

حذف رنگ از محلول آبی با خاکاره و رس بنتونیت

ذبیح‌الله کافی^۱، حسین گنجی‌دوست^{۲*}، بیتا آیتی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استاد دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

h-ganji@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۰۷/۰۷

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۳/۱۷

چکیده- حذف رنگ از پساب‌های صنعتی، به‌خصوص کارخانجات نساجی و رنگرزی همواره از اقدامات مهم برای کنترل آلودگی‌های آنها است. وجود مقدار ناچیز رنگ در آب، شفافیت و غلظت اکسیژن محلول در آب را کاهش داده و در نتیجه حیات آبی محیط‌های پذیرنده را تهدید می‌کند. هدف این پژوهش ایجاد شرایط آزمایشگاهی برای حذف رنگ نساجی Astrazon Blue (F2RL) از محلول آبی به‌وسیله جذب آن با خاکاره و رس بنتونیت بوده است. جذب رنگ به داخل جاذب به ماهیت رنگ، pH، غلظت رنگ و زمان تماس وابسته است. بیشینه‌ی راندمان حذف رنگ از محلول‌های حاوی غلظت‌های اولیه رنگ ۵۰، ۲۵ و ۱۰۰ mg/L برای خاکاره به ترتیب ۹۶/۷۵، ۹۱/۱۱ و ۷۹/۲۶ درصد و برای رس بنتونیت به ترتیب ۹۷/۳۲، ۹۶/۷۸ و ۹۴/۶۹ درصد به‌دست آمد. ایزوترم‌های تعادل به‌وسیله معادلات لانگمایر و فرنل‌لیچ آنالیز شد. آنالیز نتایج آزمایشگاهی نشان داد که جذب رنگ خاکاره و رس بنتونیت با ایزوترم لانگمایر تطابق مطلوبی دارد. نتایج این پژوهش نشان داد که خاکاره و رس بنتونیت جاذب مناسبی برای حذف مواد رنگی نساجی از پساب‌های حاوی آن است.

کلیدواژگان: رنگ‌زدایی، خاکاره، رس، لانگمایر، فرنل‌لیچ.

۱- مقدمه

تثبیت نشده است. حضور مقدار ناچیز رنگ در آب به راحتی قابل مشاهده است و شفافیت و غلظت اکسیژن محلول در آب را کاهش می‌دهد که حیات آبی محیط‌های پذیرنده را تهدید می‌کند [۱، ۲].

امروزه حدود ۲۶۰۰۰ نوع رنگ در سراسر دنیا تولید می‌شود و با توجه به تنوع و آثار سوء ناشی از آنها، مقررات زیست‌محیطی در بسیاری از کشورها رنگ‌زدایی از پساب‌های رنگی را قبل از تخلیه به محیط اجباری کرده‌اند

صنعت نساجی یکی از بزرگ‌ترین صنایع مصرف‌کننده آب در جهان، فاضلاب حاوی آلودگی‌های گوناگون مانند مواد آلی، رنگ‌ها و مواد مغذی را به محیط تخلیه می‌کند. این آلودگی‌ها در مراحل مختلف تولید مانند شست‌وشو، آهارزنی، آهارزدایی، سفیدگری، رنگرزی، چاپ و عملیات تکمیلی به وجود می‌آیند. مهم‌ترین مشکل در ارتباط با تصفیه فاضلاب نساجی، حذف رنگ باقیمانده از رنگ‌های

[۳]. از میان بیش از یک میلیون تن رنگ تولیدی، سالیانه ۲۸۰۰۰۰ تن مواد رنگی در سراسر جهان بطور مستقیم به فاضلاب وارد می‌شود [۴، ۵].

در کشور، بنا بر آمار به‌طور میانگین هر سال حدود ۷۰۰۰ تن انواع مواد رنگی آلی (بجز پیگمان‌ها) وارد می‌شود. بر اساس مطالعات انجام شده ۱۰ تا ۳۰ درصد رنگ استفاده شده در صنعت نساجی وارد پساب می‌شود که با فرض میانگین ۱۰ درصد، تخلیه سالانه ۷۰۰ تن مواد رنگ‌زای آلی از کلاس‌های مختلف با پایداری بالای شیمیایی و تجزیه بیولوژیکی پایین، خطر جدی برای منابع آب محسوب می‌شود. برای کاهش این خطر یک سلسله از روش‌های حذف و کنترل بررسی شده است؛ مانند فرایند انعقاد شیمیایی، جذب سطحی، الکتروشیمیایی، اسمز معکوس و اکسیداسیون فتوشیمیایی [۶، ۷]. هر یک از این روش‌ها بدی‌ها و خوبی‌هایی دارند؛ برای نمونه در روش انعقاد و لخته‌سازی با منعقدکننده‌ها مقادیر حجیم لجن تولید می‌شود. در جذب سطحی با استفاده از کربن فعال، باوجود بازده خوب، هزینه‌ی آن بالا است. در اسمز معکوس به فشار بالا نیاز است که مصرف انرژی را افزایش می‌دهد. در اکسیداسیون فتوشیمیایی رنگ‌ها با اشعه UV در حضور عوامل اکساینده مانند کاتالیزورها و پراکسید، علاوه بر این‌که از نظر اقتصادی قابل توسعه نیست، محصولات ثانویه نیز تولید می‌کند [۸، ۹].

برخی از تحقیقات انجام‌شده اخیر به قرار زیر است:

Zohra و همکاران به بررسی جذب رنگ مستقیم قرمز ۲ با بنتونیت اصلاح‌شده با سستیل‌تری‌متیل‌آمونیم بُرمید پرداختند. طبق نتایج به‌دست‌آمده، بیشترین جذب رنگ در pH حدود ۴ و دمای ۲۰ درجه سلسیوس، غلظت ۱ g/L جاذب و pH=۶/۳ اتفاق افتاد با افزایش غلظت رنگ از ۴۵ mg/L به ۱۲۰ mg/L ظرفیت جذب تعادلی از ۴۱/۸۴۳ به ۴۱/۸۴۳ mg/g

۷۴/۲۷۵ افزایش یافت [۳].

Hameed و همکاران، حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول آبی آن با استفاده از کربن فعال تهیه‌شده از خاکاره چوب خیزران را بررسی کردند. در غلظت ۱ g/L جاذب با افزایش غلظت رنگ از ۱۰۰ به ۵۰۰ mg/L میزان جذب رنگ از ۹۶ به ۲۹۴ mg/g افزایش یافت [۸].

Hamdaoui خاکاره چوب سدر و خرده آجر را به عنوان دو جاذب ارزان‌قیمت در حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول آبی با غلظت ۴۰ mg/L، مطالعه کرد که به ترتیب ظرفیت جذب بیشینه ۱۴۲/۳۶ و ۹۶/۶۱ mg/g در pH بهینه ۷ به‌دست آمد [۹].

Kargi و Ozmihi حذف رنگ از طریق جذب با پودر لجن را مطالعه کردند. در این پژوهش نرخ و مقدار حذف چهار نوع رنگ مختلف در غلظت‌های بین ۱ تا ۶ g/L پودر لجن، تعیین و حذفی بیش از ۸۰ درصد حاصل شد [۱۰].

Mittal و همکاران با مطالعه روی پسمانده روغن سویا به عنوان جاذب در حذف رنگ‌های اریتروزین حاوی ترکیبات بسیار خطرناک، در pHهای کمتر از ۲/۵ به حذف بالای ۸۰ درصد دست یافتند [۱۱].

Sirianuntapiboon و همکارش؛ با مطالعه بر روی حذف مقادیر بالایی از رنگ‌های دیسپرس از پساب نساجی با استفاده از سیستم GAC-SBR^۱ حذف ۹۳ درصد را گزارش کردند [۱۲].

Dincer و همکاران، حذف دو رنگ آبی ۴۹ و نارنجی ۱۳ با استفاده از ضایعات خاکستر زغال را به ترتیب ۱۳/۵۱ و ۴/۵۴ میلی گرم بر هر گرم جاذب اعلام کردند [۱۳].

اگرچه اغلب روش‌های مذکور نتایج قابل قبولی داشته‌اند ولی هیچکدام کاملاً در حذف رنگ از پساب موفق نبوده است. در این میان جذب سطحی یکی از تکنیک‌های امیدبخش است

1- Granular Activated Carbon- Sequencing Batch Reactor

محلول رنگی داخل ارلن ۱۰۰mL به وسیله لرزاننده با سرعت ۱۵۰rpm انجام شد. غلظت رنگ نهایی در نمونه‌ها بعد از سانتریفیوژ به وسیله دستگاه مدل Hettich-EBA20 با سرعت ۳۰۰۰rpm، ۱۵ دقیقه با اندازه‌گیری میزان جذب محلول شناور در طول موج جذب بیشینه بر اساس قانون بیر - لامبرت^۱ تعیین شد. برای تعیین میزان جذب در طول موج جذب بیشینه از دستگاه اسپکتروفوتومتر Hach/DR4000 UV-Vis استفاده شد. محلول Blank استفاده شده در تعیین غلظت رنگ نهایی برای همی آزمایش‌ها در شرایط مشابه تهیه شد.

جدول (۱) مشخصات رنگ استفاده شده در پژوهش

Astrazon Blue (F2RL)	نام تجاری
Dystar	سازنده
Basic blue 147	شاخص رنگ
۵۷۴	طول موج بیشینه (nm)

۲-۲-۲ روش انجام آزمایش

در همی آزمایش‌ها برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ مولار اسیدکلریدریک و هیدروکسیدسدیم ساخت شرکت Merck استفاده شد.

برای بررسی اثر pH، ۰/۲ گرم از ماده جذب به ۱۰۰mL محلول رنگی با غلظت اولیه ۱۰۰mg/L که pH آن‌ها در محدوده ۲ تا ۹ تنظیم شده اضافه و مخلوط ۳۰۰ دقیقه با لرزاننده سرعت ۱۵۰ rpm در دمای آزمایشگاه (۲۳±۲) درجه سلسیوس) هم زده و برای تعیین غلظت رنگ آنالیز شد. از pH بهینه برای انجام سایر آزمایش‌ها استفاده شد.

برای بررسی اثر زمان تماس و غلظت رنگ بر میزان حذف، ۰/۲ گرم از ماده جذب به ۱۰۰mL محلول رنگی با غلظت‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ mg/L افزوده و مخلوط مورد نظر به مدت ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه با

که توانایی حذف رنگ را دارد و با توجه به جاذب‌های ارزان‌قیمت از نظر اقتصادی امکان‌پذیر است [۶، ۷].

هدف از این پژوهش، ارزیابی قابلیت حذف رنگ کاتیونی Strazon Blue (F2RL) از پساب به وسیله دو جاذب ارزان قیمت خاکاره و رس بنتونیت و تعیین pH، غلظت، زمان تماس و زمان تعادل و نیز امکان کاربرد ایزوترم‌های جذب سطحی شناخته شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد استفاده شده در پژوهش

خاکاره: خاکاره استفاده شده به عنوان جاذب از یکی از کارگاه‌های چوب‌بری شهر یزد تهیه و از الک‌های استاندارد عبور داده شد (۵۰٪ وزنی دانه‌ها در محدوده ۰/۶ تا ۱/۱۹mm قرار داشتند و ۵۰٪ دانه‌ها کوچک‌تر از ۰/۶ mm است). در ادامه خاکاره دانه‌بندی شده چندین مرتبه با آب گرم (۶۴°C) شسته شد تا گرد و خاک ناخالصی‌های سطحی برطرف شود. آنگاه ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۴°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک و برای استفاده در آزمایش‌ها در ظرف دربسته نگهداری شد.

رس بنتونیت: رس بنتونیت استفاده شده از یکی از معادن اطراف شهرستان اردکان از توابع استان یزد تهیه و پس از عبور دادن از الک شماره ۲۰۰، ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۴°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک و برای استفاده در آزمایش‌ها در ظرف دربسته نگهداری شد.

رنگ: در این پژوهش از رنگ Astrazon Blue (F2RL) ساخت شرکت Dyestar آلمان که در گروه رنگ‌های کاتیونی قرار می‌گیرد، برای تهیه محلول رنگی با آب یک بار تقطیر استفاده شد. مشخصات رنگ استفاده شده در جدول ۱ ارائه شده است.

تمام آزمایش‌ها با تکان دادن جاذب در ۱۰۰mL از

1- Beer-Lambert Law

۲-۳-۱ ایزوترم‌های تعادل

ایزوترم جذب لانگمایر^۲ در سال ۱۹۱۸ ارائه شد که بیشتر برای جذب‌های تک‌لایه معتبر است. در این نوع ایزوترم، یک لایه از مولکول‌های ماده حل‌شده جذب جاذب و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر فرض می‌شوند. صورت خطی رابطه به‌صورت زیر بیان می‌شود [۱۵، ۱۶]:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_m K_L}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{Q_m} \quad (4)$$

که در آن:

q_e : مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g)؛

C_e : غلظت ماده‌ی جذب شونده در فاز مایع پس از رسیدن به؛ حالت تعادل (mg/L)

Q_m : بیشینه ظرفیت جذب و

K_L : ثابت ایزوترم لانگمایر که برای هر سیستم خاص، در دمای مشخص تعیین می‌شود.

در مدل فرنللیچ^۳ فرض می‌شود مناطق موجود روی سطح جسم جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند. شکل خطی این رابطه تجربی به‌صورت زیر تعریف می‌شود [۱۷]:

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_L + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log} C_e \quad (5)$$

q_e و C_e مانند قبل و n و K_L ثابت‌های تجربی است که برای هر سیستم خاص در دمای مشخص تعیین می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-۱ اثر pH

با توجه به نتایج حاصل (نمودار ۱)، در غلظت ۱۰۰ mg/L

لرزاننده با سرعت ۱۵۰ rpm در دمای آزمایشگاه هم زده و برای تعیین غلظت رنگ آنالیز شد.

برای بررسی اثر غلظت جاذب و مطالعه ایزوترم‌های جذب، مقادیر ۰/۱ تا ۰/۷ گرم از جاذب به حجم ۱۰۰ mL از محلول رنگی با غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ mg/L افزوده و مخلوط تا رسیدن به زمان تعادل با لرزاننده با سرعت ۱۵۰ rpm در دمای آزمایشگاه هم زده و در پایان برای تعیین غلظت رنگ آنالیز شد.

همه‌ی آزمایش‌ها سه مرتبه تکرار شدند و مقدار گزارش شده، میانگین اندازه‌گیری‌ها با انحراف معیار نسبی^۱ (رابطه ۱) کمتر از ۵ درصد بود.

$$RSD = SD \times \frac{100\%}{\bar{X}} \quad (1)$$

که در آن:

SD: انحراف معیار داده‌ها و

$\bar{X}$: میانگین اندازه‌گیری‌ها

برای محاسبه درصد راندمان جذب و میزان جذب به ترتیب از روابط ۲ و ۳ استفاده شده است [۱۴].

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (3)$$

q : میزان جذب ماده حل‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g)؛

C_i : غلظت اولیه ماده حل‌شونده (mg/L)؛

C_f : غلظت باقی‌مانده ماده حل‌شونده (mg/L)

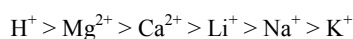
m : مقدار جاذب (g)

V : حجم محلول در تماس (L).

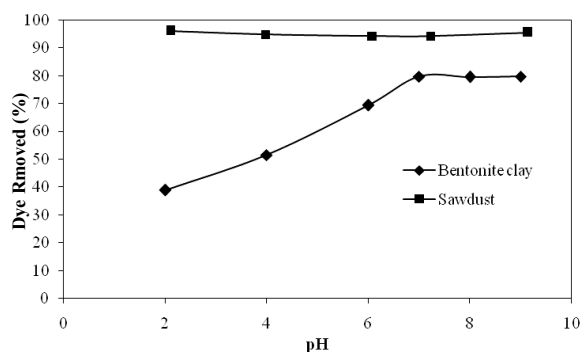
2- Langmuir
3- Freundlich

1- Relative Standard Deviation

با منیزیم دوظرفیتی انجام شود. این جایگزینی کاتیون‌ها در شبکه‌ی کانی رسی در مواقعی که ظرفیت‌های کاتیون تعویض‌کننده و تعویض‌شونده با یکدیگر برابر نباشند، باعث ایجاد بار منفی در شبکه شده که بوسیله‌ی جذب کاتیون‌های مختلف ارضا می‌شود. در زیر معمول‌ترین کاتیون‌ها، برحسب تمایلی که رس نسبت به جذب آن‌ها دارد، مرتب شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به طور کلی کانی‌های رسی، H^+ را به کاتیون‌های دیگر ترجیح می‌دهند [۱۸].



پس، به دلیل بار منفی ایجادشده در شبکه کانی، رس بتونیت حذف مناسبی از رنگ از خود نشان داده است، به طوری که حذف در pH اولیه حدود ۲ به ۹۶/۰۳ درصد و برای سایر مقادیر pH، بالای ۹۴ درصد به‌دست آمد.



نمودار (۱) رابطه pH و درصد رنگ حذف شده

۳-۲- اثر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ

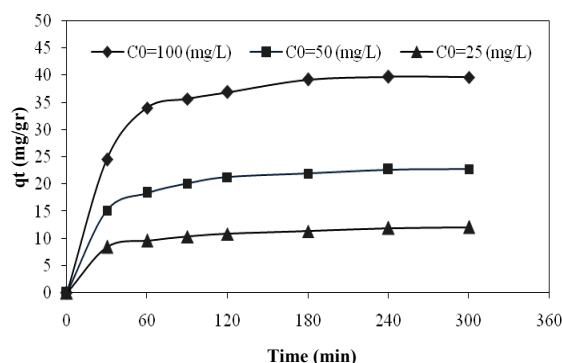
زمان تماس یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در میزان جذب است. بر اساس مطالعات انجام‌شده، عملیات جذب در دو مرحله انجام می‌شود؛ مرحله اول که مرحله سریع جذب روی سطح جاذب و مرحله دوم، مرحله آهسته انتقال جرم داخلی است. در حالت اول به سبب این که بیشتر سایت‌های جاذب خالی است، جذب به سرعت روی جاذب انجام می‌شود و با گذشت زمان و

ماده جذب شونده، میزان حذف رنگ با استفاده از خاک‌اره در pH حدود ۷، $39/73 \text{ mg/g}$ ($79/46 \text{ درصد}$) و با استفاده از رس بتونیت در pH حدود ۲، $48/02 \text{ mg/g}$ ($96/03 \text{ درصد}$) بدست آمد. با توجه به نتایج، مقدار بهینه pH برای رس بتونیت و خاک‌اره به ترتیب در حدود ۳ و ۷ تعیین شد.

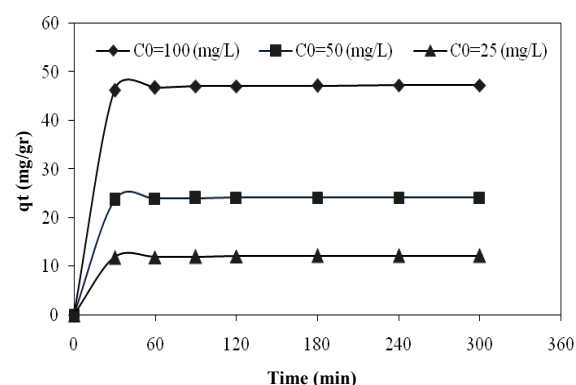
با توجه به این که یون‌های H^+ قابلیت جذب شدن درخور توجهی دارند، pH محیط روی سرعت فرایند و نیز میزان جذب، بسیار مؤثر است و برای هر سیستم خاص باید با انجام آزمایش، بهترین شرایط از نظر pH تعیین شود. به دلیل وجود یون هیدروژن در محلول، رقابت شدیدی میان این یون و کاتیون رنگی برای جذب روی سطح جاذب که دارای بار منفی است، وجود دارد و با افزایش pH و کاهش غلظت یون هیدروژن، فرصت و شرایط برای جذب شدن بیشتر کاتیون رنگی بر روی سطح جاذب، فراهم می‌شود و از این رو جذب کاتیون رنگی توسط جاذب نسبت به زمانی که در محدوده pH پایین‌تر فعالیت می‌کند، بیشتر خواهد بود. به نظر می‌رسد دلیل کاهش حذف رنگ به‌وسیله‌ی خاک‌اره با کاهش مقدار pH، همین مسئله باشد که با افزایش غلظت H^+ در محیط، بخشی از فضاهای در دسترس روی جاذب در رقابت با کاتیون‌های رنگی، با این یون اشغال می‌شود.

رس بتونیت بطور عمده شامل کانی مونت‌موریلونیت است که ساختمان سه‌لایه شامل دو لایه چهاروجهی سیلیس و یک لایه هشت‌وجهی آلومین دارد. در چنین ساختاری این امکان وجود دارد که کاتیون‌ها در شبکه‌ی کانی رسی جانشین یک‌دیگر شوند. برای مثال آهن سه‌ظرفیتی در بسیاری موارد جانشین آلومینیوم شده و یا کلسیم جای منیزیم و آهن دوظرفیتی را در شبکه پر می‌کند.

در حالات دیگر ممکن است جایگزینی سیلیس چهارظرفیتی با آلومینیوم سه‌ظرفیتی و یا آلومینیوم سه‌ظرفیتی



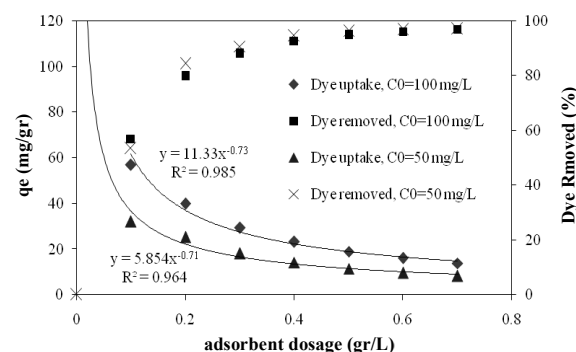
نمودار (۴) اثر غلظت اولیه رنگ بر ظرفیت جذب (خاکاره)



نمودار (۵) اثر غلظت اولیه رنگ بر ظرفیت جذب (بنتونیت)

۳-۳- اثر دوز جاذب بر میزان حذف

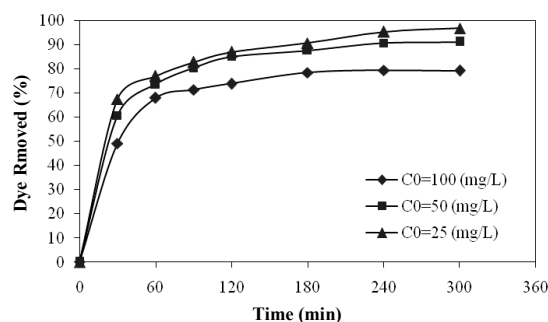
نمودارهای ۶ و ۷ نتایج آزمایش‌های مطالعه اثر دوز جاذب را نشان می‌دهد. چنان‌که مشاهده می‌شود برای هر دو جاذب با افزایش دوز جاذب در غلظت اولیه ثابت رنگ، میزان جذب افزایش یافته است.



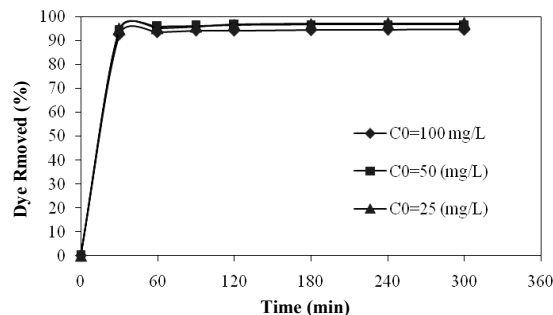
نمودار (۶) اثر دوز جاذب بر میزان حذف رنگ (خاکاره)

پیش‌شدن تدریجی سایت‌ها، نفوذ کاتیون رنگی از بین کاتیون‌های جذب‌شده و اتصال به سایت‌های خالی باعث کندتر شدن فرایند جذب می‌شود.

بر اساس نتایج آزمایشگاهی (نمودارهای ۲ تا ۵) زمان تعادل برای دو جاذب خاکاره و رس بنتونیت به ترتیب ۲۴۰ و ۱۲۰ دقیقه تعیین شد. بیشترین میزان حذف رنگ با استفاده از خاکاره ۹۶/۷۵ درصد بود که در غلظت اولیه ۲۵ mg/L به دست آمد. همچنین مشاهده شد که با افزایش غلظت رنگ، راندمان حذف کاهش می‌یابد به طوری‌که در غلظت اولیه ۵۰ mg/L میزان حذف به ۹۱/۱۱ درصد و در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L به ۷۹/۲۶ درصد رسید. این مطلب برای جاذب دیگر یعنی رس بنتونیت نیز صادق بود؛ به طوری‌که میزان حذف رنگ با استفاده از آن در غلظت‌های اولیه ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ mg بر لیتر به ترتیب برابر ۹۷/۳۲، ۹۶/۷۸ و ۹۴/۶۹ درصد به دست آمد.



نمودار (۷) اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان حذف (خاکاره)



نمودار (۸) اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان حذف (بنتونیت)

۰/۹۸۵ نشان می‌دهند:

$$q_e = 5.854m_s^{-0.71} \quad (6)$$

$$q_e = 11.33m_s^{-0.73} \quad (7)$$

یک چنین ارتباطی برای جاذب رس بتونیت نیز قابل محاسبه می‌باشد. ارتباط ریاضی برقرار بین ظرفیت جذب تعادلی، q_e ، و دوز جاذب رس بتونیت، m_s ، به ترتیب برای غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ mg/L از ماده جذب‌شونده مطابق معادلات ۸ و ۹ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ است.

$$q_e = 5.110m_s^{-0.95} \quad (8)$$

$$q_e = 10.39m_s^{-0.93} \quad (9)$$

۳-۴- نحوه تابعیت از مدل‌های ایزوترم

Hall و همکارانش در سال ۱۹۶۶ مؤلفه بدون بعد R_L را که ضریب جداسازی^۱ نامیده می‌شود، معرفی کردند. این مؤلفه برای توصیف نوع و شکل ایزوترم جذب به‌کار برده و به‌صورت رابطه ۱۰ بیان می‌شود [۲۲، ۲۳]:

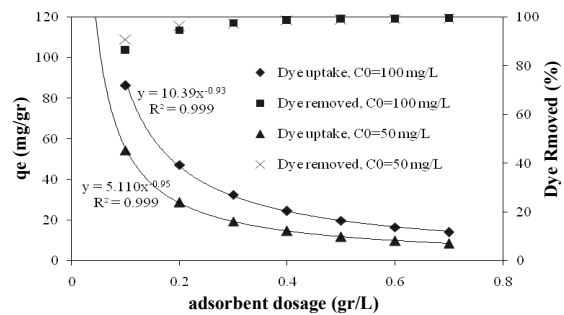
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (10)$$

که در آن:

C_0 : غلظت اولیه ماده جذب‌شونده در محلول (mg/L) و

K_L : همان ثابت ایزوترم لانگمایر است.

ارتباط R_L با نوع ایزوترم لانگمایر در جدول ۲ آمده است. مدل لانگمایر با فرض ثابت بودن انرژی جذب برای همه جایگاه‌های فعال سطح جاذب به دست آمده و بستگی به میزان پوشش آن ندارد. لیکن انرژی جذب می‌تواند تغییر کند زیرا سطوح واقعی ناهمگون^۲ است. در مدل فرنرندلیچ



نمودار (۷) اثر دوز جاذب بر میزان حذف رنگ (بتونیت)

با توجه به نمودار ۶ مشاهده می‌شود با افزایش دوز خاکاره میزان حذف رنگ از محلول رنگی با غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ mg/L به ترتیب از ۵۳/۴۶ به ۹۷/۰۶ درصد و از ۴۹/۷۶ به ۹۶/۸۳ درصد افزایش یافته؛ اما مقدار رنگ جذب‌شده به واحد جرم جاذب کاهش پیدا کرده است. واضح است که با افزایش دوز جاذب تعداد مکان‌های در دسترس برای اندرکنش جاذب-جسم حل‌شده، افزایش می‌یابد؛ از این رو درصد حذف رنگ از محلول افزایش می‌یابد.

ممکن است کاهش ظرفیت جذب، برای مثال مقدار رنگ جذب‌شده به واحد جرم جاذب با افزایش دوز جاذب، دو دلیل داشته باشد. ۱- افزایش دوز جاذب در حجم و غلظت ثابت محلول باعث اشباع شدن محل‌های جذب سطحی در طول فرایند جذب خواهد شد [۲۱-۱۸]، ۲- کاهش ظرفیت جذب ممکن است به دلیل اندرکنش ذرات، مثال تجمع ذرات ناشی از غلظت بالای جاذب باشد [۲۱].

با توجه به نمودار ۷ مشاهده می‌شود با افزایش دوز بتونیت از مقدار ۱ به ۷ gr/L میزان حذف رنگ از محلول با غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ mg/L به ترتیب از ۹۰/۸۷ به ۹۹/۶۴ درصد و از ۸۶/۴۴ به ۹۹/۴۶ درصد افزایش می‌یابد.

بین ظرفیت جذب تعادلی، q_e ، و دوز جاذب خاکاره، m_s می‌توان یک ارتباط ریاضی برقرار نمود. معادلات ۶ و ۷ این ارتباط را به ترتیب برای غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ mg/L از ماده جذب‌شونده به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۶۴ و

1- Separation factor

2- Heterogeneous

۰/۹۷۰، تطابق مناسبی با مدل ایزوترم لانگمایر دارند. بر این اساس می‌توان گفت جذب رنگ Astrezo Blue با هر دو جاذب خاکاره و رس بنتونیت از نوع تک لایه است.

۴- نتیجه‌گیری

مطالعه اثر pH نشان داد که با افزایش pH در محدوده مطالعه شده برای خاکاره میزان حذف ابتدا افزایش چشم‌گیر دارد و در محدوده قلیایی تقریباً ثابت می‌شود و برای بنتونیت میزان حذف با کاهش همراه است؛ اگرچه مقدار تغییرات آن در محدوده مطالعه شده ناچیز است. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های ناپیوسته، زمان تماس بهینه برای خاکاره ۲۴۰ دقیقه و برای رس بنتونیت ۱۲۰ دقیقه تعیین شد. برای خاکاره با افزایش غلظت اولیه رنگ، در میزان زمان تعادل، افزایش مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت جاذب از ۱ به ۷ gr/L، راندمان حذف رنگ از محلول با غلظت‌های اولیه ۵۰ و ۱۰۰ mg/L برای خاکاره به ترتیب از ۵۳/۶۶ به ۹۷/۰۶ درصد و از ۴۹/۷۶ به ۹۶/۸۳ درصد و برای رس بنتونیت به ترتیب از ۹۰/۸۷ به ۹۹/۶۴ درصد و از ۸۶/۴۴ به ۹۹/۴۶ درصد افزایش می‌یابد.

با مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش با نتایج مطالعات محققین در گذشته (جدول ۵)، مشاهده می‌شود که جاذب‌های به‌کار گرفته‌شده راندمان بالایی در حذف رنگ از پساب رنگی دارد همچنین بنتونیت در حذف رنگ سرعت بالاتری دارد.

فرض شده کثرت یا تکرار جایگاه‌هایی که باید با یک انرژی آزاد در عمل جذب شرکت کنند به طور توانی با افزایش انرژی آزاد کاهش می‌یابد. بر اساس این فرض با افزایش غلظت ماده حل شده در محلول، هیچ‌گاه غلظت سطحی به حد اشباع نمی‌رسد؛ زیرا همواره جایگاه‌های سطحی با انرژی آزاد بالا برای جذب موجود است. مقدار n در رابطه ۵ توصیف‌کننده نوع ایزوترم فرندلیچ است. این ارتباط در جدول ۳ نشان داده شده است [۲۴، ۲۵].

جدول (۲) ارتباط مقدار R_L و نوع ایزوترم لانگمایر [۲۲]

نوع ایزوترم	مقدار R_L
نامطلوب	$R_L > 1$
خطی	$R_L = 1$
مطلوب	$0 < R_L < 1$
برگشت‌ناپذیر	$R_L = 0$

جدول (۳) ارتباط مقدار n و نوع ایزوترم فرندلیچ [۲۵]

نوع ایزوترم	مقدار n
نامطلوب	$n > 1$
خطی	$n = 1$
مطلوب	$n < 1$

پارامترهای مدل‌های ایزوترم فرندلیچ و لانگمایر در دمای 23 ± 2 درجه سلسیوس در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به مقادیر ضرایب همبستگی و مقدار K_L ، مشاهده می‌شود، نتایج آزمایشگاهی هر دو جاذب خاکاره و رس بنتونیت به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۰ و

جدول (۴) پارامترهای مدل‌های ایزوترم فرندلیچ و لانگمایر

نوع جاذب	دما (°C)	ایزوترم فرندلیچ			ایزوترم لانگمایر			
		K_f	n	r^2	$K_L (L \cdot g^{-1})$	$Q_m (L \cdot mg^{-1})$	r^2	K_L
خاکاره	23 ± 2	۷/۷۰۹	۱/۸۵۹	۰/۹۹۷	۰/۰۸۸	۶۲/۵۰	۰/۹۹۰	۰/۱۰۲
رس بنتونیت	23 ± 2	۲۰/۴۱۷	۱/۸۴۸	۰/۹۹۱	۰/۴۵۲	۷۱/۴۳	۰/۹۷۰	۰/۰۲۲

جدول (۵) خلاصه نتایج سایر تحقیقات

ظرفیت جذب بیشینه (mg/g)	حذف رنگ (%)	غلظت رنگ اولیه (mg/L)	pH	زمان تماس (min)	نوع رنگ	جاذب	سال	پژوهشگر
۱۴۲/۳۶	---	۴۰	۷	---	Metylen Blue	خاکاره (سدر)	۲۰۰۶	[۹] Hamdaoui
۹۶/۶۱	---	۴۰	۷	---	Metylen Blue	خرده آجر	۲۰۰۶	[۹] Hamdaoui
---	۸۲	۴۰	۳-۱	۲۴۰	Reactive orange 12	کربن فعال (لیف نارگیل)	۲۰۰۶	[۲۵] Santhy و همکاران
---	۹۲	۵۰	۷	۱۲۰	Metylen Blue	خاکاره (پلسان بنفش)	۲۰۰۴	[۲۶] Garg و همکاران
۳۹/۶۱	۹۶/۷۵	۱۰۰-۲۵	۷	۲۴۰	Astrazon Blue (F2RL)	خاکاره	۱۳۸۸	این پژوهش
۴۷/۳۵	۹۷/۳۲	۱۰۰-۲۵	۳	۱۲۰	Astrazon Blue (F2RL)	رس بنتونیت	۱۳۸۸	این پژوهش

Marchant, Poonam Nigam., 2001, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, 77 (3): 247-255.

- [8] Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K.N.A., 2007, "Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust", *Dyes and Pigments*, 75 (1): 143-149.
- [9] Hamdaoui, Oualid., 2006, "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick", *Journal of Hazardous Materials*, B135 (1-3) 264-273.
- [10] Ozmihi, S., Kargi, F., 2006, "Utilization of powdered waste sludge (PWS) for removal of textile dyestuffs from wastewater by adsorption", *Journal of Environmental Management*, 81 (3): 307-314.
- [11] Mittal, A., Mittal, J., Kurup, L., Singh, A.K., 2006, "Process development for the removal and recovery of hazardous dye erythrosine from wastewater by waste materials Bottom Ash and De-Oiled Soya as adsorbents", *Journal of Hazardous Materials*, B138 (1): 95-106.
- [12] Sirianuntapiboon, S., Srisornsak, P., 2007, "Removal of dispers dyes from textile wastewater using biosludge", *Bioresource Technology*, 98 (5): 1057-1066.
- [13] Dincer, A.R., Gunes, Y., Karakaya, N., 2007, "Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution", *Journal of*

۵- مراجع

- [1] Wouter, D., Cliona, O., Freda, R.H., Helena, M.P., 1998, "Anaerobic treatment of textile effluents: a review", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73 (6): 323-335.
- [2] Somasiri, Wijetunga., Li, Xiu-Fen., Ruan, Wen-Quan., Jian, Chen., 2007, "Evaluation of the efficacy of up-flow anaerobic sludge blanket reactor in removal of color and reduction of COD in real textile wastewater", *Bioresource Technology*, 99 (9): 3692-3699.
- [3] Zohra, Bouberka., Aicha, Khenifi., Fatima, Sekrane., Nourredine, Bettahar., Zoubir, Derriche., 2008, "Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide", *Chemical Engineering Journal*, 136 (2-3): 295-30.
- [4] Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P.C., 2000, "Decolorization of wastewater Crit. Rev.", *Environ. Sci. Technol.*, 30 (4): 449-505.
- [5] Robert, M., Sanjeev, C., 2005, "Adsorption and biological decolourisation of azo dye reactive red 2 in semicontinuous anaerobic reactors", *Process Biochemistry*, 40 (2): 699-705.
- [6] Gupta, Vinod K., Imran Ali, Vipin K. Saini., 2007, "Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material", *Journal of Colloid and Interface Science*, 315 (1): 87-93.
- [7] Robinson, Tim., McMullan, Geoff., Roger

- [22] Hall, K., Eagleton, L., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Pore and Solid Diffusion Kinetics in Fixed Bed Adsorption under Constant Pattern Conditions., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5 (2): 212-223.
- [23] Prakash Kumar, B.G., Miranda, Lima Rose, Velan, M., 2005, "Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) using different activation methods", *Journal of Hazardous Materials*, 126 (1-3): 63-70.
- [24] McKay, G., Blair, H. S., Gardiner, J. R., 1982, "Adsorption of dyes on chitin", *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (8): 3043-3057.
- [25] Santhy, K., Selvapathy, P., 2006, "Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon", *Bioresource Technology*, 97 (11): 1329-1336.
- [26] Garg, V.K., Amita, Moirangthem., Kumar, Rakesh., Gupta, Renuka., 2004, "Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste", *Dyes and Pigments*, 63 (3): 243-250.
- Hazardous Materials, 141 (3): 529-535.
- [14] Metcalf & Eddy, Inc., 2003, "Wastewater Engineering treatment and reuse", McGraw-Hill Higher Education, U.S.A.
- [15] Langmuir, I., 1918, "Adsorption of gases on glass, mica and platinum", *J. Am. Chem. Soc.* 40 (9): 1361-1404.
- [16] Reynolds, T.D., Richards, P., 1995, "Unit operations and processes in environmental engineering", PWS Publishing Company, Boston.
- [17] Freundlich, H., Heller, W., 1939, "The adsorption of CIS-and trans-azobenzene", *J. Am. Chem. Soc.* 61 (8): 2228-2230.
- [۱۸] رحیمی افسون، متین مهران، "تکنولوژی سرمایه‌های ظرفیت"، شرکت سهامی انتشار، ۱۳۸۲.
- [19] Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S., 2002, "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water", *Journal of Hazardous Materials*, 95 (1-2): 137-152.
- [20] Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A., Margrave, J.L., 2003, "Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust", *J. Hazard. Materials*, 100 (1-3): 53-63.
- [21] Ozacar, M., Sengil, I.A., 2005, "Adsorption of metal complex dyes from aqueous solution by pine sawdust", *Bioresource Technology*, 96 (7): 791-795

Study of Dye Removal from Aqueous Solution Using Sawdust and Clay

Z. Kafi¹, H. Ganjidoust^{2*}, B. Ayati³

1. M.Sc. Student, Env. Eng. Div., Civil & Env. Eng. Faculty, Tarbiat Modares Univ, Tehran, Iran

2. Prof., Env. Eng. Div., Civil & Env. Eng. Faculty, Tarbiat Modares Univ, Tehran, Iran

3. Assoc. Prof., Env. Eng. Div., Civil & Env. Eng. Faculty, Tarbiat Modares Univ, Tehran, Iran

h-ganji@modares.ac.ir

Abstract:

Dyes and pigments are the major and important groups of chemical compounds with high amount of production and consumption amongst various environmental pollutants. For example, the annual imported amount of dye is over 7000 tons in Iran. Most of the dyes used in textile industries are considered either as inert or non-toxic, although some are not totally innocuous. The important fact is that most of them are made of carcinogenic chemicals that may be reformed as a result of metabolism.

More than 50 percent of dyes consumed in different processes are discharged to wastewater, which in addition to changing the color of water, are preventing light penetration into the water and photosynthetic function that leads to destruction of aquatic ecosystem and some aquatic species.

In recent years, increasing production and use of synthetic dyes, which have more complex structure and chemical stability as compared to natural dyes, more attention has been paid to their environmental pollution and importance of their treatment.

Biological treatment is often the most economical alternative as compared to the physical and chemical treatment processes. But as most of dyes are hardly biodegradable, biological systems don't have capabilities in their removal. In expensive chemical processes, unexpected by-products and sludge are the main disadvantages. So, application of physical methods is preferred to control these kinds of pollutions. Different physical methods are also widely used, such as membrane-filtration processes and adsorption techniques. Adsorption is one of the most popular, flexible and effective methods that provides an attractive alternative for the treatment of colored water, especially if the sorbent is inexpensive and does not require an additional pre-treatment step before its application. It also does not result in the formation of harmful substances.

Based on the aforementioned reasons, two adsorbents of sawdust and bentonite clay (absorbent aluminium phyllosilicate) were applied for the removal of cationic astrazon blue (F2RL) dye from wastewater regarding the two main factors of cost and availability in Iran, especially in the central provinces of the country.

The parameters of pH, dye concentration and contact time were studied in this research. According to the study results, the optimum pH of 7 was found for the removal of dye for both sawdust and bentonite.

Data analysis showed that increasing of the initial dye concentration resulted in the decreasing of removal efficiency. The maximum efficiency for the removal of dye from the solutions with the initial concentration of 25, 50 & 100 mg/L was 96.75, 91.11 & 79.26 percent for sawdust and 97.32, 96.78 & 94.62 percent for bentonite, respectively. The equilibrium time was 240 and 90 minutes for sawdust and bentonite, respectively.

For the effect of adsorbent dosage on the removal of dye, experiments were carried out with two initial dye concentrations of 50 & 100 mg/L. By increasing of the adsorbent dosage, the maximum efficiency for the removal of dye from the solutions with the initial concentration of 50 and 100 mg/L increased from 53.46 to 97.06 percent and 49.76 to 96.83 percent, respectively, for sawdust, and from 90.78 to 99.64 and 86.44 to 99.46 percent, respectively, for bentonite clay.

Analysis and calculation of separation factor (R_L) of the result showed that adsorption of dye by sawdust and bentonite corresponds with Langmuir isotherm.

Keywords: De-colorization, Sawdust, Clay, Freundlich, Langmuir