

# حذف رنگ متیلن بلو از محیط‌های آبی به وسیله خاکستر فرار فعال شده نیروگاه زرنند کرمان

محمد ملکوتیان<sup>۱</sup>

شیما رضایی<sup>۲</sup>

علیرضا نصیری<sup>۳</sup>

نجمه امیرماهانی<sup>۳</sup>

(دریافت ۹۲/۱۲/۲۰)

(پذیرش ۹۳/۲/۱۵)

## چکیده

جذب سطحی از مهم‌ترین فرایندهای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ است. در این پژوهش چگونگی حذف رنگ متیلن بلو به‌عنوان یک رنگ شاخص، توسط جاذب خاکستر فرار فعال شده نیروگاه برق شهرستان زرنند بررسی شد. خاکستر فرار نیروگاه زرنند کرمان با استفاده از فرمالدئید در محیط اسیدی فعال شد و به‌عنوان جاذب، مورد استفاده قرار گرفت. عوامل مؤثر در فرایند فعال‌سازی جاذب شامل دما، زمان، مقدار فرمالدئید، مقدار و غلظت اسید و همچنین عوامل تأثیرگذار در فرایند جذب، برای شرایط بهینه تنظیم شد. آزمایش‌ها در شرایط بهینه بر روی پساب شبیه واقعی کارخانه نساجی یزد بافت انجام شد. خاکستر فرار فعال شده در زمان ۵ ساعت، غلظت اسید ۸ درصد، نسبت فرمالدئید به خاکستر فرار برابر ۰/۲۵+، نسبت ۶ به ۱ اسید به خاکستر فرار و دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس تهیه شد. حداکثر راندمان حذف متیلن بلو در نمونه سنتتیک (با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر) در شرایط بهینه یعنی pH برابر ۹، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دمای ۳۵ درجه سلسیوس و مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر برابر ۹۹/۰۷±/۱۱۲ درصد، به‌دست آمد. ظرفیت جذب در این شرایط برابر ۱۶/۵±/۰/۵۵ میلی‌گرم بر گرم بود. راندمان حذف متیلن بلو در پساب واقعی در شرایط بهینه ۹۱/۸±/۰/۳۶ درصد بود. خاکستر فرار فعال شده نیروگاه زرنند به‌عنوان یک جاذب در دسترس با راندمان حذف بالا می‌تواند برای تصفیه پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: خاکستر فرار، متیلن بلو، پساب صنعتی، جذب سطحی

## Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions Using Activated Fly Ash from Zarand Power Plant in Kerman

M. Malakootian<sup>1</sup>

Sh. Rezaee<sup>2</sup>

A.R. Nasiri<sup>3</sup>

N. Amirmahani<sup>3</sup>

(Received March 11, 2014)

Accepted May 5, 2014)

### Abstract

Adsorption is one of the major Processes for the removal of dyes from wastewater. This study investigates the removal of methylene blue dye, as an index color, using activated fly ash. For this purpose, fly ash from Zarand Power Plant was activated with formaldehyde in an acidic medium and used as the adsorbent. The parameters involved in the fly ash activation process (including temperature, time, formaldehyde content, as well as acid concentration and content) and those affecting the adsorption process were adjusted for optimized conditions. Experiments were performed with samples of real effluent from Baft Yazd Textile Plant. Preparation of activated fly ash was accomplished in a formaldehyde to fly ash ratio of 0.25, an acid concentration of 8%, and an acid to fly ash ratio of 6 over 5 hours. Maximum removal efficiency of methylene blue from synthetic samples (with a concentration of 50mg/L) under optimal conditions (pH: 9, contact time: 30 minutes, temperature: 35 °c, and adsorbent dose: 3g/L) was equal to 99.07 ± 0.112%. Under these same conditions, an adsorption capacity of 16.5± 0.55 mg/g was achieved. The methylene blue removal efficiency from real samples under optimal conditions was 91.8±0.36%. Based on the findings of this study, modified fly ash from Zarand Power Plant may be recommended as an inexpensive adsorbent that can be used with a high removal efficiency for removing dyes from industrial effluents.

**Keywords:** Fly Ash, Methylene Blue, Industrial Wastewater, Adsorption.

1. Prof., Environmental Health Engineering Research Center, Dept. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran (Corresponding Author) (+98 34) 31325128  
m.malakootian@yahoo.com

2. MSc Student, Dept. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

3. MSc In Organic Chemistry, Researcher of Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

۱- استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران (نویسنده مسئول) ۳۱۳۲۵۱۲۸ (۰۳۴)  
m.malakootian@yahoo.com

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۳- کارشناسی ارشد شیمی آلی، پژوهشگر مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

سونوشیمیایی خاکستر فرار با استفاده از سود به حذف رنگ متیلن بلو پرداخت [۱۵]. در پژوهش لین و همکاران در سال ۲۰۰۸ در چین، رنگ بازی متیلن بلو با استفاده از خاکستر فرار فعال شده با اسید سولفوریک حذف شد [۱۷]. استفاده از خاکستر فرار برای تصفیه آلاینده‌ها در محیط‌های آبی، به میزان زیادی متأثر از منشاء آنها است [۱]. از آنجا که بازیافت خاکستر فرار، از آلودگی محیط زیست جلوگیری می‌کند و از طرفی فعال‌سازی این ماده نیاز به فناوری پیچیده نداشته، هزینه بر نبوده و تهیه آن نیز ارزان تمام می‌شود، در این پژوهش سعی شد قابلیت کاربرد خاکستر فرار فعال شده مربوط به نیروگاه زرنند کرمان برای حذف رنگ متیلن بلو بررسی شود.

## ۲- مواد و روش‌ها

این مطالعه، پژوهشی نیمه تجربی است که در فاصله زمانی تیر تا مهرماه ۱۳۹۲، در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گرفت. ابتدا محلول استوک ۱ گرم در لیتر متیلن بلو تهیه شد. در مرحله اول آزمایش‌ها، فعال‌سازی خاکستر فرار انجام شد. سپس پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب رنگ متیلن بلو بهینه شد.

### ۲-۱- اصلاح جاذب

خاکستر فرار نیروگاه زرنند کرمان، از سیکلون جمع‌کننده ذرات نمونه برداری شد و ذراتی با مش بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ انتخاب شد. به منظور شستشوی خاکستر فرار، نمونه الک شده به مدت ۴۸ ساعت با آب مقطر در نسبت مایع به جامد برابر با ۱۰، در همزن دور ۴۰۰ rpm همزده شد. بعد از شستشوی خاکستر فرار، جاذب‌ها فیلتر شده و در آن ۱۰۵ درجه سلسیوس تا وزن ثابت خشک شد و در نهایت خاکستر شسته شده به دست آمد. قبل و بعد از شستن خاکستر فرار، pH، EC و TDS سنجیده شدند [۱۸]. سپس خاکستر فرار با استفاده از فرمالدئید، در محیط اسیدی فعال شد. پنج عامل مقدار فرمالدئید (نسبت فرمالدئید به خاکستر فرار)، مقدار اسید (نسبت اسید به خاکستر فرار)، غلظت اسید سولفوریک، زمان و دمای فعال‌سازی بهینه شدند [۱۹]. در فرایند فعال‌سازی جاذب، فرمالدئید با غلظت ۳۷ درصد استفاده شد.

### ۲-۲- فعال‌سازی جاذب

۲-۱- تعیین مقدار بهینه فرمالدئید (نسبت بهینه فرمالدئید به خاکستر فرار)  
در آزمایش اول، چهار جاذب در نسبت‌های متفاوت فرمالدئید به خاکستر فرار برابر ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ تهیه شدند. فعال‌سازی این جاذب‌ها در غلظت اسید ۱۰ درصد، نسبت ۱۰ به ۱ اسید به

پساب‌های حاوی مواد رنگی به علت حجم زیاد، کیفیت بسیار آلوده و متفاوت، تنوع در نوع و ساختار برای تصفیه شرایط پیچیده‌ای دارند [۱]. این پساب‌ها به علت ماهیت سمی و کدورت ناشی از مواد رنگی، در فعالیت فتوسنتزی گیاهان آبی اختلال ایجاد می‌کنند. رنگ‌های آروماتیک غالباً سرطانزا، جهش‌زا و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، تجزیه نوری و عوامل اکسید کننده اند [۲ و ۳]. ورود این رنگ‌ها به بدن انسان، سبب ایجاد علائمی مانند خونریزی، تهوع، درماتیت، تحریک پوست، صدمه به کلیه، سردردهای شدید، اسهال حاد و از دست دادن مغز استخوان می‌شود [۴]. کلرینه شدن پساب‌های رنگی، به آسانی باعث تولید تری هالومتان‌های سمی می‌شود [۵]. از این رو تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ‌های سنتتیک قبل از تخلیه به پیکره آبی به روش مناسب ضروری است [۳].

متیلن بلو یک ترکیب شیمیایی آروماتیک هتروسیکلیک است که در دسته رنگ‌های تیزاین کاتیونی قرار دارد [۶]. این رنگ خیلی خطرناک نیست، اما می‌تواند آثار ناگواری به جا بگذارد. تماس حاد با رنگ متیلن بلو باعث افزایش ضربان قلب، شوک، هایپز بدن که به دلیل دنا توره شدن هموگلوبین در سلول‌های قرمز است، سیانوز، کبودی پوست، تتراپلژی (کوآدری پلژی) و نکروز بافت در انسان‌ها می‌شود [۷ و ۸]. متیلن بلو شاخصی پذیرفته شده در زمینه حذف رنگ است [۹]. روش‌های متداول در تصفیه پساب‌های رنگی شامل فرایند ترکیبی پودر کربن فعال-لجن فعال، روش زیستی و بیوجاذب لجن تصفیه‌خانه، منعقدکننده معدنی، فنتون و فتوفنتون و جذب سطحی با دولومیت است [۱۰-۱۳]. در بین روش‌های یاد شده، فرایند جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی توسعه یافته است [۱۳ و ۱۴]. یکی از جاذب‌های ارزان قیمت، خاکستر فرار حاصل از سوزاندن سوخت‌های فسیلی است. برای دفع خاکستر فرار نیاز به فضای زیادی است. انواع گوناگونی از خاکستر فرار برای حذف آلاینده‌های گازی از دودکش، جذب مواد آلی، رنگ و یون‌های فلزی از پساب‌های صنعتی استفاده شده است [۴ و ۱۵]. کربن نسوخته در خاکستر فرار سبب ایجاد یک سطح نسبتاً بالا و متخلخل می‌شود. ویژگی‌های کربن نسوخته مشابه کربن فعال است [۳].

بنرجی و همکاران در سال ۲۰۰۶ در هند، تأثیر اصلاح سطح خاکستر فرار را با استفاده از کاتیون آمونیوم کوآرتنری در حذف رنگ بررسی کردند [۴]. در مطالعه دیگری ونگ در سال ۲۰۰۵ در استرالیا، توانایی گل قرمز و خاکستر فرار را در حذف رنگ متیلن بلو مقایسه کرد [۱۶]. او در پژوهش دیگری با تصفیه شیمیایی و

سلسیوس، به مدت ۳۰ دقیقه تماس داده شد. pH با استفاده از سود و اسید سولفوریک ۰/۱ مولار تنظیم شد.

#### ۲-۳-۲- بررسی تأثیر زمان و مقدار جاذب

به منظور بررسی میزان تأثیر دو فاکتور مقدار ماده جاذب و زمان تماس بر روی راندمان حذف متیلن بلو، مقادیر متفاوتی از خاکستر فرار فعال شده، از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم با ۵۰ میلی لیتر از محلول متیلن بلو با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر در زمان‌های تماس متفاوت، از ۱۵ تا ۱۰۰ دقیقه تماس داده شد.

#### ۲-۳-۳- بررسی تأثیر دما

به منظور بررسی میزان تأثیر دما بر روی راندمان حذف متیلن بلو، محلول متیلن بلو در دماهای متفاوت، از صفر تا ۳۵ درجه سلسیوس با ۰/۳ گرم جاذب تماس داده شد. برای تنظیم دما از حمام پارافین برای دماهای بالاتر از دمای محیط و حمام یخ، در یک ظرف سرپوشیده برای دمای پایین تر از دمای محیط استفاده شد.

#### ۲-۳-۴- بررسی تأثیر غلظت‌های متفاوت متیلن بلو

غلظت‌های متفاوتی از متیلن بلو، از ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در شرایط بهینه، با جاذب فعال شده تماس داده شد. در تمام آزمایش‌ها راندمان با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه

$C_0$  غلظت اولیه رنگ متیلن بلو برحسب میلی گرم در لیتر،  $C_t$  غلظت متیلن بلو پس از زمان  $t$  برحسب میلی گرم در لیتر و  $R$  راندمان حذف برحسب درصد است. ظرفیت جذب با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (2)$$

که در این رابطه

$q_e$  مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب برحسب میلی گرم بر گرم،  $V$  حجم محلول رنگی برحسب لیتر،  $M$  مقدار خاکستر اضافه شده برحسب گرم و  $C_e$  غلظت متیلن بلو در زمان تعادل برحسب میلی گرم در لیتر است.

#### ۲-۳-۵- تعیین ایزوترم و سینتیک جذب

سینتیک درجه اول و درجه دوم نوع ۱، ۲، ۳ و ۴ و ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر نوع ۱، ۲، ۳ و ۴ در دو دمای ۲۵ و ۳۵ درجه

خاکستر فرار، زمان سه ساعت و دمای اتاق انجام گرفت. پس از فیلتر نمودن، جاذب چندین بار با آب مقطر و سپس با اتانول شسته شد. سپس خاکستر فرار در آون با دمای ۱۰۵ تا ۱۲۰ درجه سلسیوس تا وزن ثابت خشک شد و برای خنک شدن در دسیکاتور قرار داده شد. برای تعیین مقدار بهینه فرمالدئید، راندمان حذف متیلن بلو توسط چهار جاذب بالا مقایسه شد. برای این کار ۰/۳ گرم از هر کدام از جاذب‌های یادشده به مدت ۳۰ دقیقه با ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو، با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر تماس داده شد.

#### ۲-۲-۲- تعیین زمان بهینه فعال سازی جاذب

در آزمایش دوم، چهار جاذب در زمان‌های فعال سازی متفاوت ۳، ۴، ۵ و ۶ ساعت تهیه شد. این جاذب‌ها در مقدار بهینه فرمالدئید، غلظت اسید ۱۰ درصد، نسبت ۱۰ به ۱ اسید به خاکستر فرار و در دمای اتاق، فعال شدند. بعد از شستشو و خشک نمودن جاذب‌ها، راندمان حذف متیلن بلو تعیین شد.

#### ۲-۲-۳- تعیین مقدار بهینه غلظت اسید و نسبت بهینه اسید به خاکستر فرار (مقدار بهینه اسید)

در آزمایش سوم، خاکستر فرار در نسبت‌های متفاوت اسید به خاکستر فرار ۳، ۴، ۵، ۶، ۸ و ۱۰ با غلظت‌های متفاوت اسید یعنی ۳، ۴، ۵، ۶، ۸ و ۱۰ درصد در زمان و مقدار بهینه فرمالدئید در دمای اتاق فعال شد. بعد از شستشو و خشک کردن جاذب‌ها، راندمان حذف متیلن بلو تعیین شد.

#### ۲-۲-۴- تعیین دمای بهینه فعال سازی جاذب

در آزمایش چهارم، فعال سازی خاکستر فرار در دماهای متفاوت ۲۸، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درجه سلسیوس صورت گرفت. شرایط تأثیرگذار در فعال سازی این جاذب‌ها شامل زمان، مقدار اسید، مقدار فرمالدئید و غلظت اسید در مقدار بهینه تنظیم شد. بعد از شستشو و خشک کردن جاذب‌ها، راندمان حذف متیلن بلو در چهار جاذب یاد شده مقایسه شد. لازم به ذکر است که نحوه شستشو و خشک کردن جاذب‌ها و همچنین شرایط فرایند حذف متیلن بلو، در همه آزمایش‌های فعال سازی جاذب، کاملاً یکسان بود.

#### ۲-۳-۲- بهینه کردن عوامل مؤثر بر فرایند جذب

##### ۲-۳-۱- بررسی تأثیر pH

به منظور بررسی میزان تأثیر pH بر روی راندمان حذف متیلن بلو، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با pH‌های متفاوت بین ۲ تا ۱۱، با مقدار ۰/۳ گرم جاذب در دمای اتاق، یعنی دمای  $29 \pm 2$  درجه

سلسیوس در ۸ غلظت متفاوت، از ۱۵ تا ۸۰ میلی‌گرم در لیتر برای رفتار جذب متیلن‌بلو بر روی جاذب فعال شده، بررسی شد.

### ۲-۳-۶- تعیین قابلیت استفاده مجدد از جاذب

خاکستر فرار فعال شده بعد از استفاده در فرایند جذب، چندین بار با آب مقطر شسته شد و بعد از خشک شدن، راندمان حذف مجدد در شرایط بهینه محاسبه شد.

### ۲-۳-۷- تعیین راندمان حذف در نمونه شبه‌واقعی

راندمان حذف رنگ متیلن‌بلو در پساب فاضلاب شبه‌واقعی کارخانه نساجی یزدبافت در شرایط بهینه، توسط خاکستر فرار فعال شده تعیین شد. در تمام آزمایش‌ها از همزن هیدولف<sup>۱</sup> مدل ۳۰۰۱ با دور ۳۰۰ rpm استفاده شد. برای تعیین باقیمانده غلظت رنگ، محلول با سانتریفیوژ مدل ۱۵۰ در ۳۱۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. میزان باقیمانده متیلن‌بلو توسط دستگاه اسپکتروفتومتر ساخت شرکت شیمادزو<sup>۲</sup> در طول موج ۶۶۵ نانومتر قرائت شد و مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت مرک<sup>۳</sup> تهیه شد. به منظور اطمینان از نتایج، کلیه آزمایش‌ها سه بار تکرار شد. تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و آزمون پی‌رسون انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> جاذب‌ها

تصاویر SEM مربوط به خاکستر فرار قبل و بعد از فعال‌سازی در شکل ۱ و همچنین تصاویر اسپکتروفتومتری اشعه ایکس انرژی ساطع شده<sup>۵</sup> جاذب‌ها قبل و بعد از فعال‌سازی در شکل ۲ نشان داده شده است.

تصویر SEM، نشان‌دهنده افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش مکان‌های جذب در سطح خاکستر فرار بعد از فعال‌سازی است. pH قبل و بعد از شستشوی ۴۸ ساعته خاکستر فرار، ثابت و برابر ۲/۶ بود. اما EC از ۲/۳ به ۴/۰۷ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر و TDS از ۸۰ ppm به ۱۷۱۰ ppm افزایش پیدا کرد. افزایش EC و TDS به علت انحلال ترکیبات محلول در آب موجود در خاکستر فرار بود. درصد وزنی عناصر و اکسیدهای فلزی قبل و بعد از فعال‌سازی در جدول ۱ ارائه شده است. افزایش درصد وزنی کربن بعد از فعال‌سازی نشان‌دهنده افزایش قابلیت جذب در جاذب است.

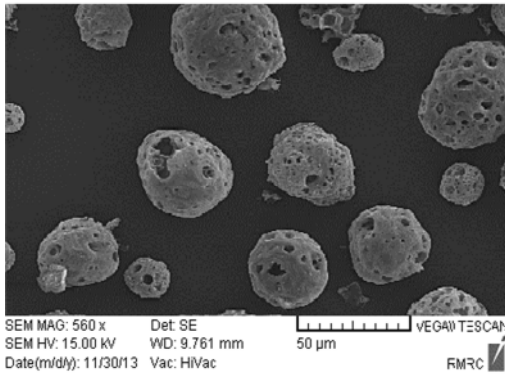
<sup>۱</sup> Heidolph MR

<sup>۲</sup> Shimadzu\UV-1800

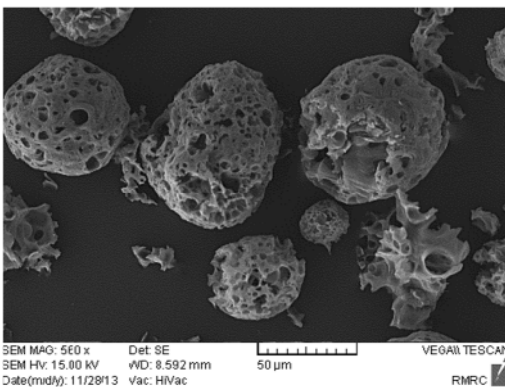
<sup>۳</sup> Merck

<sup>۴</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>۵</sup> Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

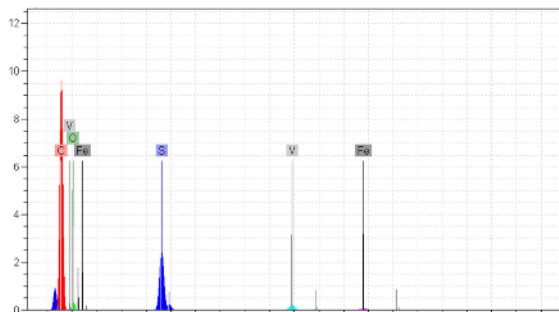


(الف)

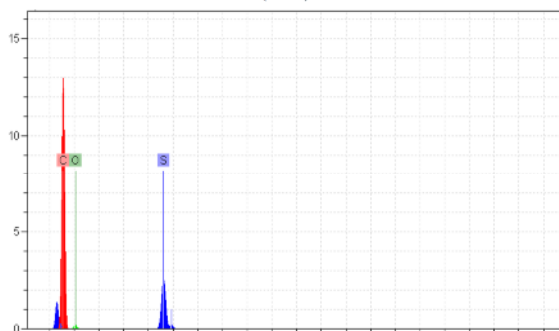


(ب)

شکل ۱- عکس SEM نمونه خاکستر فرار، الف- قبل از اصلاح  
ب- بعد از اصلاح



(الف)

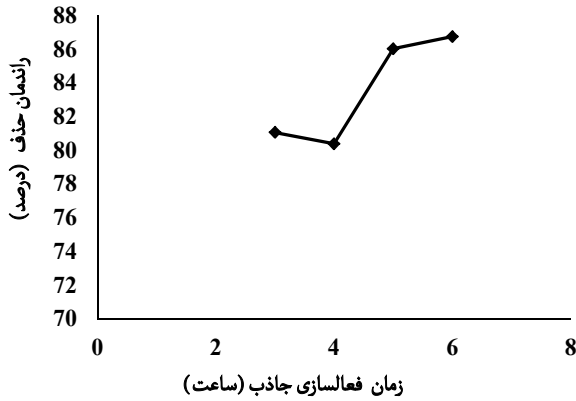


(ب)

شکل ۲- ESD نمونه خاکستر فرار، الف- قبل از فعال‌سازی  
ب- بعد از فعال‌سازی

جدول ۱- درصد وزنی عناصر و ترکیبات موجود در خاکستر فرار خام و فعال شده

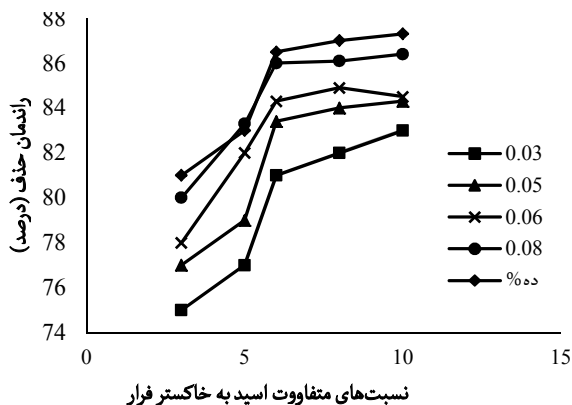
درصد وزنی	کربن	سولفور	اکسیژن	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	آهن	اکسیژن	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
خاکستر فرار خام	۷۷/۹۴	۷/۷۳	۱۰/۹۱	۹۱/۹۷	۱۰/۹۱	۹۱/۹۷	۶/۲۲	۱/۲	۰/۶۱
خاکستر فرار فعال شده	۸۶/۵۲	۶/۸	۶/۷۸	۹۴/۹۲	۵/۰۸	۰	۰	۰	۰



شکل ۴- تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در زمان‌های متفاوت فعال‌سازی جاذب (شرایط فعال‌سازی جاذب: غلظت اسید ۱۰ درصد، نسبت اسید به خاکستر فرار ۱۰ به ۱، مقدار بهینه فرمالدئید و در دمای اتاق، شرایط فرایند جذب: ۰/۳ گرم جاذب، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

شکل ۳-۳- نتایج حاصل از بررسی تغییر نسبت اسید به خاکستر فرار، غلظت اسید و دما در فعال‌سازی جاذب

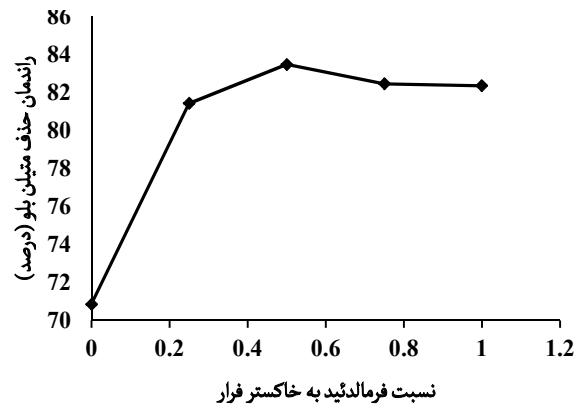
تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در جاذب‌های فعال شده در نسبت‌های متفاوت اسید به خاکستر فرار و غلظت‌های متفاوت اسید در شکل ۵ و نتایج حاصل از تغییر دمای فعال‌سازی خاکستر فرار در راندمان جذب متیلن بلو در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۵- تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در غلظت‌های متفاوت اسید و مقادیر متفاوت اسید به خاکستر فرار در فعال‌سازی جاذب (شرایط فعال‌سازی جاذب: مقدار بهینه فرمالدئید، زمان بهینه و در دمای اتاق، شرایط فرایند جذب: ۰/۳ گرم جاذب، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

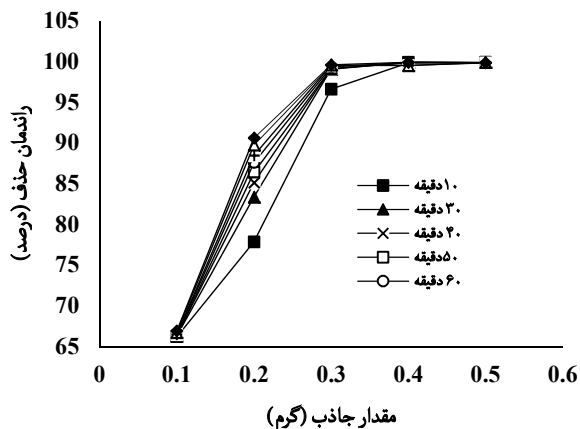
شکل ۲-۳- نتایج حاصل از بررسی تغییر دو پارامتر نسبت فرمالدئید به خاکستر و زمان در فعال‌سازی جاذب

نتایج بررسی تغییرات راندمان حذف متیلن بلو توسط جاذب‌های فعال شده در نسبت‌های متفاوت فرمالدئید به خاکستر فرار در شکل ۳ ارائه شده است. تغییر راندمان حذف متیلن بلو در صورت تغییر زمان فعال‌سازی خاکستر فرار در شکل ۴ نشان داده شده است.

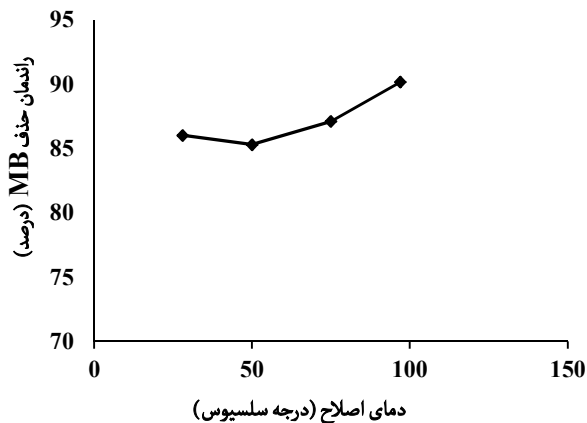


شکل ۳- تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در نسبت‌های متفاوت فرمالدئید به خاکستر فرار (شرایط فعال‌سازی جاذب: غلظت اسید ۱۰ درصد، نسبت اسید به خاکستر فرار ۱۰ به ۱، زمان ۳ ساعت و در دمای اتاق، شرایط فرایند جذب: ۰/۳ گرم جاذب، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

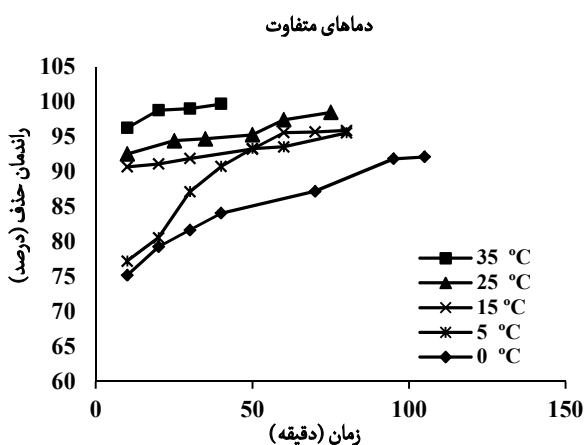
راندمان حذف جاذب فعال شده با کمترین مقدار فرمالدئید، یعنی ۸۱ درصد، بالاتر از راندمان حذف جاذب فعال شده بدون فرمالدئید با ۷۰/۸ درصد به دست آمد؛ اما افزایش راندمان حذف با افزایش مقدار فرمالدئید در فرایند فعال‌سازی جاذب ناچیز بود. به همین دلیل نسبت فرمالدئید به خاکستر فرار، برابر ۰/۲۵ به عنوان نسبت بهینه انتخاب شد. از نظر آماری نسبت فرمالدئید به خاکستر فرار با راندمان حذف رابطه معنی‌داری ندارد ( $P_v=0/167$ ). افزایش زمان فعال‌سازی جاذب خاکستر فرار منجر به افزایش راندمان جذب متیلن بلو شد. به طوری که با افزایش زمان از ۳ به ۵ ساعت، راندمان حذف متیلن بلو از ۸۱ به ۸۶ درصد افزایش یافت. راندمان حذف در جاذب‌های فعال شده در زمان‌های ۵ و ۶ ساعت به هم نزدیک بودند، به همین دلیل زمان ۵ ساعت به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. تحلیل آماری نشان داد که زمان فعال‌سازی جاذب با راندمان حذف رابطه معنی‌داری ندارد ( $P_v=0/111$ ).



شکل ۷- تغییرات راندمان حذف متیلن بلو به ازای مقادیر متفاوت جاذب در زمان‌های متفاوت (غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و pH بهینه)



شکل ۶- تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در دماهای متفاوت فعال‌سازی جاذب (شرایط فعال‌سازی جاذب: غلظت اسید، مقدار اسید، مقدار بهینه فرمالئید و زمان بهینه، شرایط فرایند جذب: ۰/۳ گرم جاذب، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم در لیتر)



شکل ۸- تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در دماهای متفاوت و زمان‌های متفاوت (غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH بهینه و مقدار بهینه)

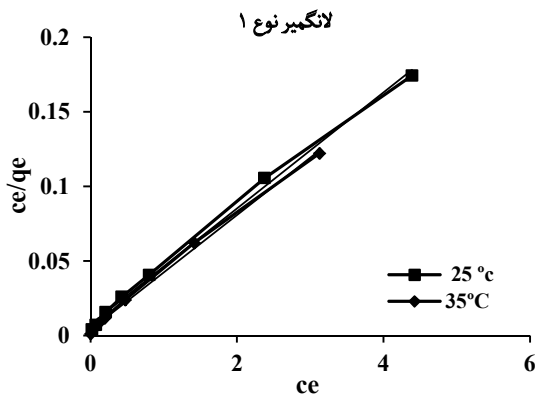
افزایش مقدار و غلظت اسید در فرایند فعال‌سازی جاذب، منجر به شستشوی بیشتر سطح خاکستر فرار و افزایش تخلخل شد. در نتیجه توانایی جذب در جاذب افزایش یافت. جاذب‌های فعال شده در نسبت‌های متفاوت اسید به خاکستر فرار برابر ۶، ۸ و ۱۰ درصد دارای راندمان حذف تقریباً یکسانی بودند. در نتیجه به دلایل اقتصادی، نسبت بهینه برابر ۶ انتخاب شد. از نظر آماری نسبت اسید به خاکستر فرار با راندمان حذف رابطه معنی‌داری نداشت ( $P_v=0/055$ ). جاذب‌های فعال شده در غلظت‌های بالاتر اسید، راندمان جذب بالاتری دارند. راندمان جذب متیلن بلو در جاذب‌های فعال شده با غلظت‌های اسید ۸ و ۱۰ درصد به هم نزدیک بودند، به همین دلیل غلظت ۸ درصد به عنوان غلظت بهینه اسید در فرایند فعال‌سازی جاذب انتخاب شد. با توجه به تحلیل آماری صورت گرفته، غلظت اسید با راندمان جذب رابطه معنی‌داری داشت ( $P_v=0/006$ ). راندمان جذب متیلن بلو در جاذب فعال شده در دمای بالاتر افزایش یافت، به همین دلیل دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. دما با راندمان حذف از نظر آماری رابطه معنی‌داری نداشت ( $P_v=0/128$ ).

### ۳-۴- نتایج حاصل از بررسی تغییر مقدار جاذب، دما و زمان تماس در راندمان حذف متیلن بلو

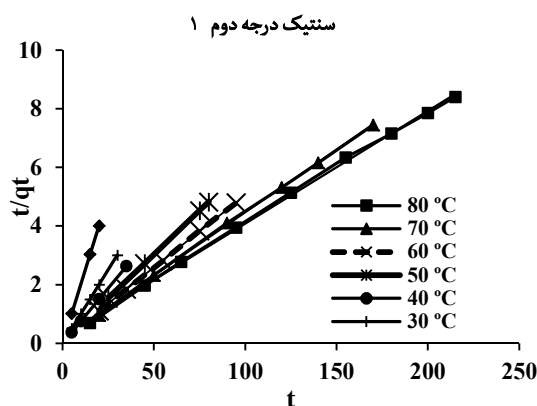
نتایج بررسی میزان تأثیر زمان تماس و مقادیر متفاوت جاذب در شکل ۷ نشان داده شده است. همچنین چگونگی تأثیر دماهای متفاوت بر روی راندمان جذب متیلن بلو در شکل ۸ نشان داده شده است.

با افزایش مقدار جاذب به علت افزایش مکان‌های جذب در

دسترس، راندمان حذف افزایش و میزان جذب کاهش یافت. مقدار جاذب با راندمان حذف از نظر آماری با  $P_v$  برابر ۰/۰۴۳ رابطه معنی‌دار داشت. نتایج به دست آمده در پژوهش حاضر با مطالعه کیوانی در سال ۲۰۰۹، در حذف متیلن بلو با استفاده از نانو ساختار پلی‌انیلین پوشش داده شده بر روی خاک اره چوب و مطالعه اوزر و همکاران در سال ۲۰۰۶، در جذب متیلن بلو بر روی پوسته بادام زمینی مطابقت دارد [۵ و ۲۰]. زمان تماس و مقدار جاذب بهینه به ترتیب ۳۰ دقیقه و ۰/۳ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول متیلن بلو انتخاب شد. با افزایش دما، ویسکوزیته محلول کاهش یافته و نهایتاً منجر به افزایش انتشار مولکول‌های رنگ در سراسر لایه مرزی خارجی و منافذ و سوراخ‌های داخلی جاذب شد؛ در نتیجه راندمان حذف افزایش یافت. دمای ۳۵ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. تغییر دما منجر به تغییر ظرفیت تعادل جاذب بر یک



شکل ۹- ایزوترم لانگمیر نوع ۱ فرایند جذب متیلن بلو در دو دمای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس



شکل ۱۰- سینتیک درجه دوم نوع ۱ فرایند جذب متیلن بلو بر روی خاکستر فرار فعال شده در دمای ۳۵ درجه سلسیوس و غلظت‌های متفاوت

جذب متیلن بلو بر روی خاکستر فرار فعال شده از سینتیک درجه دوم نوع ۱ با R برابر ۱ تبعیت می‌کند. اوزکار و همکاران در ترکیه مشاهده کردند که سینتیک جذب متیلن بلو بر روی بنتونیت از روابط درجه دوم تبعیت می‌کند، که نتایج با یافته‌های پژوهش حاضر همخوانی دارد [۲۵]. در این پژوهش، جذب از ایزوترم لانگمیر نوع ۱ با R برابر ۱ تبعیت نمود. تناسب مدل تک لایه‌ای لانگمیر برای جذب متیلن بلو به دلیل انطباق ریاضی مناسب ناشی از توزیع همگون مکان‌های جذب بر روی سطح خاکستر فرار است. مقدار جذب تعادلی در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در شرایط بهینه برابر ۱۶/۵ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد.

### ۳-۸- بررسی قابلیت بازیافت جاذب

بررسی‌ها نشان داد که قابلیت استفاده مجدد از جاذب محتمل است. راندمان حذف متیلن بلو در شرایط بهینه طی دو بار بازیافت جاذب به ترتیب برابر ۸۷/۴ و ۷۳ درصد بود.

جزء جذب شده خاص می‌شود. دما در فرایند جذب با راندمان حذف از نظر آماری با  $P_v=0/004$  رابطه معنی‌دار داشت. نتایج به دست آمده با پژوهش ونگ و همکاران در سال ۲۰۰۶ در تایوان، با استفاده از رس فعال شده و پژوهش یانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ در چین، با استفاده از اکسید گرافن مطابقت دارد [۲۱ و ۲۲].

۳-۵- نتایج حاصل از بررسی تغییر pH در راندمان حذف متیلن بلو با افزایش pH، راندمان حذف نیز افزایش یافت. در حالی که در محدوده pH ۹ تا ۱۱، راندمان حذف تفاوت محسوسی نداشت. به همین دلیل pH ۹ به عنوان pH بهینه انتخاب شد (نتایج نشان داده نشده است). اغلب فاضلاب‌های نساجی pH قلیایی دارند و بر pH محلول، شارژ سطح جاذب و بار گونه‌های محلول تأثیر می‌گذارند. در pH بالا با منفی شدن بار سطح جاذب، تمایل به جذب کاتیون‌های رنگ با بار مثبت از طریق نیروی الکترواستاتیک افزایش می‌یابد. با افزایش دانسیته، بار مثبت ناشی از یون‌های  $H^+$  و متیلن بلو پروتونه شده در محیط اسیدی جذب کمتر می‌شود. به لحاظ آماری رابطه معنی‌داری بین pH با راندمان حذف وجود داشت ( $P_v=0/000$ ). بر اساس مطالعه بذرافشان و همکاران در سال ۲۰۱۲، حذف بهینه متیلن بلو با استفاده از خاکستر ساقه گیاه پرسیکا در pH برابر ۱۳ صورت گرفت. نتایج با پژوهش حاضر همخوانی دارد [۲۳].

### ۳-۶- نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت‌های متفاوت رنگ در راندمان حذف

به ازای هر مقدار جرمی جاذب، تنها مقدار مشخصی از رنگ جذب می‌شود. با افزایش غلظت رنگ به ازای تعداد ثابتی از مکان‌های جذب، تعداد ملکول‌های جزء جذب شونده افزایش یافت. این عمل منجر به کاهش راندمان حذف و افزایش جذب شد. تحلیل آماری نشان داد که غلظت متیلن بلو با راندمان حذف رابطه معنی‌داری داشته است ( $P_v=0/009$ ). نتایج پژوهش حاضر با مطالعه انسیبی و همکاران در سال ۲۰۰۶ در تونس، با استفاده از گیاه دریایی همخوانی دارد [۲۴].

### ۳-۷- تعیین سینتیک و ایزوترم جذب متیلن بلو بر روی خاکستر فرار فعال شده

پیش‌بینی سینتیک جذب پیوسته برای طراحی کاربرد جاذب در مقیاس صنعتی ضروری است. ایزوترم لانگمیر نوع ۱ در دو دمای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس و سینتیک درجه دوم نوع ۱ در دمای ۳۵ درجه سلسیوس به ترتیب در شکل‌های ۹ و ۱۰ ارائه شده است.

جدول ۲- تأثیر زمان در جذب متیلن بلو در غلظت‌های متفاوت در دو دمای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس

دمای ۳۵ درجه سلسیوس						دمای ۲۵ درجه سلسیوس					
غلظت ۴۰		غلظت ۳۰		غلظت ۱۵		غلظت ۴۰		غلظت ۳۰		غلظت ۱۵	
میلی‌گرم در لیتر		میلی‌گرم در لیتر		میلی‌گرم در لیتر		میلی‌گرم در لیتر		میلی‌گرم در لیتر		میلی‌گرم در لیتر	
زمان (دقیقه)	جذب	زمان (دقیقه)	جذب	زمان (دقیقه)	جذب	زمان (دقیقه)	جذب	زمان (دقیقه)	جذب	زمان (دقیقه)	جذب
۵	۰/۱۳	۵	۰/۱۴	۵	۰/۱۳۵	۱۰	۱/۹۲	۱۰	۰/۱۲۳	۱۰	۰/۱
۱۰	۰/۱۳۲	۱۰	۰/۱۳	۱۵	۰/۱۱۱	۳۵	۱/۶۲	۲۵	۰/۱۱۳	۲۵	۰/۰۹۴
۲۰	۰/۱۲۸	۱۵	۰/۰۹۸	۲۰	۰/۰۸	۵۵	۱/۳۰۹	۴۵	۰/۱	۳۰	۰/۰۹۲
۳۵	۰/۱	۲۰	۰/۰۹	۴۵	۰/۰۵۶	۶۵	۰/۱۴۵	۵۵	۰/۰۹۳	۵۰	۰/۰۸۳
۵۰	۰/۱	۳۰	۰/۰۸۸	۵۵	۰/۰۶۳	۸۰	۰/۱۲	۶۵	۰/۰۹۲	۶۰	۰/۰۸
۷۰	۰/۰۹۱	۵۵	۰/۰۷۵	۷۵	۰/۰۶۲	۱۰۰	۰/۱	۹۰	۰/۱۰۳	۷۰	۰/۰۹۸
۸۵	۰/۱۱	۶۵	۰/۰۹۷	۱۳۵	۰/۰۸۳	۱۲۰	۰/۱۰۹	۱۱۰	۰/۱۰۶	۹۰	۰/۱۲
۱۱۰	۰/۱۳	۱۰۰	۰/۱۱	۱۴۵	۰/۱۲۱	۱۵۰	۰/۱۲۱	۱۳۰	۰/۱۳۸	۱۲۵	۰/۱۲۵
۱۳۰	۰/۱۳۹	۱۱۰	۰/۱۲			۱۸۰	۰/۱۳۶	۱۸۰	۰/۱۲۶		

۳۰ دقیقه و غلظت برابر ۳ گرم در لیتر جاذب، بر روی پساب شبه‌واقعی کارخانه نساجی یزدبافت انجام شد و راندمان حذف برابر ۹۱/۸ درصد مشاهده شد که نمایانگر توانایی جذب بالای جاذب است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

راندمان حذف متیلن بلو در نمونه واقعی، توسط خاکستر فرار فعال شده با فرمالدئید در محیط اسیدی برابر ۹۱/۸ درصد بود. میزان جذب جاذب در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برابر ۱۶/۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. با توجه به آسانی فعال‌سازی جاذب، کم بودن زمان واکنش مورد نیاز و راندمان حذف بالا، کاربرد این جاذب در مقیاس صنعتی برای حذف آلاینده‌های رنگی مناسب است.

#### ۵- قدردانی

این پژوهش در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه انجام شد که به این وسیله از کمک‌های ایشان، تشکر و قدردانی می‌شود.

#### ۹-۳- بررسی میزان واجذب

با افزایش زمان تماس در فرایند جذب، میزان جذب قرائت شده در دستگاه اسپکتروفتومتر تا زمان تعادل کاهش و سپس افزایش پیدا کرد. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

افزایش جذب قرائت شده در دستگاه اسپکتروفتومتر، به معنی واجذب کاتیون‌های رنگ از سطح جاذب است. عمل واجذب در هر دو غلظت بالا و پایین رخ داد. در غلظت‌های بالا، چون میزان جذب از میزان واجذب بیشتر است، جذب قرائت شده در دستگاه همواره دارای سیر کاهشی بود. در غلظت‌های پایین که سریع‌تر به تعادل می‌رسند، عمل واجذب سریع‌تر نمایان می‌شود. این شرایط مستلزم انتخاب زمان واکنش مناسب برای جلوگیری از عمل واجذب در کاربرد جاذب در مقیاس صنعتی است. بر اساس گزارش زنده‌دل و همکاران در سال ۲۰۱۰، با افزایش زمان، عمل واجذب متیلن بلو بر روی پلیمر ترکیبی اتفاق افتاد، که نتایج با یافته‌های پژوهش حاضر مطابقت دارد [۲۶].

#### ۱۰-۳- راندمان حذف متیلن بلو در نمونه واقعی

راندمان حذف متیلن بلو در شرایط بهینه، یعنی با pH برابر ۹، زمان

#### ۶- مراجع

- Janoš, P., Buchtová, H., and Rýznarová, M. (2003). "Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash." *J. of Water Res.*, 37, 4938-4944.



2. Noori Motlagh, Z., Darvishi, R., Shams Khoram Abadi, Gh., Ghodini, H., and Foroughi, M. (2012). "Study of the effective parameters on decolorization of methylene blue using UV radiation in the presence of immobilized catalyst." *Scientific J. of Ilam University of Medical Sciences*, 21, 36-46. (In Persian)
3. Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., Chatsatapattayakul, N., Chairattanamanokorn, P., and Sananwai, N. (2010). "Alkaline treatment of biomass fly ash for reactive dye removal from aqueous solution." *J. of Desalination*, 261, 34-40.
4. Banerjee, S.S., Joshi, M.V., and Jayaram, R.V. (2006). "Effect of quaternary ammonium cations on dye sorption to fly ash from aqueous media." *J. of Colloid Interface Sci.*, 303, 477-483.
5. Keivani, M.B., Zare, K., Aghaie, H., and Ansari, R. (2009). "Removal of methylene blue dye by application of polyaniline nano composite from aqueous solutions." *J. of Phys. Theor. Chem.*, 6, 50-56.
6. Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., and Tang, M. (2009). "Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves." *J. of Desalination*, 245, 284-297.
7. Kumar, K.V., and Kumaran, A. (2005). "Removal of methylene blue by mango seed kernel powder." *J. of Biochemical Engineering*, 27, 83-93.
8. Kumar, K.V., and Porkodi, K. (2007). "Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*." *J. of Hazard. Mater.*, 146, 214-226.
9. Ghanizadeh, G., and Asgari, G. (2009). "Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char." *Iran J. of Health and Environ.*, 2, 104-113. (In Persian)
10. Gholami, M., Mohammadi, H., Mirhosseini, Sh., Ameri, A., and Javadi, Z. (2006). "Evaluation of powdered-activated carbon treatment (PACT) process in textile dye removal." *J. of Zanjan University of Medical Sciences*, 15, 59-70. (In Persian)
11. Saghi, M., Hekmatshoar, R., Vazeiri, T., Rahmani Sani, A., and Allahabadi, A. (2012). "Removal of reactive orange 3 dye from aqueous solution by biosorption technology." *Quarterly J. of Sabzevar University of Medical Sciences*, 19, 127-135. (In Persian)
12. Daneshvar, N., Khataee, A.R., Rasoulifard, MH., and Seyed Dorraji, M. (2007). "Removal of organic dyes from industrial wastewaters using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe (II), UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe (III) processes." *J. of Water and Wastewater*, 61, 34-42. (In Persian)
13. Jamalnejad, M.A.T., and Mortazavi, S. (2011). "Removal of color from aqueous solutions containing textile dyes by dolomite wastes." *J. of Water and Wastewater*, 80, 30-36. (In Persian).
14. Gupta, V., Ali, I., and Mohan, D. (2003). "Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents." *J. of Colloid Interface Sci.*, 265, 257-264.
15. Wang, S., and Zhu, Zh. (2005). "Sonochemical treatment of fly ash for dye removal from wastewater." *J. of Hazard. Mater.*, 126, 91-95.
16. Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A., and Zhu, Zh. (2005). "Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud." *J. of Water Res.*, 39, 129-138.
17. Lin, J.X., Zhan, S.L., Fang, M.H., Qian, X.Q., and Yang, H. (2008). "Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash." *J. of Environmental Management*, 87, 193-200.

18. Visa, M., and Duta, A. (2013). "Methyl-orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-Fenton systems." *J. of Hazard. Mater.*, 244, 773-779.
19. Palma, G., Freer, J., and Baeza, J. (2003). "Removal of metal ions by modified pinus radiata bark and tannins from water solutions." *J. of Water Res.*, 37, 4974-4980.
20. Özer, D., Dursun, G., and Özer, A. (2007). "Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull." *J. of Hazard. Mater.*, 144, 171-179.
21. Weng, C.H., and Pan, Y.F. (2007). "Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay." *J. of Hazard. Mater.*, 144, 355-362.
22. Yang, S-T., Chen, S., Chang, Y., Cao, A., Liu, Y., and Wang, H. (2011). "Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide." *J. of Colloid Interface Sci.*, 359, 24-29.
23. Bazrafshan, E., and Kord Mostafapour, F. (2012). "Evaluation of color removal of Methylene blue from aqueous solutions using plant stem ash of Persica." *J. of North Khorasan University of Medical Sciences*, 4, 523-532. (In Persian)
24. Ncibi, M.C., Mahjoub, B., and Seffen, M. (2007). "Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres." *J. of Hazard. Mater.*, 139, 280-285.
25. Özacar, M., and Şengil, İ.A. (2006). "A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time." *J. of Environmental Management*, 80, 372-379.
26. Zendehtdel, M., Barati, A., Alikhani, H., and Hekmat, A. (2010). "Removal of methylene blue dye from wastewater by adsorption onto semi-impenetrating polymer network hydrogels composed of acrylamide and acrylic acid copolymer and polyvinyl alcohol." *Iranian J. of Environmental Health Science and Engineering*, 7, 15-23. (In Persian)