

Evaluation of Aerogel in Permeable Reactive Barrier to Remove MTBE from Aqueous Solution

H. Hasheminejad¹, N. Felegari²

1. Assist. Prof., Department of Civil Engineering, Isfahan University of Technology, 84156-83111, Isfahan, Iran
(Corresponding Author) hhasheminejad@cc.iut.ac.ir
2. MSc graduated student, Department of Civil Engineering, Isfahan University of Technology, 84156-83111, Isfahan, Iran

(Received Sep. 25, 2019 Accepted Jan. 18, 2020)

To cite this article:

Hasheminejad, H., Felegari, N. 2020. "Evaluation of aerogel in permeable reactive barrier to remove MTBE from aqueous solution" Journal of Water and Wastewater, 31(5), 103-115.
Doi: 10.22093/wwj.2020.202903.2932. (In Persian)

Abstract

MTBE is one of the most common hydrocarbon compounds in crude oil that leaks into groundwater through reservoir leaks. The use of MTBE in gasoline compounds has increased significantly and has caused groundwater pollution. In this study, the permeable reactive barrier technology was used to remove MTBE from aqueous solution. In this study, aerogels were used as adsorbents in permeable reactive barrier to remove MTBE from aqueous solution. SEM, BET, XRF and solid addition methods were used to determine the adsorbent properties. In experiments under batch conditions the effect of contact time, pH, adsorption isotherm and adsorption kinetics were investigated. Continuous experiments were studied for determination of bed life and adsorbent performance in PRB. The capacity of this adsorbent was obtained in batch experiments, 6.25 mg/g Aerogel. The equilibrium time in batch experiments was about 60 min and the optimum pH was about 6. In the adsorption isotherm studies, the Freundlich model and in the kinetic studies, the pseudo-second-order model had the best fit with the data. In this study, the PRB was evaluated by continuous tests. The aerogel adsorbent had an adsorption capacity of 13.4 mg/g Aerogel (bed depth of adsorbent was 6 cm). Also, the PRB bed life was calculated and determined. The use of Aerogel in PRB was evaluated as an effective agent in MTBE removal.

Keywords: MTBE Contaminant, Aerogel, PRB, Permeable Reactive Barrier.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۵، صفحه: ۱۱۵-۱۰۳

ارزیابی استفاده از آبروژل در دیواره واکنشگر نفوذپذیر به منظور حذف MTBE از آب‌های آلوده

هستی هاشمی نژاد^۱، نیمان فعله‌گری^۲۱- استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱، اصفهان، ایران
(نویسنده مسئول) hhasheminejad@cc.iut.ac.ir۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران،
دانشگاه صنعتی اصفهان، ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱، اصفهان، ایران

(دریافت ۹۷۷/۳ پذیرش ۹۷۱/۰/۲۸)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

هاشمی نژاد، ه.، فعله‌گری، ن.، ۱۳۹۹، "ارزیابی استفاده از آبروژل در دیواره واکنشگر نفوذپذیر به منظور حذف MTBE از آب‌های آلوده"
مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۵)، ۱۱۵-۱۰۳. Doi: 10.22093/wwj.2020.202903.2932

چکیده

MTBE یکی از رایج‌ترین ترکیبات هیدروکربن نفت خام است که از طریق نشت‌های مخازن به آب‌های زیرزمینی وارد می‌شود. کاربرد MTBE در ترکیبات بنزین، به‌طور قابل توجهی افزایش یافته و باعث آلودگی آب‌های زیرزمینی شده است. در این پژوهش از فناوری دیواره‌های واکنشگر نفوذپذیر، برای حذف MTBE از آب و از آبروژل به‌عنوان جاذب استفاده شد. به‌منظور تعیین مشخصات این جاذب از آزمایش‌های SEM، BET، XRF و روش افزودن جامد بهره گرفته شد. در آزمایش‌های در شرایط ناپیوسته اثر زمان تماس و pH و مطالعات جذب هم‌دما و سینتیک جذب بررسی شد. در مطالعات پیوسته مقدار عمر بستر و عملکرد جاذب در PRB بررسی شد. ظرفیت این جاذب در آزمایش‌های ناپیوسته، ۶/۲۵ mg/g آبروژل، حاصل شد. محدوده زمان تعادل در آزمایش‌های ناپیوسته برابر با ۶ دقیقه و pH بهینه در حدود ۶ تعیین شد. در پژوهش‌های هم‌دمای جذب، مدل فروندلیچ و در بررسی مدل سینتیک حاکم بر فرایند، مدل شبه‌مرتبه دوم دارای بهترین برازش با داده‌ها بود. همچنین در این پژوهش به ارزیابی بستر PRB حاوی آبروژل توسط آزمایش‌های پیوسته پرداخته شد. جاذب آبروژل در این بستر (عمق جاذب در بستر ۶ سانتی‌متر)، ظرفیت جذب معادل ۱۳/۴ mg/g آبروژل داشت. همچنین عمر بستر PRB محاسبه و تعیین شد. استفاده از آبروژل در PRB به‌عنوان یک ماده موثر در حذف MTBE ارزیابی شد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده MTBE، آبروژل، PRB، دیواره واکنشگر نفوذپذیر

۱- مقدمه

زیادی از منبع آلودگی به فواصل دورتر در آب حرکت کند. MTBE دارای عوارض جانبی برای سلامتی به‌طور مثال حالت تهوع، سردرد، سرگیجه و مشکلات تنفسی است و توسط USEPA^۳ به‌عنوان مواد سرطان‌زا شناخته شده است (Aivalioti et al., 2010). دیواره‌های واکنشگر نفوذپذیر^۴ یکی از تکنولوژی‌های مؤثر برای حذف آلودگی از آب‌های زیرزمینی هستند. PRBs یک روش

متیل ترشری بوتیل اتر^۱ یکی از گروه‌های مواد شیمیایی است که به‌طور رایج به‌عنوان اکسینات‌ها^۲ (به‌دلیل افزایش محتوای اکسیژن سوخت) شناخته می‌شود. (Khosravi et al., 2015). MTBE دارای مقدار حلالیت زیاد در آب است و قابلیت تجزیه بیولوژیکی آن در خاک کم است، به‌همین دلیل می‌تواند با سرعت

³ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

⁴ Permeable Reactive Barrier (PRBs)

¹ Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)

² Oxygenates



نسبت‌های بهینه در حذف آلودگی برای هر ماده واکنش‌دهنده برای حذف ترکیبات آلی و غیرآلی تعیین شد. همچنین آنها پی بردند که روش PRBs برای حذف سرب و ۱۶ ترکیب PAHs^۳ مناسب و مؤثر است (Zhou et al., 2014).

در سال ۲۰۱۷ مایاکلا و همکاران، از نوعی خاص از الیاف گیاهی به نام Cabuya به عنوان بستر PRBs برای حذف آلاینده‌های فلزات سنگین از سفره آب‌های زیرزمینی استفاده کردند (Mayacela et al., 2017).

در سال ۱۳۸۸ نیکخواه منفرد و همکاران، به بررسی حذف MTBE از آب توسط خاک پرداختند. نتایج آزمایش‌ها نشان دهنده این بود که خاک منطقه شهر ری پتانسیل زیادی در جذب MTBE دارد (Nikkhah Monfared et al., 2009).

در سال ۱۳۹۳ خسروی و همکاران، از نوعی خاص از کامپوزیت‌ها به نام نانو کامپوزیت زئولیت- پلیمر به عنوان ماده واکنش‌دهنده در PRBs برای بررسی امکان حذف MTBE از آب‌های زیرزمینی استفاده کردند. (Khosravi et al., 2015).

با توجه به اهمیت حذف MTBE از منابع آبی و دسترسی به آب با کیفیت بالاتر و همچنین مؤثر بودن فناوری PRBها، در این پژوهش هدف ارزیابی امکان حذف MTBE از آب آلوده توسط دیواره‌های واکنشگر نفوذپذیر، توسط یک ماده آب‌گریز ارزان قیمت به نام آبروژل است. به منظور دستیابی به این هدف، پژوهش بر روی عوامل مؤثر بر روی واکنش‌ها و ارزیابی و تعیین نحوه عملکرد این مواد در محدوده غلظت‌های موجود در آب‌های زیرزمینی در آزمایش‌های ناپیوسته و پیوسته مدنظر است. هدف اصلی از آزمایش‌های ناپیوسته در این پژوهش، ارزیابی امکان حذف MTBE توسط جاذب آبروژل و هدف از آزمایش‌های پیوسته، ارزیابی طراحی بستر مناسب برای به‌کارگیری در بستر PRB شبیه‌سازی شده در آزمایشگاه بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- روش تهیه آب آلوده به MTBE

در این پژوهش از آلاینده MTBE (با فرمول مولکولی $C_5H_{12}O$) خریداری شده از شرکت مرک^۴ آلمان استفاده شد. همچنین آنالیز غلظت این ماده در آب با استفاده از روش COD انجام شد. برای

اصلاح درجا به صورت غیرفعال است و نسبت به سایر روش‌های تصفیه به دلیل عملیات اجرایی و هزینه‌های نگهداری کم در محل بسیار مقرون به صرفه است. PRBs شامل ایجاد یک محیط مناسب واکنش بین ماده واکنش‌دهنده موجود در دیواره با ماده آلاینده موجود در آب زیرزمینی، در مسیر حرکت پلوم آلودگی است (Chiu et al., 2013). در شکل ۱ نمونه‌ای از دیواره‌های واکنشگر نفوذپذیر مشاهده می‌شود.

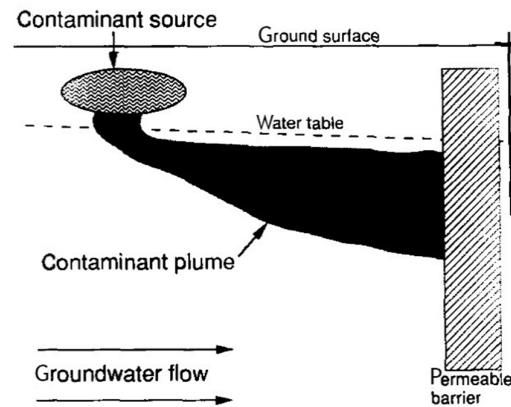


Fig. 1. Permeable reactive barriers and groundwater passage (Aivalioti et al., 2010)

شکل ۱- دیواره‌های واکنشگر نفوذپذیر و مسیر عبور آب زیرزمینی (Aivalioti et al., 2010)

در سال ۲۰۱۴ محمودلو و همکاران، به بررسی ارزیابی عملکرد دیواره‌های واکنشگر نفوذپذیر در اکسیداسیون آلاینده‌های تری‌کلرواتیلن^۱، تولوئن و بخارهای اتانول پرداختند. در این پژوهش، پتاسیم پرمنگنات در دیواره‌های واکنشگر نفوذپذیر برای اکسیداسیون بخارهای ترکیبات آلی فرار با موفقیت استفاده شد (Mahmoodlu et al., 2014).

در سال ۲۰۱۴ ژو و همکاران به بررسی ارزیابی عملکرد دیواره‌های واکنشگر نفوذپذیر در اصلاح آب‌های زیرزمینی آلوده به شیرابه‌های محل دفن زباله پرداختند. در پایلوت آزمایشگاهی ساخته شده، مخلوط‌هایی از آهن صفر ظرفیتی^۲، زئولیت و کربن فعال به عنوان مواد واکنش‌دهنده استفاده شد. در این پژوهش،

³ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

⁴ Merck

¹ Trichloro Ethylene (TCE)

² Zero Valent Iron (ZVI)



جدول ۱- درصد عناصر تشکیل دهنده آبروژل

Table 1. Constituents percentage of aerogel

Constituents	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Miscellaneous
Percentage	30.343	0.01	0.039	0.025	0.013	0.014	0.008	69.548

شکل ۳ مشاهده می شود با استفاده از این روش نقطه تقاطع منحنی با محور افقی در حدود $pH = 4/9$ است که این مقدار به عنوان pH_{ZPC} جاذب مشخص شد. این نقطه بار الکتریکی سطح جاذب را مشخص می کند و بنابر تعریف نقطه بار صفر، در مقدار pH محیطی

ساخت محلول آلاینده ابتدا مقدار $1/35$ میلی لیتر MTBE درون بالن ۱ لیتر اضافه و سپس با آب مقطر ۲ بار تقطیر به حجم رسانده شد. این محلول دارای غلظت MTBE ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر بود. سپس با رقیق سازی این محلول استوک آب آلوده با غلظت مورد نیاز ۵۰ میلی گرم در لیتر MTBE تهیه شد.

۲-۲- جاذب مصرفی

جاذب مورد استفاده در این پژوهش (آبروژل) ماده ای آب گریز با تخلخل بسیار زیاد است که در فضای خالی خود می تواند مقدار فراوانی از ماده خارجی را جذب کند. آبروژل ها در حالت معمولی تا حجمی نزدیک به ۹۰ درصد از هوا پر شده اند و استحکام زیاد چهارچوب آن کمک می کند تا ساختار متخلخل، از هم نپاشد. آبروژل مورد استفاده در این پژوهش در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان توسط شرکت دانش بنیان واکنش صنعت پارس تولید شده و دارای چگالی 0.05 گرم بر سانتی متر مکعب بود. بر اساس آزمایش اندازه گیری سطح ویژه انجام شده در پژوهشکده نانو دانشگاه صنعتی اصفهان، مقدار سطح مخصوص آبروژل مصرفی 817 مترمربع بر گرم اندازه گیری شد. اجزای تشکیل دهنده جاذب با استفاده از آزمایش XRF مطابق جدول ۱ تعیین شد.

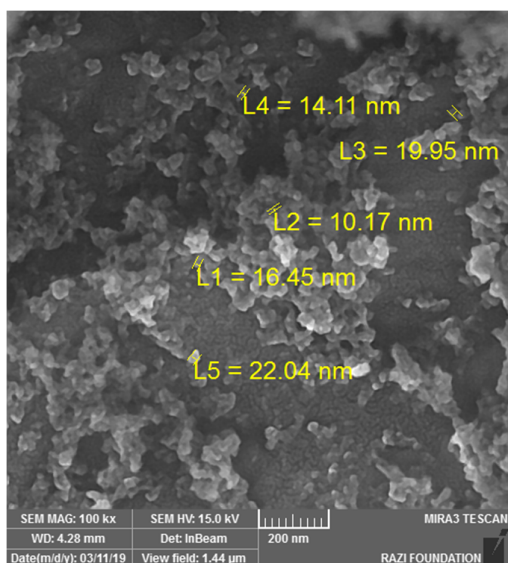


Fig. 2. SEM image of aerogel at 100 KX

شکل ۲- تصویر SEM آبروژل در مقیاس ۱۰۰ KX

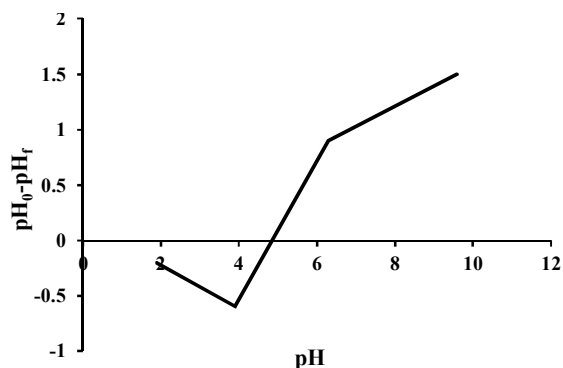


Fig. 3. pH_{ZPC} determination for used aerogel

شکل ۳- نمودار تعیین pH_{ZPC} برای آبروژل مصرفی

همچنین اندازه ذرات و حفرات موجود در آبروژل مصرفی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ موجود در آزمایشگاه بنیاد علوم کاربردی رازی تهران، تعیین شد که در تصاویر شکل ۲، نشان داده شده است. با توجه به این تصاویر، مشاهده می شود قطر ذرات آبروژل در محدوده اندازه $10/17$ تا $22/04$ نانومتر قرار دارد. همچنین در این شکل ها حفراتی نیز قابل مشاهده است که برای جذب MTBE بسیار مناسب هستند.

همچنین نقطه بار صفر آبروژل مصرفی با روش افزودن جامد^۳ تعیین شد (Chen et al., 2010). همان طور که در

¹ Brunauer- Emmett- Teller (BET)

² Scanning Electron Microscope (SEM)

³ Solid Additional



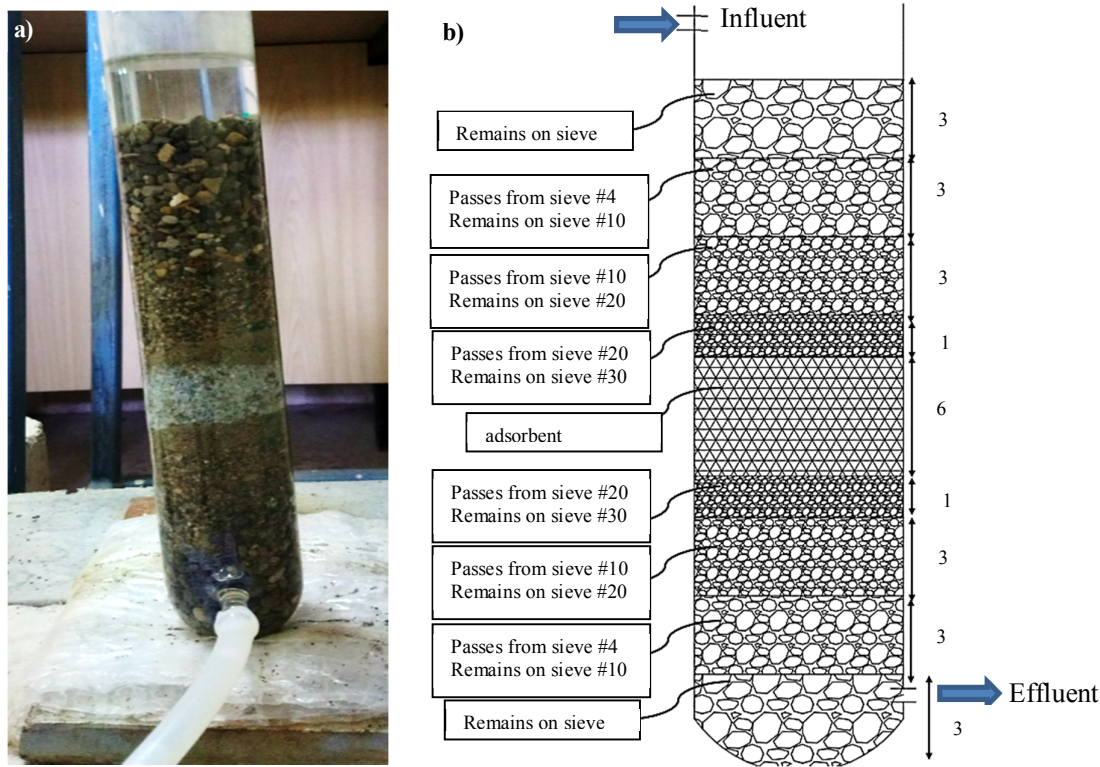


Fig. 4. a) Image of used pilot b) schematic of used PRB laboratory pilot
 شکل ۴-ا) تصویر پایلوت مورد استفاده (ب) شماتیک پایلوت آزمایشگاهی PRB مورد استفاده

پیوسته عملکرد جاذب در دیواره‌های واکنشگر نفوذپذیر و تعیین عمر بستر ارزیابی شد که در ادامه به آن پرداخته شده است.

۲-۴-۱- آزمایش‌های ناپیوسته

آزمایش‌های ناپیوسته به منظور بررسی اثر زمان تماس و pH بر روی حذف MTBE توسط آبروژل استفاده شد. به این منظور آبروژل با غلظت ۵ گرم در لیتر درون آب آلوده به MTBE با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر ریخته و ظرف بر روی شیکر قرار گرفت. سپس از ظروف در بازه‌های زمانی مورد نظر نمونه برداری و غلظت MTBE باقی‌مانده برحسب مقدار COD (با روش 5220D استاندارد متد) تعیین شد. در جدول ۲ شرایط انجام آزمایش‌های ناپیوسته برای جاذب مورد نظر ارائه شده است. در این پژوهشی آزمایش‌های ۳ بار تکرار انجام شد و میانگین آنها استفاده شد. در نهایت کارایی حذف آلاینده از معادله ۱ و ظرفیت جذب جاذب از معادله ۲ محاسبه شد.

بیشتر از ۴/۹ بار سطح جاذب منفی و در مقدار کمتر این نقطه بار سطح جاذب مثبت است.

۲-۳- پایلوت مورد استفاده

پایلوت دیواره واکنش‌دهنده نفوذپذیر در این پژوهش از جنس شیشه و به شکل استوانه‌ای با ابعاد ارتفاع ۴۰ سانتی‌متر و قطر ۵ سانتی‌متر استفاده شد. شماتیک این پایلوت به همراه مشخصات فیلترهای مورد استفاده در لایه‌های بالا و پایین جاذب در شکل ۴ قابل مشاهده است. شن و ماسه مورد استفاده در فیلتر پایلوت، قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر غوطه‌ور شده تا کلوخه‌های آن در آب حل و سایر مواد آلی آن شسته شوند. پس از خشک شدن در دمای محیط به مدت ۵ روز، الک شدند.

۲-۴- روش انجام آزمایش

در این پژوهش ابتدا با استفاده از روش ناپیوسته^۱ پارامترهای مؤثر بر حذف MTBE توسط آبروژل تعیین و سپس با استفاده از روش

^۱ Batch Method



جدول ۲- شرایط آزمایش‌های ناپیوسته

Table 2. Conditions for batch experiments

Adsorbent type	Mass of adsorbent (g/L)	Initial pH	Shaking rate (rpm)	Sampling time (min)	Initial concentration (mg/L)
Aerogel	5	2,6,9	200	10,20,30,60,120,240,1440	50

جدول ۳- شرایط آزمایش‌های پیوسته

Table 3. Conditions for continuous tests

Adsorbent type	Adsorbent height in column (cm)	Initial pH	Initial concentration	Sampling time (min)	Adsorbent mass in column (gr)
Aerogel	6	6	50	3,6,9,12,15,20,25,30,60,90,120,150,210,270,300,330,450,480	77.8

نوع مواد آلی به آزمایش اصلی بود. سپس توسط پمپ هیدرواستاتیک تعبیه شده محلول حاوی MTBE با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر با دبی ثابت ۰/۵ میلی‌لیتر در ثانیه به ستون‌ها وارد شد. در پایان با کمک آزمایش COD، غلظت MTBE از نمونه‌های تهیه شده، تعیین شد. در جدول ۳ شرایط آزمایش پیوسته برای جاذب مدنظر ارائه شده است.

همچنین به منظور کنترل فراریت MTBE در آزمایش‌های ناپیوسته در زمان انجام آزمایش‌ها، پایلوتی مشابه با پایلوت اصلی با در نظر گرفتن گوی شیشه‌ای به جای جاذب (به‌عنوان شاهد) آزمایش و بررسی شد.

در ادامه با توجه به اینکه عمر بستر^۱ در پایلوت‌های PRB طراحی شده، از جمله پارامترهای مهم برای ارزیابی عمر کارایی مواد واکنش‌دهنده مورد استفاده در این نوع ستون‌ها به‌شمار می‌آید، این پارامتر در ستون‌های شبیه‌سازی شده با در نظر گرفتن زمان تماس با بستر خالی^۲ برابر ۱۰ دقیقه است به‌صورت زیر محاسبه شد

گام ۱: محاسبه نرخ مصرف جاذب برای حذف MTBE

$$n = \frac{m_{\text{Adsorbent}}}{Qt} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} \quad (3)$$

گام ۲: محاسبه جرم جاذب موردنیاز برای زمان EBCT= ۱۰ min

$$m = EBCT \times Q \times \rho_{\text{adsorbent}} \quad (4)$$

¹ Bed Life

² Empty Bed Contact Time

$$\%R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

که در آن

R درصد حذف آلاینده، C_i غلظت اولیه آلاینده در محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت آلاینده پس از تماس با جاذب برحسب میلی‌گرم در لیتر، m جرم جاذب، q ظرفیت جذب جاذب و V حجم نمونه است.

با توجه به فراریت MTBE به‌منظور کنترل کاهش غلظت آلاینده در زمان انجام آزمایش‌های، یک نمونه از آب آلوده با شرایط مشابه با سایر نمونه‌ها بدون اضافه کردن جاذب، به‌عنوان شاهد آزمایش و بررسی شد.

۲-۴-۲- آزمایش‌های پیوسته

در این قسمت از پژوهش به‌منظور بررسی عملکرد جاذب در شرایط پیوسته در بستر PRB، از پایلوتی با مشخصات شکل ۴ استفاده شد. آب آلوده از طریق پمپ موجود در مخزن وارد ستون شده و از ماده جاذب عبور می‌کند. قبل از شروع به پمپ کردن آب آلوده به داخل ستون‌ها، برای جلوگیری از خطاهای آزمایش، به‌مدت ۲۴ ساعت آب مقطر سالم از این ستون‌ها عبور داده شد. علت این کار شستشوی کامل خاک درون ستون از هرگونه ماده آلی و ورود این



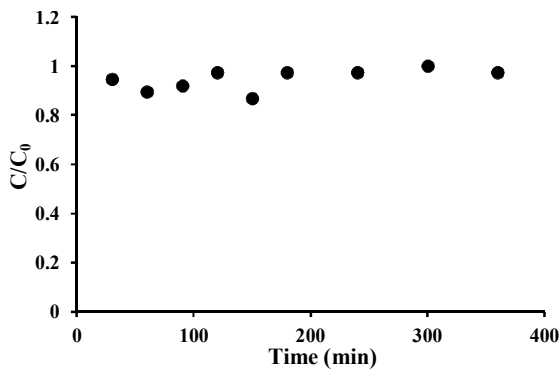


Fig. 6. Breakthrough curve of MTBE removal in continuous control experiments (initial concentration = 50 mg/l, flow rate = 0.5 ml/s, pH = 6, temperature = 22 °C)

شکل ۶- منحنی در رو حذف MTBE در آزمایش‌های شاهد پیوسته (غلظت اولیه آلاینده = ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دبی جریان = ۰/۵ میلی‌لیتر در ثانیه، pH=۶، دما=۲۲ درجه سلسیوس)

همان طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، در آزمایش‌های ناپیوسته تغییرات درصد حذف MTBE در زمان‌های مختلف کمتر از ۸ درصد است. شکل ۶ نیز نشان می‌دهد که در طول آزمایش‌های شاهد، حذف قابل ملاحظه‌ای از آلاینده توسط بستر ماسه‌ای موجود در پایلوت، مشاهده نشده است. در نتیجه در طول آزمایش‌های بعدی می‌توان تمامی حذف MTBE را به ماده جاذب نسبت داد. مشاهده اندک حذف MTBE (کاهش در غلظت COD) در نمونه آب آلوده، می‌تواند به دلیل امکان تبخیر/فرار سازی و یا جذب احتمالی مواد آلاینده به جداره ظروف آزمایش و یا پایلوت باشد.

۳-۱- نتایج آزمایش‌های ناپیوسته

۳-۱-۱- زمان تعادل جذب

پس از انجام آزمایش‌های ناپیوسته کارایی حذف MTBE توسط آبروژل در زمان‌های مورد آزمایش محاسبه شد. این تغییرات در شکل ۷ نشان داده شده است.

همان طور که در شکل ۷ قابل ملاحظه است، فرایند جذب به ۲ مرحله سریع و آهسته تقسیم می‌شود. در مرحله اول سرعت جذب به دلیل خالی بودن مکان‌های جذب بر روی سطح جاذب و در نتیجه بالا بودن گرادیان غلظت آلاینده بین محلول و سطح جاذب، زیاد

گام ۳: محاسبه حجم آب تصفیه شده در مدت زمان

$$EBCT = 10 \text{ min}$$

$$V = \frac{m}{n} \quad (5)$$

گام ۴: محاسبه عمر بستر

$$\text{Bed life} = \frac{V}{Q} \quad (6)$$

که در آن

$m_{\text{Adsorbent}}$ جرم جاذب مورد نظر بر حسب گرم، C_0 غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، $\rho_{\text{Adsorbent}}$ جرم مخصوص جاذب، Q دبی عبوری بر حسب مترمکعب در ثانیه، m جرم جاذب مورد نیاز برای زمان $EBCT = 10$ در بستر PRBS، V حجم آب تصفیه شده و n نرخ مصرف جاذب است.

۳- نتایج و بحث

نتایج آزمایش‌های شاهد در شرایط ناپیوسته و پیوسته به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ قابل مشاهده است.

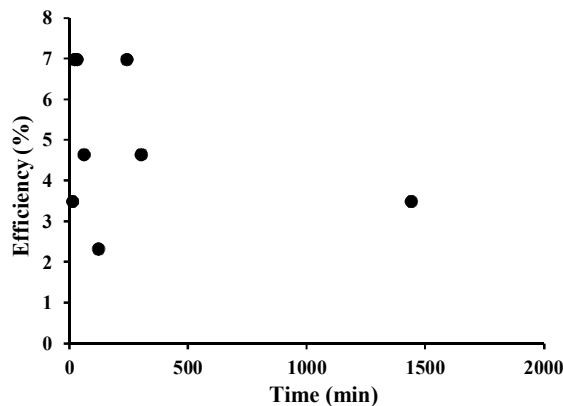


Fig. 5. MTBE removal efficiency in batch control experiments (initial concentration=50 mg/l, shaking rate = 200 rpm, pH=6, temperature = 22 °C)

شکل ۵- نمودار کارایی حذف MTBE در آزمایش‌های شاهد ناپیوسته (غلظت اولیه آلاینده = ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دور شیکر = ۲۰۰ rpm، pH=۶، دما=۲۲ درجه سلسیوس)



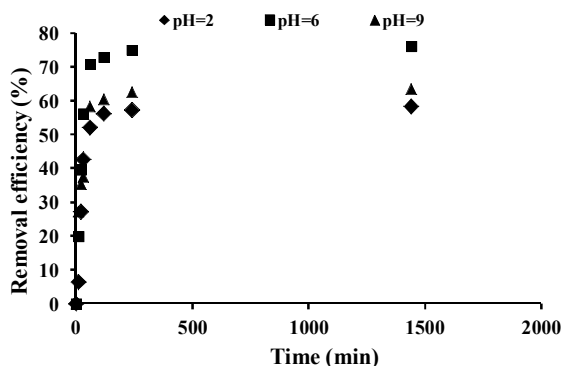


Fig. 8. Removal efficiency versus time at pH values of 9, 6, 2 for the aerogel (initial concentration =50 mg/l, shaking rate=200 rpm, temperature =22 °C, adsorbent concentration = 5 g/l)

شکل ۸- نمودار تغییرات کارایی حذف بر حسب زمان در مقدار pH های ۹، ۶، ۲ برای جاذب آبروژل (غلظت آلاینده = ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دور شیکر = ۲۰۰ rpm، دما = ۲۲ درجه سلسیوس، غلظت جاذب = ۵ گرم در لیتر)

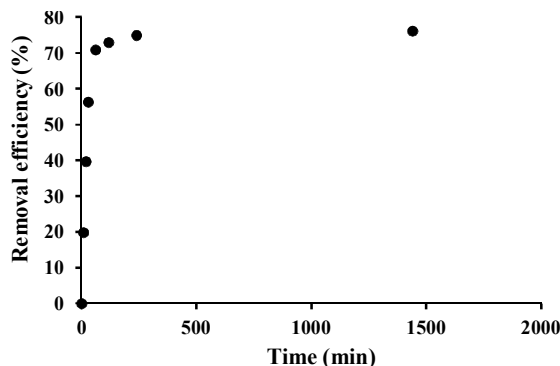


Fig. 7. MTBE removal efficiency in batch experiments by aerogel

(initial concentration =50 mg/l, shaking rate= 200 rpm, pH=6, temperature =22 °C, adsorbent concentration =5 g/l)
شکل ۷- نمودار کارایی حذف MTBE در آزمایش‌های ناپیوسته توسط آبروژل (غلظت اولیه آلاینده = ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دور شیکر = ۲۰۰ rpm، دما = ۲۲ درجه سلسیوس، غلظت جاذب = ۵ گرم در لیتر)

جدول ۴- مقدار ظرفیت جذب آبروژل در pH های متفاوت

(غلظت آلاینده = ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دور شیکر = ۲۰۰ rpm، دما = ۲۲ درجه سلسیوس، غلظت جاذب = ۵ گرم در لیتر)

Table 4. Adsorption capacity of the aerogels at different pH (initial concentration =50 mg/l, shaking rate=200 rpm, temperature=22°C, adsorbent concentration = 5g/l)

	pH=2	pH=6	pH=9
Adsorption capacity of aerogel (mg/g)	4.92	6.25	5.3

علت مشاهده این نتایج را می‌توان در ماهیت MTBE به‌عنوان یک ماده آلی دانست. چرا که در پژوهش‌های گذشته بر روی جذب مواد آلی به‌وسیله کربن فعال نیز گزارش شده که در شرایطی که pH محلول به‌صورتی باشد که مولکول‌ها قادر به یونیزه شدن باشند (به‌دلیل افزایش حلالیت) ظرفیت جذب کاهش می‌یابد (Chen et al., 2010). در این پژوهش نیز ماده آلاینده مورد بررسی MTBE یک ترکیب آلی و از خانواده مشابه هیدروکربن‌های آلیفاتیک اشباع شده است. این ترکیبات دارای پیوندهای C-H است که H⁺ در این پیوند به کربن غیراشباع یا کربن رادیکال متصل است. پدیده فوق مزوج شدن^۱ از پدیده‌هایی است که در مورد چنین ترکیباتی،

است و بیشترین درصد حذف در این مرحله رخ داده است. در مرحله بعد سرعت جذب بسیار کم شده و درصد حذف به‌دلیل پر شدن مکان‌های جذب و کاهش گرادیان غلظت بین سطح جاذب و محلول تقریباً ثابت می‌شود. در نگاه کلی به نمودار می‌توان مشاهده کرد که نرخ تغییرات جذب با گذشت زمان کاهش یافته و مقدار تغییرات به صفر نزدیک می‌شود. بنابر تعریف آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا که دست یافتن به نرخ تغییرات کمتر از ۵ درصد را بیانگر زمان تعادل جذب می‌داند (Agency, 1998)، می‌توان زمان تماس ۶۰ دقیقه را به‌عنوان زمان تعادل جذب در نظر گرفت. ظرفیت جذب آبروژل در این زمان برابر Aerogel mg/g ۶/۲۵ در شرایط آزمایشگاهی pH محلول برابر ۶ و دمای محیط برابر با ۲۲ درجه سلسیوس محاسبه شد.

۳-۱-۲- بررسی اثر pH

برای یافتن تأثیر pH در کارایی حذف، آزمایش‌های ناپیوسته مربوط به تغییرات pH در طول زمان انجام شد. همان‌طور که از شکل ۸ و جدول ۴ می‌توان مشاهده کرد، بیشترین کارایی حذف و بیشترین ظرفیت جذب برای آبروژل در شرایط pH خنثی به‌دست آمده است.

¹ Hyperconjugation



بر روی سطح جاذب (میلی‌گرم/گرم) و a (لیتر/میلی‌گرم) ثابت مدل لانگمیر و K_f و n ثابت مدل فروندلیچ و A ثابت مدل بت هستند.

شکل ۹ تغییرات q_e برحسب C_e را نشان می‌دهد. پس از رسم منحنی‌های موردنیاز برای هر مدل خط راستی از نقاط عبور داده شده که نتایج هر یک از مدل‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است. مقدار ضریب تعیین (R^2) نشان می‌دهد که مدل هم‌دمای فروندلیچ با مقدار جذب MTBE توسط آبروژل دارای هم‌بستگی بهتری است. مدل هم‌دمای جذب فروندلیچ نشان‌دهنده سطح غیریکنواخت آبروژل مورد استفاده است.

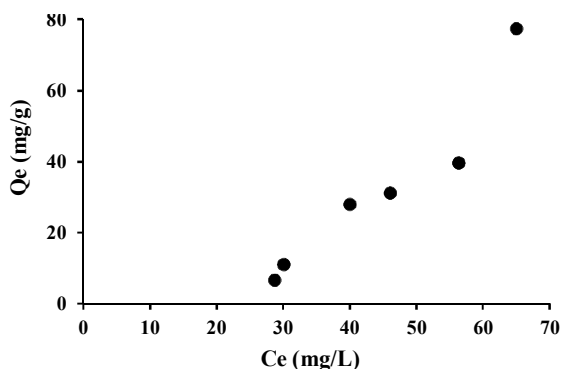


Fig. 9. Equilibrium adsorption capacity (q_e) versus C_e (initial concentration = 50 mg/l, shaking rate = 200 rpm, pH=6, temperature = 22 °C)

شکل ۹- نمودار ظرفیت جذب در حالت تعادل (q_e) برحسب C_e (غلظت اولیه آلاینده = ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دور شیکر = ۲۰۰ rpm، pH=۶، دما = ۲۲ درجه سلسیوس)

۳-۱-۴- سینتیک جذب

به منظور مدل‌سازی سینتیک جذب، داده‌های آزمایشگاهی اثر زمان بر جذب با مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول (معادله ۱۰)، شبه‌مرتبه دوم (معادله ۱۱) و ایلویچ (معادله ۱۲) مدل‌سازی شدند. برآزش این مدل‌ها بر داده‌ها در شکل ۱۰ نشان داده شده است

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (11)$$

به خصوص ترکیباتی که دارای پیوندهای بیشتر H^+ هستند رخ می‌دهد. این پدیده می‌تواند موجب یونیزه شدن ترکیبات و رهاسازی H^+ در محلول شود.

در pHهای کم، غلظت H^+ در محلول زیاد است و به این ترتیب به نظر می‌رسد تمایل بین H^+ موجود در محلول و گروه‌های تابع سطحی دارای بار منفی موجود بر روی سطح جاذب بیشتر از نیروی بین ترکیبات آلی و این گروه‌های تابع سطحی است. بنابراین یون هیدروژن جذب شده بر روی سطح جاذب می‌تواند از تعداد مکان‌های جذب موجود بر روی سطح جاذب کاسته و ظرفیت جذب جاذب را برای MTBE کاهش دهد (Hasheminejad et al., 2013, Smith and March, 2006)

۳-۱-۳- مدل‌سازی جذب هم‌دما

در طراحی سیستم‌هایی که به روش جذب سطحی عمل می‌کنند، تعیین جذب هم‌دما دارای اهمیت ویژه‌ای است. در این بررسی‌ها ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل با کمک ثابت‌های ویژه‌ای که بیانگر خصوصیات سطح و تمایل جاذب برای جذب ماده آلاینده است، بیان می‌شود. به منظور تعیین مدل جذب هم‌دما در این پژوهش از فرم خطی سه مدل فروندلیچ، لانگمیر و بت استفاده شد که به ترتیب به صورت معادله ۷ تا ۹ قابل بیان است

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n}(C_e) \quad (7)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_M} + \frac{1}{aQ_M C_e} \quad (8)$$

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{AQ_M} + \frac{A-1}{AQ_M C_s} C_e \quad (9)$$

که در آن

q_e (میلی‌گرم/گرم) ظرفیت جذب جاذب در غلظت تعادلی، C_e (میلی‌گرم در لیتر) غلظت MTBE در حالت تعادل، C_s غلظت اشباع ماده جذب‌شونده (میلی‌گرم در لیتر)، Q_M بیشترین مقدار MTBE در واحد وزن جاذب به منظور تشکیل یک تک لایه^۱ کامل

¹ Monolayer



جدول ۵- مقدار مدل‌های هم‌دمای جذب لانگمیر، فروندلیچ و بت

Table 5. The values of Langmuir, Freundlich and BET adsorption isotherm models

Model	Model equation	Model parameters	R ²
Langmuir isotherm model	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_M} + \frac{1}{aQ_M C_e}$	-11.05 Q _M (mg/g) -0.015 a (L/mg)	0.837
Freundlich isotherm model	$\ln(q_e) = \ln(K_f) + (1/n) \ln(C_e)$	0.0014 K _f [(mg/g)(L/mg) ^(1/n)] 0.385 n	0.927
BET isotherm model	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{AQ_M} + \frac{A - 1}{AQ_M} \frac{C_e}{C_s}$	0.07 A 222.17 Q _M (mg/g)	0.383

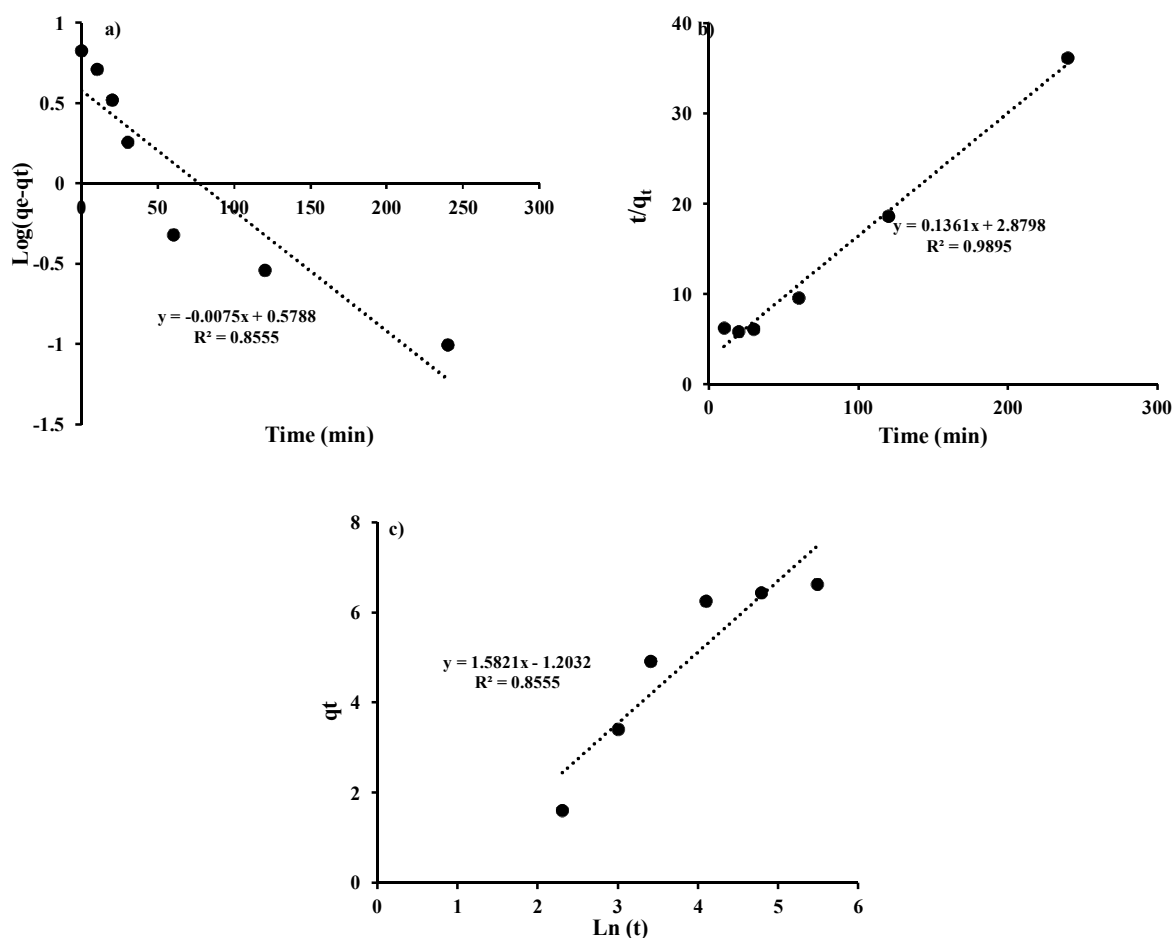


Fig. 10. MTBE adsorption kinetics by aerogel a) pseudo-first-order kinetics model b) pseudo-second-order kinetics model c) Elovich kinetics model (initial concentration = 50 mg/l, shaking rate = 200 rpm, pH = 6, temperature = 22 °C, adsorbent concentration = 5 g/l)
 شکل ۱۰- سینتیک فرایند جذب MTBE توسط آیروزل الف) مدل شبه‌مرتبه اول ب) مدل شبه‌مرتبه دوم ج) مدل ایلوویچ
 (غلظت اولیه آلاینده = ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دور شیکر = ۲۰۰ rpm، pH = ۶، دما = ۲۲ درجه سلسیوس، غلظت جاذب = ۵ گرم در لیتر)



جدول ۶- مقدار مدل‌های سینتیک جذب شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و ایلویچ

Table 6. The values of Langmuir, Freundlich and BET adsorption isotherm models

Model	Model equation	Model parameters		R ²
Pseudo-first-order kinetics model	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$	0.0172	K ₁	0.856
Pseudo-second-order kinetics model	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$	0.0064	K ₂	0.989
Elovich kinetics model	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	0.74	α	0.855
		0.632	β	

۱۳/۴ mg MTBE/gr Aerogel محاسبه شد. لازم به ذکر است که برای محاسبه ظرفیت جذب جاذب موجود در بستر ستون، از رابطه نسبت مساحت زیرمنحنی دررو بر جرم جاذب استفاده شده است. علت این عملکرد فوق‌العاده (افزایش حدوداً دو برابری ظرفیت جذب آبروژل در بستر PRB نسبت به حالت ناپیوسته) در مورد جاذب آبروژل این امر می‌تواند باشد که در هنگام انجام آزمایش‌های ناپیوسته جاذب آبروژل به علت وزن فوق‌العاده سبکی که داشت، بر روی آب شناور بود و حتی در زمانی که بر روی شیکر نیز قرار داشت، تنها قسمت‌های کمی از آن داخل آب شناور بودند و بقیه بر روی سطح آب معلق ماندند.

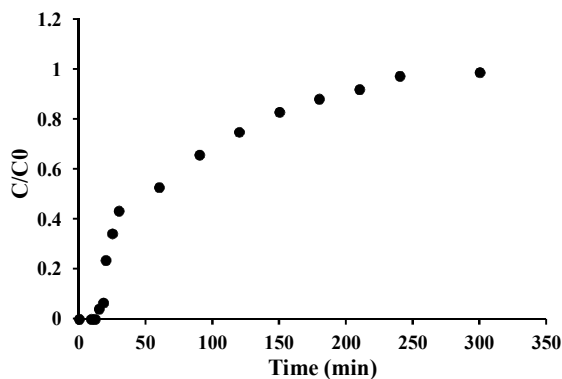


Fig. 11. Breakthrough curve of PRB for MTBE removal by aerogel adsorbent

(initial concentration = 50 mg/l, pH = 6, temperature = 22 °C, adsorbent height = 6 cm, flow rate = 0.5 ml/s)

شکل ۱۱- منحنی دررو بستر PRB در حذف MTBE از آب توسط جاذب آبروژل (غلظت اولیه آلاینده = ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۶، دما=۲۲ درجه سلسیوس، ارتفاع جاذب=۶ سانتی‌متر، دبی=۰/۵ میلی‌لیتر در ثانیه)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (12)$$

که در آن

q_e ظرفیت جذب جاذب در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی MTBE (میلی‌گرم در لیتر)، t زمان، k₁ و k₂ به ترتیب ثابت سرعت فرایند جذب، α (mg/g.min) آهنگ اولیه جذب و β (g/mg) ثابت وا جذبی است.

با توجه به اینکه ضریب رگرسیون مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم بیشتر از سایر مدل‌ها به دست آمد که در جدول ۶ نشان داده شده است. بنابراین سرعت فرایند جذب MTBE بر روی آبروژل از مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم پیروی کرده است.

۳-۱-۵- بررسی عملکرد آبروژل در بستر PRB برای حذف MTBE

در این پژوهش به منظور بررسی عملکرد آبروژل در پیلوت‌های PRB به عنوان ماده واکنش‌دهنده در بستر برای حذف MTBE، از آزمایش‌های پیوسته استفاده شده است. برای نمایش و بررسی نتایج به دست آمده از این پیلوت‌ها، از نمودار دررو^۱ استفاده شد. شکل ۱۰ منحنی دررو زمان عبور جریان از بستر PRB برحسب دقیقه است.

همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، در ابتدا که هنوز منافذ جاذب باز هستند و ظرفیت جذب و کارایی حذف زیاد است و در طی زمان با پر شدن ظرفیت جاذب از کارایی حذف کاسته می‌شود. با توجه به محاسبات انجام شده ظرفیت جذب MTBE توسط آبروژل در آزمایش‌های پیوسته (در بستر PRB) مقدار

¹ Breakthrough Curve



جدول ۷- نتایج محاسبات عمر بستر برای جاذب آبروژل
Table 7. Calculations of bed life for an aerogel adsorbent

Flow rate	30 mL/min
Initial concentration	50 mg/L
Effluent concentration	13 µg/L
Aerogel density	0.06 g/m ³
EBCT	10 min
Mass of aerogel for EBCT	18 g
Volume of treated water	4825 mL
Bedlife	160 min

برای محاسبه عمر بستر PRB از معادلات ۳ تا ۶ استفاده شد. نتایج به‌دست آمده برای عمر بستر آبروژل موجود در بستر PRB در جدول ۴ نشان داده شده است. همان طور که در جدول ۷ مشاهده می‌شود، عمر بستر به‌دست آمده برای جاذب آبروژل در بستر PRB برابر با ۱۶۰ دقیقه است.

آبروژل در شرایط ناپیوسته برابر با Aerogel ۶/۲۵ mg/g محاسبه شد. در بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب، مدل فروندلیچ دارای بهترین برازش و در بررسی سینتیک جذب مدل شبه مرتبه دوم به‌عنوان مدل بهتر از بین مدل‌های مورد بررسی انتخاب شد. در ادامه مطالعات، به ارزیابی استفاده از جاذب مذکور در بستر ستون شبیه‌سازی شده PRB پرداخته شد و با رسم منحنی دررو و محاسبه ظرفیت جذب آبروژل در بستر ستون مشاهده شد که ظرفیت جذب با افزایش حدود دو برابر نسبت به حالت ناپیوسته مقدار Aerogel ۱۳/۴ mg/g است. علت این امر سبکی وزن آبروژل و شناور بودن و عدم اختلاط مناسب آن در طی آزمایش‌های ناپیوسته بیان شد. به‌طور کلی با در نظر گرفتن نتایج آزمایش‌ها، استفاده از آبروژل در PRB به‌عنوان یک ماده مؤثر در حذف MTBE ارزیابی شد.

۵- قدردانی

این پژوهش در آزمایشگاه محیط‌زیست دانشکده عمران دانشگاه صنعتی اصفهان و با امکانات موجود در آن انجام شد. از ریاست دانشکده، سرپرست آزمایشگاه و کارشناس محترم آن آقایان دکتر افتخار و طاهریون اصفهانی و همچنین سرکار خانم هرنندی‌زاده برای همکاری ایشان قدردانی به عمل می‌آید.

۴- نتیجه‌گیری

در بررسی نتایج آزمایش‌های پیوسته مشاهده شد که زمان تعادل جذب در حدود ۶۰ دقیقه است. در بررسی اثر pH بر روی کارایی حذف نیز، بیشترین مقدار حذف در pH طبیعی محلول (در حدود ۶) تعیین شد. در این حالت ظرفیت بهینه جذب MTBE توسط

References

- Aivalioti, M., Vamvasakis, I. & Gidarakos, E. 2010. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 136-143.
- Chen, D., Zhang, J. & Chen, J. 2010. Adsorption of methyl tert-butyl ether using granular activated carbon: equilibrium and kinetic analysis. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7, 235-242.
- Chiu, C. H., Lin, T.-F. & Hung, W. N. 2013. Performance of laboratory adsorbent-based permeable reactive barrier for treating MTBE-contaminated groundwater. *Sustainable Environment Research*, 23, 53-60.
- Hasheminejad, H., Karimi J. A., Talebbeydokhti, N. & Monajemi, P. 2013. Remediation of petroleum contaminated groundwater using sawdust as an adsorbent. *Iranian Journal of Science and Technology Transaction B- Engineering*, 37(C1), 127-141.
- Khosravi, P., Ebadi, T. & Zendedel, M. 2015. Evaluation of MTBE removal from groundwater using permeable reactive barriers and zeolite-polymer nanocomposite. *10th International Congress of Civil Engineering*. Tabriz University. Tabriz, Iran. (In Persian)



- Mahmoodlu, M. G., Hassanizadeh, S. M., Hartog, N. & Raoof, A. 2014. Oxidation of trichloroethylene, toluene, and ethanol vapors by a partially saturated permeable reactive barrier. *Journal of Contaminant Hydrology*, 164, 193-208.
- Mayacela Royas, C. M., Rivera Velasques, M. F., Tavoraro, A., Molinari, A. & Fallico, C. 2017. Use of vegetable fibers for PRB to remove heavy metals from contaminated aquifers-comparisons among cabuya fibers, broom fibers and ZVI. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(7), 684.
- Nikkhah Monfared, M., Sabor, M. & Afshin, K. 2009. MTBE removal from water using soil (a case study of Rey city). *2nd International Symposium on Environmental Engineering*. University of Technology Khaje Nasiruddin Toosi. Tehran, Iran. (In Persian)
- Smith, M. B. & March, J. 2006. *March's advanced organic Chemistry*, New Jersey, John Wiley&Sons Inc.
- USEPA. 1998. Remediation of MTBE contaminated soil and groundwater, 1-5.
- Zhou, D., Li, Y., Zhang, Y., Zhang, C., Li, X., Chen, Z., et al. 2014. Column test-based optimization of the permeable reactive barrier (PRB) technique for remediating groundwater contaminated by landfill leachates. *Journal of Contaminant Hydrology*, 168, 1-16.

