ۳ تا ۱۱، راندمان حذف از ۸۸-۹۷٪ افزایش می‌یابد.

راندمان حذف کمتر در pHهای بسیار اسیدی (۳) و یا بسیار

محاسبه ایزوترم جذب که به دلیل سازوکار جذب آلاینده به سطح جاذب را مشخص می‌کند، اهمیت دارد. بنابراین نتایج حاصل از آزمایش حذف COD محلول به وسیله جاذب گل قرمز پودری خام در شرایط تعادل با ایزوترم‌های مختلف هماهنگ شده و در نتیجه هماهنگ‌ترین ایزوترم با داده‌های آزمایش بدست آمد. در این مطالعه ایزوترم‌های لانگمویر<sup>۱</sup>، فروندلیچ<sup>۲</sup> و D-R<sup>۳</sup> بررسی شد [14] و معادلات آن در جدول (۴) ارائه شد.

جدول ۴. معادلات مدل‌های ایزوترم

Langmuir Isotherm Model	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$ $R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$
Freundlich Isotherm Model	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$
D-R Isotherm Model	$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2$ $E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$

Table 4. Isotherm models equations

در این معادلات  $q_e$  ظرفیت جذب جاذب در شرایط تعادل (mg/g)،  $C_e$  غلظت تعادلی آلاینده (mg/L)،  $q_{max}$  ظرفیت جذب بیشینه جاذب (mg/g)،  $R_L$  ضریب جدایی،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T$  دمای مطلق بر حسب درجه کلوین،  $E$  انرژی متوسط جذب،  $b$  ثابت ایزوترم لانگمویر،  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ و  $K_{DR}$  ثابت ایزوترم D-R است.

## ۲-۵- روش بررسی سینتیک جذب

فرآیند جذب آلاینده از محیط آبی توسط جاذب به وسیله مدل‌های سینتیک قابل توصیف است. پارامترهای سینتیکی به منظور پیش‌بینی نرخ انجام واکنش و سپس استفاده از آن برای طراحی و مدلسازی فرآیندهای جذب مفید است. در این پژوهش مدل‌های سینتیک مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای ارزیابی فرآیند جذب بررسی شد و معادلات آن در جدول (۵) ارائه شد. در این معادلات  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب

1Langmuir  
2Freundlich  
3Dubinin and Radushkevich

تعادل می‌رسد. این امر می‌تواند به دلیل وا جذب در این مرحله زمانی باشد. روند سریع حذف در ابتدای آزمایش می‌تواند به دلیل وجود مکان‌های خالی برای جذب و مساحت سطح در دسترس بیشتر برای جذب باشد. کند شدن سرعت حذف در ادامه آزمایش نیز به دلیل اشغال و فرسودگی مکان‌های جذب است [28]. با توجه به دو برابر شدن زمان از ۱۵ دقیقه تا ۳۰ دقیقه، و در مقابل، مقدار ناچیز تغییرات راندمان حذف بین دو زمان مذکور (۰.۱٪)، بنابراین زمان ۱۵ دقیقه با راندمان حذف ۹۷٪ به عنوان مناسب‌ترین زمان تماس برای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

### ۳-۳- تاثیر دوز جذب بر حذف COD

تاثیر مقدار دوز جذب بر حذف COD محلول برای مقادیر مختلف دوز جذب بررسی شد. شکل (۳) نشان می‌دهد که با افزایش دوز جذب مقدار درصد حذف نیز افزایش می‌یابد. برای جذب گل قرمز پودری خام، با افزایش دوز جذب بیشتر از ۱۰ گرم برلیتر مقدار درصد حذف COD از محلول (۹۶٪) تغییر چشمگیری ندارد. بنابراین بهترین نتیجه بررسی تاثیر پارامتر دوز جذب گل قرمز پودری خام، معادل ۱۰ گرم بر لیتر انتخاب و در مرحله بعدی استفاده شد. با افزایش جرم جذب به دلیل افزایش مکان‌های جذب (مساحت سطح بیشتر برای جذب) که باعث افزایش تعداد گروه‌های عاملی فعال در جذب (افزایش تعداد مکان‌های جذب فعال) می‌شود [29]، میزان درصد جذب از محلول افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که افزایش میزان جذب تا حدی باعث افزایش میزان درصد جذب می‌شود و این تا زمانی است که آلاینده قابل حذف در محلول، به جذب جذب شده و پس از آن افزایش جذب نقشی در افزایش درصد حذف ندارد. در دوزهای بالای جذب به دلیل زیاد بودن جرم جذب، هیدروکربن‌های در دسترس برای جذب قادر به پوشاندن تمام مکان‌های فعال موجود در سطح جذب نیستند که این امر باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود. به عبارت دیگر کاهش ظرفیت جذب به دلیل تعداد هیدروکربن‌های ناکافی نسبت به تعداد مکان‌های در دسترس برای جذب است [28, 30].

قلیایی (۱۳) می‌تواند به دلیل جذب به ترتیب  $H^+$  و  $OH^-$  به گروه‌های عاملی فعال موجود در سطح جذب گل قرمز باشد که این پدیده امکان جذب هیدروکربن‌های موجود در محلول به سطح جذب را کاهش می‌دهد و در نتیجه باعث کاهش راندمان حذف می‌شود [27]. با توجه به اختلاف ناچیز در راندمان حذف بین  $pH=7$  (۹۵٪) و  $pH=11$  (۹۷٪) و همچنین نزدیکتر بودن  $pH=7$  به شرایط طبیعی محلول‌های آبی آلوده به مشتقات نفتی، مناسب‌ترین مقدار pH برای انجام مراحل بعدی آزمایش‌ها، pH معادل ۷ انتخاب شد.

شکل ۲. تاثیر مدت زمان تماس بر میزان جذب COD محلول ناشی از گازوئیل حل شده در آب توسط گل قرمز ( $pH=7$ ، دوز جذب ۵۰ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۵٪)

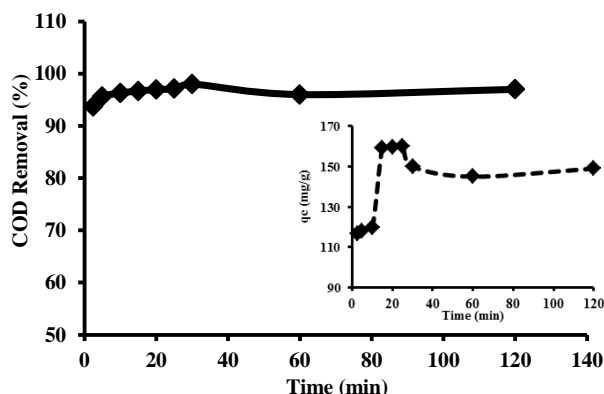


Fig. 2. The effect of contact time on the adsorption of COD due to soluble part of gasoline in water onto red mud ( $pH=7$ , adsorbent dose= 50 g/l, pollutant concentration= 5%)

### ۳-۲- تاثیر مدت زمان تماس بر حذف COD

در این مرحله از پژوهش اثر مدت زمان تماس آلاینده و جذب بر فرآیند کاهش COD آب آلوده به مشتق نفتی گازوئیل در زمان‌های مختلف مطالعه و بررسی شد. با توجه به شکل (۲) برای جذب گل قرمز پودری خام، افزایش زمان تماس از ۲/۵ تا ۳۰ دقیقه باعث افزایش ناچیز راندمان حذف به ترتیب از ۹۴٪ تا ۹۸٪ شده است. در بازه ناچیز تغییرات مذکور، روند حذف COD محلول در دقایق ابتدایی با شیب تند سیر صعودی پیدا کرده است. سپس با گذشت زمان (۳۰ دقیقه) میزان حذف به تدریج به بیشینه مقدار (۹۸٪) رسیده است. همچنین با توجه به نتایج، در زمان ۶۰ دقیقه در مقدار حذف، روند کاهشی مشاهده می‌شود که در ادامه دوباره افزایش یافته و به

دلیل اثر غلظت آلاینده بر فرآیند جذب برای مقادیر مختلف غلظت گازوئیل در آب بررسی شد. بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل (۴)، بین افزایش غلظت گازوئیل موجود در محلول با میزان درصد کاهش COD از محلول رابطه عکس وجود دارد. به گونه‌ای که میزان حذف COD از محلول با غلظت‌های گازوئیل اولیه معادل ۱٪، ۲٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۲۰٪ به ترتیب ۱۰۰٪، ۹۶٫۲٪، ۹۴٫۴٪، ۹۲٫۳٪ و ۷۱٫۶٪ است.

در غلظت‌های پایین هیدروکربن‌ها، نسبت مقدار هیدروکربن‌ها به سطح در دسترس برای جذب، کم است، بنابراین فرآیند جذب مستقل از غلظت اولیه هیدروکربن انجام می‌شود. در غلظت‌های اولیه بالاتر، مکان‌های در دسترس برای جذب نسبت به مقدار هیدروکربن‌های موجود کم است، در نتیجه درصد جذب هیدروکربن به غلظت اولیه آن در محلول بستگی پیدا می‌کند [31]. افزایش در ظرفیت جذب جاذب می‌تواند به دلیل افزایش گرادیان غلظت، و کاهش در درصد حذف نیز می‌تواند به دلیل تعداد مکان‌های جذب ناکافی باشد. نتایج به دست آمده از این مرحله با نتایج دیگر پژوهشگران هماهنگی نشان می‌دهد [29]. در مورد نسبت معکوس بین افزایش غلظت اولیه آلاینده و میزان درصد حذف COD محلول می‌توان علت را این‌گونه بیان کرد که هر چه غلظت هیدروکربن‌های نفتی در محلول بیشتر باشد تعداد هیدروکربن‌های مستعد جذب در محلول بیشتر است، همچنین مکان‌های جذب روی جاذب و تعداد هیدروکربن‌های جذب شونده روی سطح جاذب محدود است. در نتیجه هر چه غلظت اولیه هیدروکربن‌های نفتی افزایش یابد با توجه به محدود بودن محل‌های جذب، درصد حذف COD نیز کاهش می‌یابد.

شکل ۳. تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب COD محلول ناشی از گازوئیل حل شده در آب توسط گل قرمز (pH=7، زمان تماس ۱۵ دقیقه، غلظت گازوئیل ۵٪)

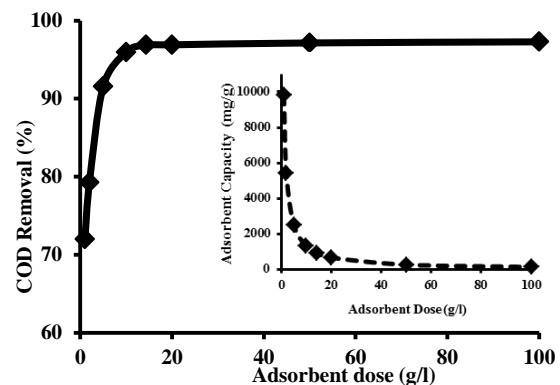


Fig. 3. The effect of adsorbent dose on the adsorption of COD due to soluble part of gasoline in water onto red mud (pH= 7, contact time= 15 min, pollutant concentration= 5%)

شکل ۴. تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر میزان حذف COD محلول ناشی از گازوئیل حل شده در آب توسط گل قرمز (pH=7، زمان تماس ۱۵ دقیقه، دوز جاذب ۱۰ گرم بر لیتر)

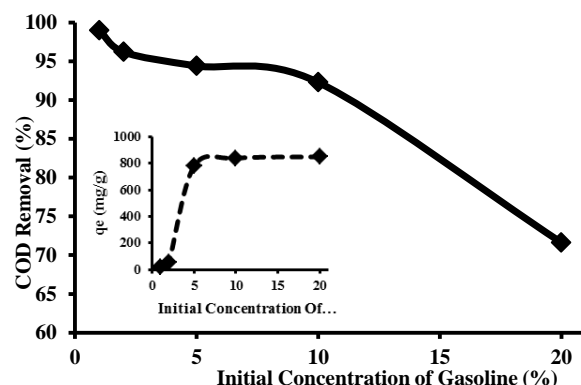


Fig. 4. The effect of initial concentration on the adsorption of COD due to soluble part of gasoline in water onto red mud (pH= 7, contact time= 15 min, adsorbent dose= 10 g/l)

۳-۴- تاثیر غلظت اولیه گازوئیل بر حذف COD جذب هیدروکربن‌های محلول در آب موجود در گازوئیل به شدت تحت تاثیر غلظت اولیه آن در محلول آبی است. به همین

جدول ۶. مواردی از جاذب‌های استفاده شده برای حذف هیدروکربن‌های نفتی از محلول‌های آبی

Adsorbent	Pollutant	Adsorbent Capacity	Ref.
Sawdust	Crude Oil	3.6 g/g	[1]
Thermally treated rice husks	Heavy Crude Petroleum	15 g/g	[15]
Bentonite	Oil-water emulsions	323 mg/g	[14]
Deposited Carbon	Oil-water emulsions	326 mg/g	[14]
Powdered Activated Carbon	Oil-water emulsions	276 mg/g	[14]
Montmorillonite	POME	1428.6 mg/g	[22]
Red mud (this study)	Gasoline	769.2 mg/g	

Table 6. Examples of adsorbents used to remove hydrocarbons from aqueous solutions

دارد و بیانگر این امر است که فرآیند جذب هیدروکربن‌ها روی این جاذب (شدت جذب) مناسب و قابل قبول بوده است. با توجه به اینکه عدد بدست آمده به عدد یک نزدیک‌تر است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ناهمگن بودن سطح جاذب تاثیری بر فرآیند جذب ندارد [32].

مقدار متوسط انرژی آزاد جذب (E) در ایزوترم D-R برای این جاذب معادل  $0/408$  کیلوژول بر مول بدست آمد. با توجه به این‌که مقدار بدست آمده کم‌تر از  $8$  کیلوژول بر مول است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند غالب در جذب گازوئیل توسط جاذب استفاده می‌شود در این پژوهش از نوع جذب فیزیکی است [33]. بدین معنی که هیدروکربن‌ها با استفاده از نیروهای ضعیف واندروالس و الکترواستاتیکی بین مولکولی به سطح جاذب، جذب شده‌اند. در واقع این نوع از فرآیند جذب برگشت‌پذیر است. بنابراین به‌طور کلی با توجه به نتایج حاصل از مطالعه مدل‌های ایزوترمی برای جاذب گل قرمز پودری خام مشخص شد که فرآیند جذب آلاینده به سطح جاذب، منطبق با ایزوترم لانگمویر و به صورت تک لایه و توسط نیروهای ضعیف بین مولکولی انجام می‌شود.

### ۳-۶- بررسی سینتیک جذب

مدل سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد و ثابت‌های محاسبه شده برای هر مدل سینتیکی در جدول (۸) ارائه شد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با ضریب تعیین بیش از  $0/99$  مناسب‌ترین مدل برای شبیه‌سازی فرآیند جذب هیدروکربن‌های محلول در آب موجود در گازوئیل توسط این جاذب است. به علاوه، ظرفیت جذب بیشینه تئوری برای جاذب گل قرمز پودری خام حاصل از سینتیک شبه مرتبه دوم ( $117/64$  mg/g) به مقدار ظرفیت جذب بیشینه آزمایشگاهی ( $159/32$  mg/g) نزدیک است.

به طور کلی از مقایسه عملکرد جاذب گل قرمز در حذف هیدروکربن‌های نفتی در این پژوهش با نتایج بدست آمده از پژوهش‌های پیشین در استفاده از جاذب‌های دیگر در حذف هیدروکربن‌های نفتی (جدول ۶)، می‌توان چنین نتیجه گرفت که گل قرمز (یک دور ریز جامد) به عنوان جاذب توانایی مناسب و بالایی در حذف آلودگی نفتی از محلول‌های آبی را دارد.

### ۳-۵- بررسی ایزوترم جذب

ثابت‌های محاسبه شده برای هر ایزوترم در جدول (۷) ارائه شد. با توجه به ضرایب همبستگی بدست آمده برای ایزوترم‌ها می‌توان گفت که فرآیند جذب در جاذب گل قرمز پودری، بیش‌ترین هماهنگی را با ایزوترم لانگمویر با ضریب تعیین  $0/98$  دارد و پس از آن به ترتیب با ایزوترم‌های فروندلیچ و D-R با ضرایب تعیین  $0/92$  و  $0/59$  هماهنگ است. بدین معنا که جذب در سطح گل قرمز به صورت تک لایه و بر روی سطح همگن جاذب و تعداد محدود مکان‌های فعال برای جذب، اتفاق می‌افتد. در این نوع از جذب، بین سطح جاذب و مولکول‌های جذب شده به آن فعل و انفعال انجام نگرفته و جابه‌جایی مولکول‌ها انجام نمی‌شود [31].

پارامتر  $R_1$  یا ضریب جدایی برای جاذب گل قرمز پودری خام در بازه  $0/07$  تا  $0/2$  بدست آمده است. با توجه به این‌که مقدار این پارامتر برای این جاذب بزرگتر از  $0$  و کوچکتر از  $1$  بدست آمده است [31]، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب هیدروکربن‌های موجود در بخش محلول گازوئیل با استفاده از این جاذب، مطلوب است.

ثابت شدت جذب (n) در محاسبه ایزوترم فروندلیچ در فرآیند جذب برای جاذب گل قرمز پودری خام  $1/725$  محاسبه شد. همانطور که مشاهده می‌شود این عدد در بازه بین  $1$  تا  $10$  قرار

جدول ۷. ثابت‌های مدل‌های ایزوترم محاسبه شده برای جاذب گل قرمز ( $pH=7$ ، زمان تماس  $15$  دقیقه و دوز جاذب  $10$  گرم بر لیتر)

Longmuir Isotherm			Freudlich Isotherm			D-R Isotherm			
$q_{max}$	b	$R^2$	$K_f$	n	$R^2$	$q_{max}$	$K_{DR}$	E	$R^2$
mg/g	L/mg		((mg/g)/(mg/L) <sup>n</sup> )			mg/g	mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup>	Kj/mol	
769.2	0.013	0.98	13.08	1.725	0.92	417.7	$3 \times 10^{-6}$	0.408	0.59

Table 7. Isotherm models constants calculated for red mud adsorbent ( $pH=7$ , contact time= 15 min, adsorbent dose= 10 g/l)



جدول ۸. ثابت‌های مدل‌های سینتیک محاسبه شده برای جاذب گل قرمز (pH=۷، دوز جاذب ۵۰ گرم بر لیتر و غلظت آلودگی ۰/۵٪)

Zero Order Kinetic			Pesudo-First Order Kinetic			Pesudo-Second Order Kinetic		
R <sup>2</sup>	$\beta$ g/mg	$\alpha$ g/(mg.min)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> mg/g	K <sub>1</sub> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> mg/g	K <sub>2</sub> g/(mg.min)
0.026	-0.345	-4.39* 10 <sup>-22</sup>	0.117	16.21	-0.0096	0.995	117.64	-0.0038

Table 8. Kinetic models constants calculated for red mud adsorbent (pH= 7, adsorbent dose= 50 g/l, pollutant concentration= 5%)

بیش از ۰/۹۹ از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. انرژی آزاد جذب فرآیند، کمتر از ۸ کیلوژول بر مول بدست آمد که این امر نشان دهنده غالب بودن سازوکار فیزیکی در جذب است. با توجه به نتایج حاصل از بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب و حذف COD از محلول آبی و ارزیابی عملکرد جاذب و صرفه اقتصادی، استفاده از این جاذب به منظور حذف هیدروکربن‌های محلول در آب موجود در گازوئیل توصیه می‌شود.

این اطلاعات برای طراحی ستون‌های جذب و محاسبه ظرفیت جذب جاذب در این ستون‌ها اهمیت پیدا می‌کند. بنابراین به طور کلی نتایج حاصل از مطالعات انجام شده به منظور تعیین نرخ فرآیند جذب هیدروکربن‌های محلول در آب موجود در گازوئیل به سطح جاذب گل قرمز پودری خام، هماهنگی بیش از ۰/۹۹ نتایج آزمایشگاهی با سینتیک شبه مرتبه دوم را نشان داد. بر این اساس، سرعت انجام فرآیند جذب با توان دوم غلظت آلاینده موجود در محلول نسبت مستقیم دارد.

## Referensec

## ۵- مراجع

- Banerjee S.S., Joshi M.V. & Jayaram, R.V. 2004 Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust. *Chemosphere*, **64**(6), 1026-1031.
- Mortensen J., Huang Y., Viola D., Belinda J., Rmbo X. & Tony S. 2005 Rice husks and oil pollution. Basic Studies in the Natural Sciences, RUC, Roskilde University.
- Cline V.P., Delfino J.J. & Rao C.P.S. 1991 Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixtures. *Environmental Science & Technology*, **25**(5), 914-920.
- The Environment Law Number 4, Promulgating the Environment Law and its Executive Regulation Egypt, (1994).
- Cumming W.I., Holdich G.R. & Smith I.M. 1999 The rejection of oil using an asymmetric metal microfilter to separate an oil in water dispersion. *Water Research*. **33**(17), 3587-3594.
- Brain R.E. 1997 Treatment of oily wastes using High-Shear Rotary ultrafiltration. *Journal of Environmental Engineering*. **123**(12), 1234-1242.
- Scholz W. & Fuchs W. 2000 Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor. *Water Research*, **34**(14), 3621-3629.
- Campos J.C., Borges R.M.H., Filha A.M. & Oliveria N.R. 2002 Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological process. *Water Research*, **36**(1), 95-104.
- Sharmani A.A., James A. & Xiao H. 2002 Destabilization of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Research*, **36**(6), 1503-1512.
- Ho C.C. & Chan C.Y. 1986 The application of lead

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش امکان‌سنجی استفاده از گل قرمز پودری خام برای حذف COD ناشی از گازوئیل از محیط آبی بررسی شد. مواردی از قبیل کوتاه بودن زمان جذب، محدوده مناسب برای pH، ظرفیت جذب قابل قبول، کم هزینه بودن جاذب و دسترس پذیری آسان، از جمله مزایای استفاده از جاذب گل قرمز پودری خام برای حذف COD ناشی از انحلال گازوئیل در آب است. به دلیل حجم بالای تولید این ماده دورریز در کارخانه‌های فراوری سنگ معدن آلومینیوم که در ایران هم موجود است، استفاده از این ماده به عنوان جاذب برای حذف آلاینده از محیط‌های آبی از توجیه اقتصادی مناسبی برخوردار است. از آنجایی که استفاده از نتایج این پژوهش می‌تواند کمک زیادی برای مدیریت پسماند و حذف آلودگی‌های نفتی از آب با هزینه بسیار کم نماید، این پژوهش حائز اهمیت است. مقدار ۱۰۰٪ از COD ناشی از گازوئیل با غلظت ۱٪ آلودگی در آب، در شرایط بررسی شده شامل pH معادل ۷، زمان تماس ۱۵ دقیقه و دوز جاذب ۱۰ گرم بر لیتر حذف شد. برای جاذب گل قرمز در حذف COD از محلول حاوی گازوئیل، ایزوترم لانگمویر با ضریب تعیین ۰/۹۸ بیش‌ترین هماهنگی را با داده‌های حاصل از آزمایش داشته است. همچنین رفتار این جاذب با ضریب تعیین

- 23- Carlos E.S., Vítor J.P.V., Cidália M.S.B., Amit B., Eva K. & Rui A.R. B. 2012 Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal*, 183, 117-123.
- 24- Patrícia R.F.d.C., Djalma R.d.S., Carlos A.M. & Sergi G. 2016 Fuel station effluent treatment by electrochemical technology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 763, 97-103.
- 25- Brandao P. C., Souza T. C., Ferreira C. A., Hori C. E., Romanielo L. L. 2010 Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solutions using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Material*, 175, 1106-1112.
- 26- Gupta V. K., Ali I. & Saini V. K. 2004 Removal of Chlorophenols from wastewater using red mud: An aluminum industry waste. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 4012-4018.
- 27- Sayyahzadeh A. H., Ganjidust H. & Ayati B. 2016 Removal of petroleum hydrocarbons from petroleum refinery effluent using natural adsorbents, kinetic and isotherm. *Sharif Civil Engineering*, 2-31(2/3), 41-48.
- 28- Mostaedi t.M., Asadollahzadeh M., Hemmati A. 2013 Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 295-302.
- 29- Yang Ch., Wang J., Lei M., xie G., Zeng G. & Luo Sh. 2010 Biosorption of Zinc (II) from aqueous solution by dried activated sludge. *Journal of Environmental Science*, 22(5), 675-680.
- 30- Shafique U., Jiaz A., Salman M., Zaman W.U., Jamil N., Rehman R. & Javaid A. 2012 Removal of Arsenic from water using pine leaves. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2), 256-263.
- 31- Chakravarty P., Sarma N.S. 2010 Biosorption of Cadmium (II) from aqueous solution using heartwood powder of Areca catechu. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 949-955.
- 32- Jimenez M.M.D., Gonzalez M.P.E. & Cid A.A.P. 2005 Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254(1-3), 107-114.
- 33- Ding Y., Jing D., Gong H., & Zhou L. & Yang X. 2012 Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technology*, 114, (2012), pp.20-25.
- dioxide-coated titanium anode in the electroflotation of palm oil mill effluent. *Water Research*, 20(12), 1523-1527.
- 11- Suni S., Kosunen A.L., Hautala M., Pasila A. & Romantschuk M. 2004 Use of a by-product of peat excavation, cotton grassfibre, as a sorbent for oil-spills. *Marine Pollution Bulletin*, 49(11-12), 916-921.
- 12- Bayat A., Aghamiri S.F. & Moheb A. 2008 Oil sorption by synthesized graphite (EG). *Journal of Chemical Engineering*, 5(1), 51-64.
- 13- Adebajo M.O., Frost R.L., Klopogge J.T., Carmody O. & Kokot S. 2003 Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous Material*, 10(3), 159-170.
- 14- Okiel K., El-Sayed M. & El-Kady M. 2011 Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2), 9-15.
- 15- Kenes K., Yerdos O., Zulkhair M. & Yerlan D. 2012 Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(22), 2964-2969.
- 16- Mukherjee S., Kumar S. & Misra A.K. 2006 Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chemical Engineering Journal*, 129(1-3), 133-142.
- 17- Nadaroglu H., Kalkan E. & Demir N. 2010 Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, 251(1-3), 90-95.
- 18- Pradhan J., Das J., Das S., Thakur R.S. 1998 Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204(1), 169-172.
- 19- Wang S., Ang H.M. & Tadé M.O. 2008 Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, 72(11), 1621-1635.
- 20- National Bureau of Statistics of China, National Economic and Social Development Statistical Bulletin PR China in 2010.
- 21- Wang Sh. & Tade M. O. H. M. A. 2008 Novel application of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, 72, 1621-1635.
- 22- Muhammad S., Hassimi A.H., Mohd T.M.N. & Abdul Wahab M. 2016 Removal of COD, TSS and colour from palm oil mill effluent (POME) using montmorillonite. *Desalination and Water Treatment*, 57(23), 10490-10497.

# COD reduction from aqueous solutions contaminated with petroleum derivatives using red mud as adsorbent

H. Ghasemia gorji<sup>1</sup>, B. Dahrazma<sup>2\*</sup>

1- MSc Student of Civil Eng. Dep., Faculty of Civil Eng., Shahrood University of Technology.

2- Associate Prof., Civil Eng. Dep., Faculty of Civil Eng., Shahrood University of Technology.

\*behnaz\_dahrazma@shahroodut.ac.ir

## Abstract:

Contamination of water resources with petroleum products is an environmental problem in the recent decades. There are many different methods for remediation of aquatic environments. Adsorption is considered one of the most effective water remediation techniques. The availability and cost of adsorbent is very important factor in the adsorption process. In recent years, a wide range of materials were used as adsorbent for remediation of contaminated water. This study was performed to investigate the use of raw red mud as an adsorbent to remove COD from the soluble fraction of gasoline in aqueous solutions. The effects of different parameters including pH, contact time, adsorbent dose and initial concentration of gasoline on the removal process were investigated. It should be noted that all tests were repeated three times. The results showed that increasing pH, from 3 up to 11, increases the efficiency of COD reduction by the sorbent. According to the results, pH of 7 was selected as the optimal pH. The efficiency of COD reduction in contact times of 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 and 120 minutes were studied. The COD reduction by raw red mud occurred quickly at the first step, then proceeds at a slower rate until equilibrium achieved within 15 minutes. Therefore, 15 minutes was considered as the optimum contact time. The effect of adsorbent dosage on the removal of COD of the solution for the values of 1, 2, 5, 10, 15, 20, 50 and 100 g/L was studied. The results showed that with the increasing of adsorbent dosage, the removal rate was increased. Based on the results, the optimal dosage of 10 g/L of raw red mud adsorbent was selected. The COD removal experiments were performed for the initial concentrations of 1%, 2%, 5%, 10% and 20% of gasoline. Removal of COD at low concentrations (1%) was close to 100%. Increasing the initial concentration of pollutant in the aqueous solution decreased the removal rate. Maximum removal of COD (%100) was occurred at the optimum conditions of pH=7, contact time= 15 min, adsorbent dose= 10 g/L, and initial concentration of pollutant= %1. In order to determine the mechanism of adsorption of pollutants to the surface of raw red mud adsorbent, Langmuir, Freundlich and D-R isotherm models were evaluated. Results of the isotherm studies showed a high consistency ( $R^2= 0.98$ ) with Langmuir isotherm model. It means that adsorption of gasoline on the surface of raw red mud is occurred as single layer, on the homogeneous surface of adsorbent and limited number of adsorbent active sites. Zero order, Pseudo first order and Pseudo second order kinetic models were investigated to determine the rate of the gasoline adsorption on the adsorbent surface. The kinetics of adsorption process was followed a pseudo-second-order model with a correlation coefficient of 0.99. Parameters such as short contact time, appropriate range for pH, acceptable absorption capacity, low cost and easy accessibility of the adsorbent were the advantages of using red mud as an adsorbent to remove COD from soluble fraction of gasoline.

**Keywords:** Adsorption, Gasoline, Red mud, Aqueous Solution.