



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## مقایسه کارایی حذف ۲ و ۴ دی نیتروفنل توسط لجن خشک شده و اصلاح شده با کلراید کلسیم

هادی نیک نژاد، مهدی فرزادکیا\*، علی اسرافیلی، مجید کرمانی  
گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

### اطلاعات مقابله: چکیده

زمینه وهدف: ۲ و ۴ دی نیتروفنل در فاضلاب صنایع شیمیایی و پتروشیمی و همچنین در مقادیر کمتر در فاضلاب شهری و کشاورزی یافت می‌شود. آلودگی آب آشامیدنی به این آلاینده سبب سمیت، مشکلات بهداشتی و طعم و بو می‌گردد. هدف از این پژوهش بررسی حذف ۲ و ۴ دی نیتروفنل توسط جاذب لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم است.

روش بررسی: ابتدا لجن در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک شد و برای بهبود ظرفیت جذب از  $\text{CaCl}_2$  استفاده شد. نتایج حذف ۲ و ۴ دی نیتروفنل توسط دستگاه HPLC در طول موج  $360\text{ nm}$  به صورت ناپیوسته با تغییر فاکتورهای موثر نظیر pH، غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و دوز جاذب حاصل شد.

یافته‌ها: pH بهینه جذب برای هر دو جاذب معادل ۷ به دست آمد. غلظت بهینه ترکیب ۲ و ۴ دی نیتروفنل  $10\text{ mg/L}$  بود. بررسی‌ها نشان داد که میزان حذف آلاینده توسط جاذب لجن خشک شده و اصلاح شده در دوز  $1/5\text{ g}$  از  $72/6$  به  $86$  درصد افزایش یافت. مطالعات سینتیک جذب، تبعیت از مدل شبه درجه دوم در هر دو جاذب را آشکار ساخت. داده‌های ایزوترم نیز نشان داد جذب این آلاینده بر روی هر دو جاذب با مدل فروندلیچ سازگار است.

نتیجه‌گیری: نتایج مطالعه نشان داد کارایی لجن اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده در حذف ۲ و ۴ دی نیتروفنل کارایی بیشتری دارد که سبب کاهش مصرف جاذب می‌شود و از این جاذب می‌توان به عنوان جایگزینی ارزان قیمت و کارآمد در حذف این ترکیب فنلی استفاده نمود.

۹۸/۰۹/۱۷

۹۸/۱۲/۰۷

۹۸/۱۲/۱۱

۹۸/۱۲/۲۸

تاریخ دریافت:

تاریخ ویرایش:

تاریخ پذیرش:

تاریخ انتشار:

واژگان کلیدی: جذب، لجن خشک شده، ۲ و

۴ دی نیتروفنل، ایزوترم جذب

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

farzadkia.m@iums.ac.ir

## مقدمه

افزایش فعالیت‌های صنعتی و افزایش تولید فاضلاب در جوامع انسانی به یک تهدید جدی تبدیل شده است (۱). مواد آلی مانند نیتروفنل از آلودگی‌های اصلی موجود در جریان فاضلاب‌های صنعتی مانند پتروشیمی، نفت، داروسازی و پلاستیک است (۱، ۲). این ماده به‌عنوان مداخله‌کننده در تولید مواد انفجاری، دارویی، آفت‌کش‌ها، رنگ، محافظ چوب و مواد شیمیایی پاک‌کننده است (۳)، و غلظت این ترکیب فنلی در پساب‌های صنایع بین ۱-۱۰ mg/L و حتی مقادیر بیشتر نیز می‌رسد. چنانچه موادی مانند نیتروفنل به خوبی از جریان فاضلاب حذف نشوند یا در مورد تصفیه لجن حاوی این مواد اقدامی نشود می‌تواند برای سلامت انسان و محیط زیست مضر باشد (۵). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا این ترکیبات را به‌عنوان آلاینده‌های دارای اولویت طبقه بندی کرده و خواستار کاهش غلظت این گروه ترکیبات به کمتر از ۱۰ ng/L در آب‌های طبیعی شده است (۲). دی نیتروفنل (به‌طور عمده ایزومر ۲ و ۴) مهمترین ترکیب نیتروفنل است که به‌طور وسیعی در صنایع شیمیایی به منظور تولید رنگ‌های نیتروز و مشتقات آن، اسید پیکریک، چسب مواد نگهدارنده چوب، آفت‌کش‌هایی نظیر پاراتیون، نیتروفن و تری اولیت استفاده می‌گردد. مهمترین منبع تولیدکننده دی نیتروفنل، صنایع تولید نیتروبنزن است که ۲ و ۴-دی نیتروفنل جزء اصلی فاضلاب معروف به آب قرمز بوده که از شستشوی کاستیک یا آمونیاک صنایع پتروشیمی تولیدکننده نیتروبنزن از بنزن ایجاد می‌گردد و همچنین به‌عنوان بازدارنده پلیمریزاسیون در فرایند تولید ترکیبات وینیل آروماتیک کاربرد دارد (۶، ۷).

۲ و ۴ دی نیتروفنل از مواد بسیار سمی بوده که تماس طولانی مدت با این ماده در انسان و حیوان از طریق استنشاق یا جذب پوستی با تاثیر بر مغز استخوان، سیستم اعصاب مرکزی و سیستم قلبی-عروقی باعث ایجاد کاتاراکت، تورم غدد لنفاوی، آگزما، از بین رفتن ناخن‌ها، افزایش نرخ

متابولیسم می‌گردد. ترکیبات نیتروفنل به دلیل سمیت و مقاومت به تجزیه میکروبی، به‌عنوان یکی از آلاینده‌های مهم محیط زیست در نظر گرفته شده‌اند و به‌عنوان آلاینده‌های دارای تقدم در طبقه بندی سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا است (۴). ترکیبات فنلی به واسطه شکل ساختاری خود در مقابل اکسید شدن مقاومت بالایی دارند و از این‌رو فرایندهای متداول تصفیه کارایی مناسبی برای حذف این آلاینده‌ها از جریان فاضلاب ندارند (۱). در فرایندهای بیولوژیکی نیز به سادگی قابل حذف نیستند و به‌دلیل سمیت بالا مقاوم به تصفیه بیولوژیکی هستند (۸). از این‌رو در مطالعات گذشته از روش‌های متعددی مانند ازن زنی، اکسیداسیون فتوکاتالیستی، جذب روی کربن فعال، فرایند فنتون و اکسیداسیون الکتروشیمیایی برای کاهش ترکیبات فنلی از جریان آبی استفاده شده است (۸، ۹). اغلب این روش‌ها مشکلاتی از قبیل هزینه بالا و یا راندمان پایین دارند و در مواردی تولید محصولات جانبی سمی می‌نمایند که این فاکتورها محدودکننده کاربرد وسیع برخی از این استراتژی‌های حذف هستند (۶). یکی دیگر از روش‌ها برای حذف ترکیبات فنلی از جمله نیتروفنل استفاده از فرایند بیوجذب است. در این روش از بیوجاذب‌هایی مانند بیومس میکروارگانیسم‌ها (باکتری، کپک، مخمر و جلبک) و ضایعات کشاورزی استفاده می‌شود (۱۰، ۱۱). مزایای این ترکیبات شامل هزینه پایین، کارایی مناسب، حداقل ضایعات و مواد باقیمانده و قابلیت بازیافت است (۱۲، ۱۳). در بین فرایندهای فیزیکی شیمیایی جذب به‌طور گسترده در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. فرایند جذب یکی از روش‌های موثر در حذف بسیاری از آلاینده‌های آلی سخت تجزیه‌پذیر مانند فنل و دی نیتروفنل و مشتقات آن است. لجن به مواد ته‌نشینی حاصل از فرایند تصفیه فاضلاب و تصفیه آب در مراحل مختلف آن گفته می‌شود که در حال حاضر بیشتر حجم آن دور ریخته می‌شود و هزینه زیادی جهت تصفیه و آماده سازی لجن (برای تصفیه و دفع لجن) به این تصفیه‌خانه‌ها تحمیل می‌گردد

آرام قرار گرفت (پروتوناسیون). در این فرایند pH محلول در مقدار ۵ ثابت نگهداشته شد. زیرا این مقدار pH بهینه برای فعالسازی جاذب با کلراید کلسیم است. سپس جاذب پردازش شده با کلراید کلسیم چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا کلسیم اضافی از آن حذف گردد. سپس صاف سازی بوسیله فیلتر کاغذی انجام شد تا محتوای آب آن کاهش یابد. این جاذب غیرزنده در یک آون در  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴۸ h حرارت داده شد. سپس با استفاده از الک‌های استاندارد در اندازه  $0/2$  تا  $0/3$  mm با مش ۷۰ تا ۵۰ سرند شد (۱۸). آزمایشات در تمام مراحل کار به صورت ناپیوسته روی یک همزن چرخشی (شیکر) و در دمای آزمایشگاه ( $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) انجام شد. pH محلول‌های مورد آزمایش توسط اسید کلریدریک یا هیدروکسید سدیم  $0/1$  N تنظیم گردید (pH متر). اندازه گیری مقادیر جاذب ترکیب ۲ و ۴ دی نیتروفنل بر روی هر یک از جاذب‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) و در طول موج ۳۶۰ nm انجام شد. تمامی نمونه‌های صاف شده با فیلتر واتمن، دوباره با فیلترهای سررنگی هیدروفیلیک با قطر  $0/45 \mu\text{m}$  صاف شد. در فاز متحرک دستگاه A و B به ترتیب از متانول و باز پتاسیم دی هیدروژن فسفات M  $0/5$  استفاده گردید. برای تهیه محلول سنتتیک از آب دو بار تقطیر دیونیزه شده و به منظور جلوگیری از خطا در هر سری از آزمایشات از دو بطری شاهد استفاده شد. در مرحله اول تغییرات جاذب ۲ و ۴ دی نیتروفنل در زمان‌های مختلف (۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ min)، pH‌های مختلف (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، و غلظت‌های مختلف (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و  $100 \text{ mg/L}$ ) با انجام آزمایشات سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت. pH بهینه جاذب، غلظت بهینه، زمان بهینه و در نهایت ظرفیت جاذب و مدل سینتیکی جاذب برای هر یک از جاذب‌ها به دست آمد و کارایی دو جاذب در جاذب ۲ و ۴ دی نیتروفنل با هم مقایسه گردیدند. در مرحله دوم، آزمایشات تعادل (ایزوترم) با مقادیر مختلف جاذب‌ها ( $0/1$ ،  $0/5$ ،  $1$  و  $1/5$ ) و مقادیر بهینه فاکتورهای زمان، pH و غلظت

(۱۴، ۱۵). بررسی‌های انجام شده کارایی پودر لجن خشک شده را به‌عنوان یک جاذب برای حذف روی (۱۶)، کادمیوم (۱۷) نشان داده است. کاربرد لجن خشک شده در جذب سطحی به منظور حذف آلاینده‌های مختلف نیاز به هزینه‌ای برای تولید ندارد زیرا به‌عنوان یک محصول فرعی در سیستم‌های تصفیه فاضلاب تحت شرایط هوادهی ایجاد می‌شود که این کار به نوعی استفاده مجدد از لجن فاضلاب نیز محسوب می‌شود. در این مطالعه جهت بهبود پایداری و افزایش ظرفیت جذب لجن از کلراید کلسیم به‌عنوان اصلاح کننده استفاده گردید که این عامل فعال‌ساز سبب حذف آب از ساختار ماده اولیه و پایین آوردن دمای لازم برای کربونیزاسیون و ممانعت از تشکیل قطران در حین انجام فرایند است که به ایجاد ساختار متخلخل در جاذب کمک می‌کند (۱۸). بنابراین در این پژوهش کارایی لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم به‌عنوان جاذب‌های در دسترس و ارزان قیمت در حذف ۲ و ۴ دی نیتروفنل از محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفته است.

## مواد و روش‌ها

این پژوهش از نوع مطالعات تجربی-کاربردی بوده که در آن کارایی جاذب‌های لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم در جذب محلول سنتتیک ۲ و ۴ دی نیتروفنل مورد بررسی قرار گرفته است. لجن مورد نیاز جهت انجام آزمایش‌ها، از تصفیه خانه جنوب تهران واقع در شهر ری تهیه گردید. پس از جمع آوری، نمونه لجن را چندین بار با آب مقطر شستشو داده تا ذرات و آلودگی‌های احتمالی اضافی از سطح آن حذف گردد. سپس در آون  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴۸ h خشک شد. جاذب خشک شده با استفاده از الک‌های استاندارد در اندازه  $0/2$  تا  $0/3$  mm با مش ۷۰ تا ۵۰ سرند شد (۱۷) درخصوص تهیه لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم نیز ۲۰ g لجن خشک شده در مرحله قبلی را به‌صورت شیمیایی تحت پیش پردازش با محلول  $0/1$  M کلراید کلسیم ( $400 \text{ mL}$ ) به مدت ۱۵ min تحت حرکت

است به وسیله فرایند نفوذ درون ذره‌ای نیز کنترل شود که به صورت معادله ۵ است (۲۲):

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (5)$$

که در آن:  $K_d$  ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای و  $C$  ثابت نفوذ درون ذره‌ای است. مدل‌های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند لانگمیر، فروندلیچ و تمکین وجود دارد. این مدل‌ها برای ارائه دیدگاهی راجع به مکانیسم جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید. طبق مدل فروندلیچ فرایند جذب توسط معادله ۶ توصیف می‌شود:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

که در آن:  $K_F$  ظرفیت جذب در غلظت واحد،  $1/n$  شدت جذب سطحی و  $C_e$  غلظت تعادلی بر حسب  $mg/L$  است. مدل لانگمیر شامل فرضیاتی است که جذب تک لایه‌ای، در سطح یکنواخت و حذف اثرات متقابل مولکول‌های جذب شده را نشان می‌دهد (معادله ۷):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (7)$$

که در آن:  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب و  $b$  انرژی همبستگی جذب است (۲۳، ۲۴). داده‌های به دست آمده از مراحل مختلف آزمایشات و نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های جمع آوری شده و سایر پارامترهای اندازه گیری، به کمک نرم افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

### یافته‌ها

مشخصات دو جاذب مورد استفاده در جدول ۱ و همچنین

انجام شد. برای محاسبه ظرفیت جذب و بازده حذف ۲ و ۴ دی نیتروفلن از معادله ۱ و ۲ استفاده شد.  $q_e$  ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم ترکیب فنلی در گرم جاذب،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت ترکیب فنلی در زمان  $t$  بر حسب  $mg/L$ ،  $V$  حجم محلول بر حسب  $L$  و  $M$  جرم جاذب بر حسب  $g$  است (۱۹).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (2)$$

به منظور تحلیل و تعیین مکانیزم کنترل فرایندهای جذب سطحی، مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. در مدل سینتیک شبه درجه اول جذب فقط در سایت‌های مرزی رخ می‌دهد و شامل هیچگونه تعامل بین یون‌های جذب شونده نیست و حداکثر جذب مربوط به یک لایه اشباع جذب شونده در سطح جاذب است. فرم خطی سینتیک شبه درجه اول به صورت معادله ۳ نشان داده می‌شود:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$q_t$  و  $q_e$  مقدار ۲ و ۴ دی نیتروفلن جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان  $t$  و در حالت تعادل است.  $k_1$  ثابت سینتیک شبه درجه اول است.

اما مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مکانیسم غالب و کنترل کننده در فرایند جذب سطحی بوده است. فرم خطی سینتیک شبه درجه دوم برای جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلن بر روی جاذب لجن خشک شده و لجن اصلاح شده به صورت معادله ۴ است (۲۰، ۲۱):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

که  $K_2$  ضریب سینتیک شبه درجه دوم است. جذب ممکن

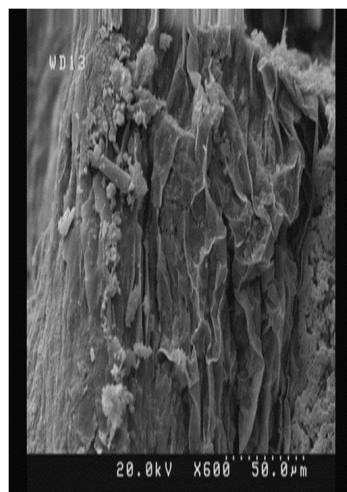
### تأثیر pH:

تأثیر pH بر جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلن روی لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم در pH های ۳ تا ۱۱ مطالعه گردید، که نتایج آن در نمودارهای ۱ و ۲ ارائه شده است که بیشترین میزان حذف ۲ و ۴ دی نیتروفلن روی لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم در pH برابر با ۷ بود. مقادیر بالاتر یا پایین تر از pH بهینه منجر به کاهش جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلن از هر دو جذب شد.

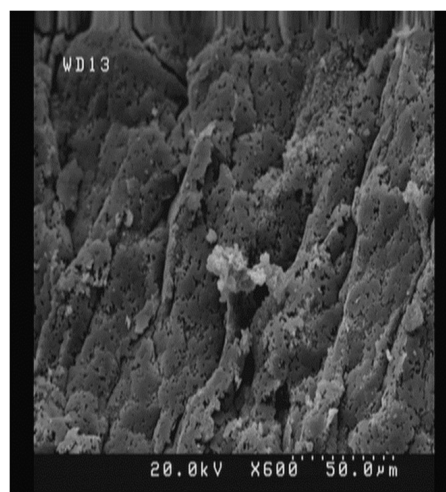
اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM) برای هر دو جذب در شکل ۱ آمده است که نشان می‌دهد لجن خشک شده دارای سطح یکنواخت، هموار و نسبتاً بدون خوردگی و تخلخل است در حالی که بعد از اصلاح با کلراید کلسیم سطح جذب خشن تر، دارای منافذ و همچنین حفره‌های عمیق بیشتری بوده که نشان می‌دهد که تغییرات ایجاد شده بعد از اصلاح باعث تغییر در ساختار جذب شده است. حفره‌ها و منافذ عمیق به دنبال اصلاح لجن خشک شده با کلراید کلسیم سبب مکان‌های مناسب و فعال برای نفوذ و جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلن را فراهم می‌کند.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی دو جذب مورد استفاده

مشخصات	لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم	لجن خشک شده
رنگ	قهوه ای	قهوه ای
pH <sub>ZPC</sub>	۷/۳	۷/۴
اندازه ذرات (mm)	۰/۲ - ۰/۳	۰/۲ - ۰/۳
تخلخل ذرات	۰/۶۵	۰/۵۸
BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	۸۳/۵۱	۶۸/۱۴

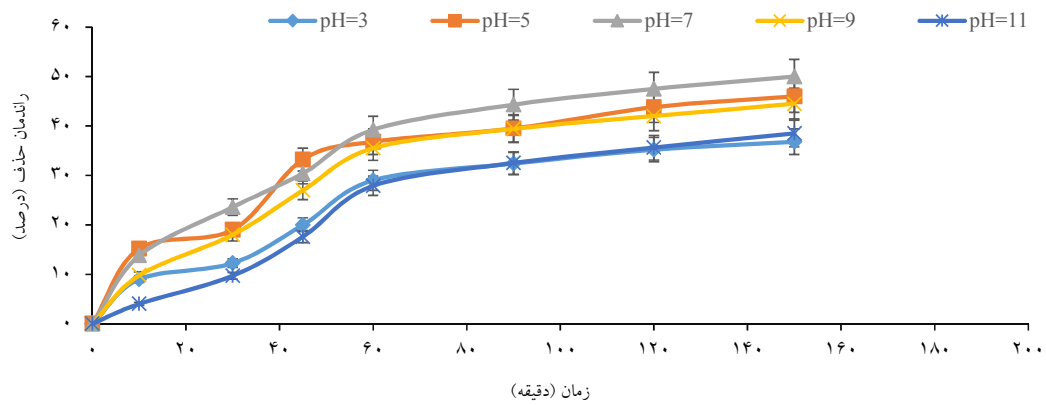


(ب)

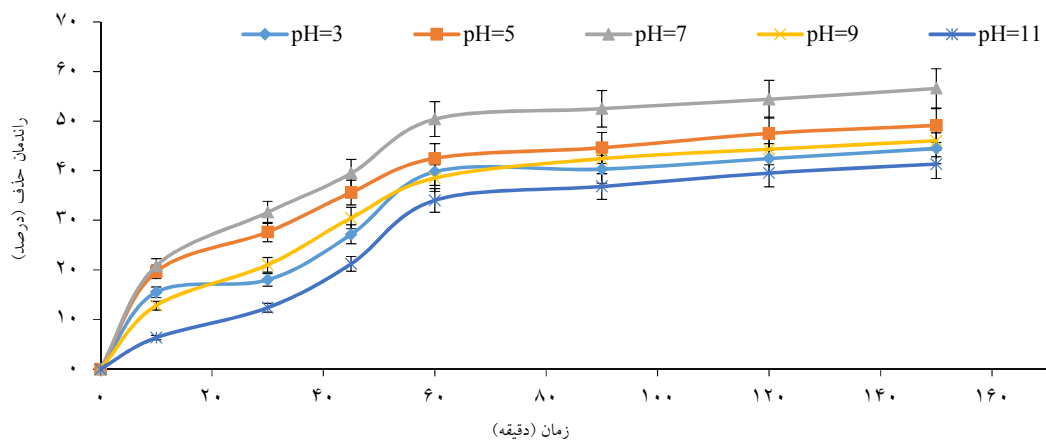


(الف)

شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از لجن خشک شده (الف) و لجن اصلاح شده (ب)



نمودار ۱- تاثیر pH های مختلف محلول بر میزان جذب ۲ و ۴ دی نیتروفنل روی لجن خشک شده ( $C_0=50 \text{ mg/L}$  و دوز جاذب  $0.5 \text{ g}$  در  $40 \text{ mL}$ )

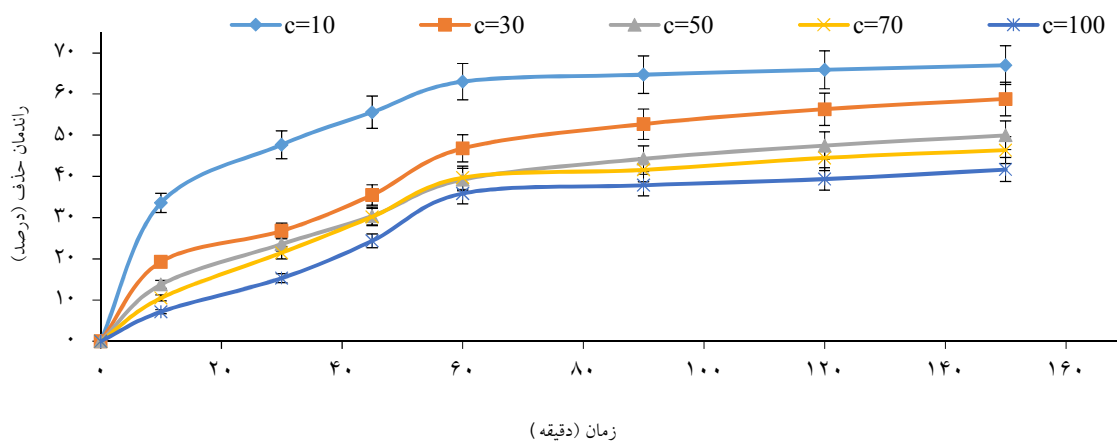


نمودار ۲- تاثیر pH های مختلف محلول بر میزان جذب ۲ و ۴ دی نیتروفنل روی لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم ( $C_0=50 \text{ mg/L}$  و دوز جاذب  $0.5 \text{ g}$  در  $40 \text{ mL}$ )

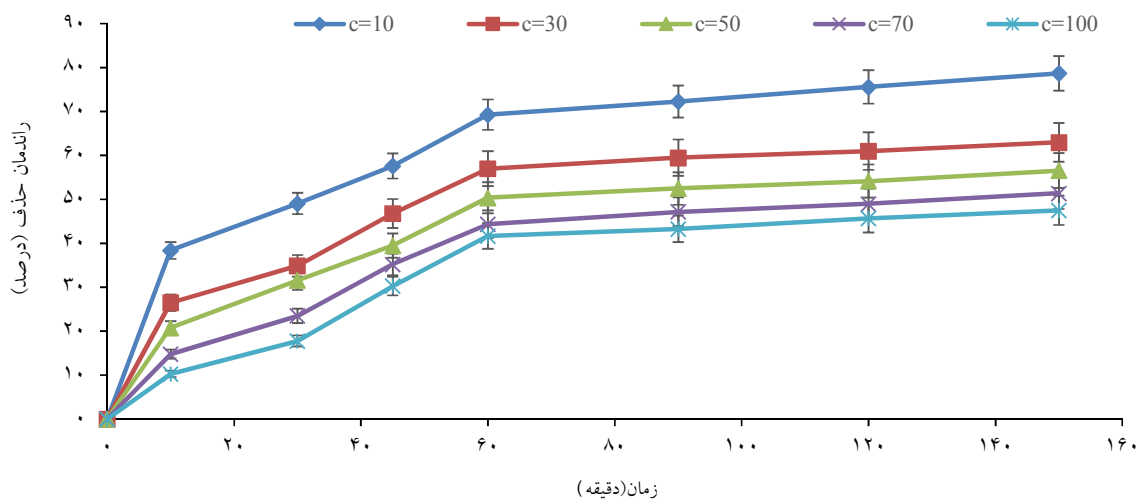
### تاثیر غلظت آلاینده و زمان تماس بهینه:

۲ و ۴ دی نیتروفنل از  $10 \text{ mg/L}$  به  $100 \text{ mg/L}$  روی جاذب لجن خشک شده میزان حذف از  $67/4$  به  $41/77$  درصد کاهش یافت. در جاذب لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم میزان تغییرات راندمان حذف با افزایش غلظت ۲

تاثیر غلظت اولیه ۲ و ۴ دی نیتروفنل بر راندمان حذف توسط لجن خشک شده در محدوده  $10-100 \text{ mg/L}$  بررسی شد (نمودار ۳). نتایج نشان دهنده این است که جذب به شدت تابعی از غلظت اولیه است به گونه‌ای که با افزایش غلظت



نمودار ۳- تاثیر غلظت‌های مختلف ۲ و ۴ دی نیتروفنل بر روی لجن خشک شده (pH=۷ و دوز جاذب ۰/۵ g در ۴۰ mL)



نمودار ۴- تاثیر غلظت‌های مختلف ۲ و ۴ دی نیتروفنل بر روی لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم (pH=۷ و دوز جاذب ۰/۵ g در ۴۰ mL)

توجه به اینکه بررسی تمام این غلظت‌ها در pH بهینه صورت گرفته و در تمام زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ min بررسی شد زمان بهینه در حذف این آلاینده ۶۰ min به دست آمد.

۴ دی نیتروفنل از ۱۰ mg/L به ۱۰۰ mg/L از ۷/۷۸ به ۳۵/۴۷ درصد کاهش پیدا کرد (نمودار ۴). این در حالی است که در هر دو جاذب روند ظرفیت جذب متفاوت بوده و با افزایش غلظت، ظرفیت جذب افزایش یافته است. و با



## تأثیر دوز جاذب:

نتایج بررسی مقادیر مختلف جاذب و کارایی آن در جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلنل در نمودار ۵ نشان داده شده است. افزایش دوز جاذب سبب افزایش در میزان حذف این ترکیب فنلی روی جاذب لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم شد. بررسی‌ها نشان داد که جاذب لجن خشک شده در دوز  $g\ 0.1-1/5$  از میزان  $34/1$  به  $72/6$  درصد افزایش یافت و در جاذب لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم در دوز  $g\ 0.1-1/5$  از میزان  $42/2$  درصد به  $86$  درصد افزایش یافت. افزایش جذب با افزایش میزان جاذب، مربوط به میزان مکان‌های جذب بیشتر و مساحت سطح بیشتر در دوزهای بالاتر است.

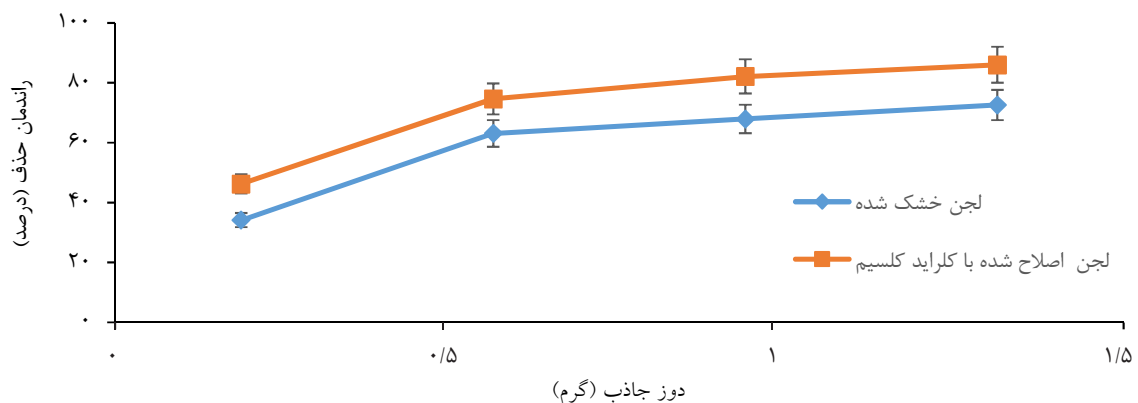
## ایزوترم و سینتیک جذب:

اطلاعات مربوط به ضرایب همبستگی هر یک از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۲ آمده است. ضرایب همبستگی مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلنل روی لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم نشان داد که فرایند جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلنل بر روی هر دو جاذب با مدل فروندلیچ تناسب دارد. نتایج مطالعات سینتیکی در جدول ۳ آورده شده است.

نتایج نشان داد مدل شبه درجه دوم نسبت به مدل شبه درجه اول و نفوذ درون ذره‌ای همبستگی خوبی برای جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلنل بر روی لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم فراهم می‌کند.

## بحث

در ابتدای فرایند جذب مکان‌های جذب فراوانی در دسترس است و مولکول‌های ۲ و ۴ دی نیتروفلنل به آسانی در این مکان‌ها جذب می‌شوند. pH بر بار الکتریکی سطح جاذب موثر است. میزان بارهای متفاوت در pHهای مختلف بر فرایند جذب تأثیرگذارند (۲۵). در لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم بیشترین حذف ۲ و ۴ دی نیتروفلنل در pH برابر با ۷ به دست آمد. احتمالاً می‌توان گفت که در pH پایین غلظت  $H^+$  بالا بوده و از آنجا که در pH پایین این آلاینده به صورت یون وجود دارند، بنابراین پروتون‌ها با نیتروفلنل برای کسب مکان‌های جذب رقابت می‌کنند. همچنین در pH بالا (قلیایی) یون‌های  $OH^-$  با مولکول‌های نیتروفلنل برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند و نهایتاً راندمان جذب توسط جاذب کاهش می‌یابد (۲۶). در pH بالاتر از  $pH_{zpc}$  جاذب دارای



نمودار ۵- تأثیر دوزهای مختلف جاذب‌های لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم (زمان بهینه ۶۰ min، غلظت بهینه  $mg/L\ 7.0\ (pH)$ )



جدول ۲- انطباق داده‌های تعادلی با مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر

جاذب	مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر		
	$1/n$	$K_f$	$R^2$	$b$	$q_m$	$R^2$
لجن خشک شده	۰/۶۰۴	۰/۲۱۸	۰/۹۸۹۶	۰/۰۲۴۸	۴/۳۵۵	۰/۸۴۰۱
لجن اصلاح شده	۰/۶۱۳	۰/۲۷۳	۰/۹۹۷۷	۰/۰۳۳	۴/۷۵۲	۰/۹۴۷۷

جدول ۳- انطباق داده‌های به‌دست آمده با مدل‌های سینتیک جذب

جاذب	مدل شبه درجه اول			مدل شبه درجه دوم			نفوذ درون ذره‌ای		
	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$q_e$	$R^2$	$K_2$	$C$	$R^2$	$K_d$
لجن خشک شده	۰/۰۰۳۸	۰/۶۲۹	۰/۸۳۵	۲۳/۷۷۴	۰/۹۹۷	۱/۶۸۶	۰/۱۹۴۹	۰/۸۹۴	۰/۰۳۴
لجن اصلاح شده	۰/۰۰۳۶	۰/۴۶۳	۰/۸۶۸	۲۹/۶۰	۰/۹۹۶	۱/۴۶	۰/۱۹۳۶	۰/۹۳۲	۰/۰۳۸

دارم منفی و در pH پایین‌تر از آن جاذب دارای بار مثبت است و از آنجا که بار سطحی هر دو جاذب در pH پایین‌تر از  $pH_{zpc}$  است، هر دو جاذب دارای بار مثبت هستند و با توجه به ماهیت آنیونی ترکیب فنلی، در این شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده افزایش یافته و راندمان جذب افزایش می‌یابد (۲۷، ۲۸). در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۴ توسط Godini و همکاران تحت عنوان "بررسی کارایی جاذب پوست سبزی گردو در حذف ترکیبات فنلی از محلول آبی" انجام شد، نشان داد که حداکثر حذف ترکیبات فنل به میزان ۹۹/۹ درصد در pH برابر با ۴ به‌دست آمد (۲۹). همچنین در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۶ توسط Rahimzadeh و همکاران تحت عنوان جذب ۲ و ۴ دی‌نیتروفنل از محلول‌های آبی با استفاده از نانو حفره‌های کربنی انجام دادند نتایج نشان داد که pH بهینه در فرایند جذب برابر با ۵ تعیین گردید و زمان تعادل در این مطالعه ۱۰۰ min محاسبه شد (۳۰). با افزایش غلظت ترکیب ۲ و ۴ دی‌نیتروفنل، درصد حذف آن کاهش می‌یابد.

در غلظت‌های کم میزان این ترکیب فنلی در مقایسه با مکان‌های موجود بر روی سطح جاذب کمتر است اما با بالا رفتن غلظت ترکیب فنلی در محلول، مکان‌های موجود بر روی سطح جاذب، بسیار کمتر شده در نتیجه درصد جذب کاهش می‌یابد (۲۵). علت افزایش ظرفیت جذب جاذب‌ها با افزایش غلظت اولیه ۲ و ۴ دی‌نیتروفنل به دلیل افزایش احتمال برخورد و تماس بین جاذب و جذب شونده است (۳۱). در مطالعه Godini و همکاران نشان دادند که راندمان جذب ترکیبات فنلی با افزایش زمان تماس، کاهش غلظت اولیه ترکیبات فنل و افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد (۲۹). افزایش جذب با افزایش میزان جاذب مربوط به میزان مکان‌های جذب بیشتر و مساحت سطح بیشتر در مقادیر بالاتر است. در مقدار خیلی پایین جاذب، سطح جاذب به سرعت با یون‌های ۲ و ۴ دی‌نیتروفنل اشباع شده و میزان این ترکیب فنلی باقیمانده در محلول بالا است. بنابراین با افزایش دوز جاذب میزان جذب ۲ و ۴ دی‌نیتروفنل افزایش می‌یابد. در میزان جاذب ۱ g/۰

میزان حذف بسیار پایین بوده است (۲۵). Gholizadeh و همکاران در بررسی حذف ترکیبات فنلی از محلول‌های آبی با سبوس برنج و کربن فعال نشان دادند که بیشترین میزان حذف در بین دوزهای جاذب ۰/۱ تا ۰/۴ g مربوط به دوز جاذب ۰/۴ g بود که دلیل آن را افزایش مکان‌های جذب به‌خاطر افزایش مقدار جاذب بیان کردند (۱۸). همان‌طور که ذکر شد فرایند جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلن روی جاذب لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم هر دو با مدل فروندلیچ تناسب دارد و این امر می‌تواند به‌دلیل توزیع یکنواخت یا چند لایه‌ای مکان‌های فعال روی سطح این دو جاذب باشد. Kermani و همکاران حذف ترکیبات فنلی از محلول‌های آبی با استفاده از خاکستر سبوس برنج و کربن فعال را بررسی کردند و مشاهده نمودند که نتایج مطالعات تعادل در مورد خاکستر پوسته برنج و کربن فعال گرانوله به خوبی از مدل جذب فروندلیچ تبعیت می‌کرد (۳۱، ۳۲). ثابت سرعت معادله شبه درجه اول  $k_1$  و مقدار  $q_e$  از رسم  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  محاسبه شد. در این مدل ضریب همبستگی پایین بوده است، بنابراین جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلن با مدل سینتیک شبه درجه اول مطابقت ندارد. مدل نفوذ درون ذره‌ای نیز دارای ضریب همبستگی پایین بوده است، بنابراین این مدل نیز فاکتور کنترلی در تعیین سینتیک فرایند نیست. در مدل شبه درجه دوم ضریب همبستگی برای هر دو جاذب لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم بالا است. پیروی فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم نشان می‌دهد که در فرایند جذب دو واکنش به‌صورت موازی در جذب، جذب شونده بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می‌رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی ادامه می‌یابد (۳۳). Darvishi و همکاران جذب سطحی کادمیوم توسط لجن مازاد فرایند لجن فعال فاضلاب شهری را بررسی کردند. آنها در بررسی‌های سینتیکی خود با مقایسه ضرایب همبستگی به‌دست آمده برای مدل‌های سینتیک شبه درجه اول ( $R^2 > 0.87$ ) و شبه درجه دوم

فرایند جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلن توسط لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم راندمان بالاتری نسبت به لجن خشک شده داشت. راندمان حذف آلاینده بر روی هر دو جاذب در pH معادل ۷ حداکثر بوده و برای pHهای کمتر و بیشتر از آن راندمان حذف کاهش می‌یابد. نتایج تغییرات غلظت آلاینده بر میزان حذف نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده میزان حذف کاهش یافت اما ظرفیت جذب افزایش یافت. در رابطه با تاثیر دوز جاذب نیز با کاهش مقدار جاذب میزان جذب کاهش یافت. در مطالعات سینتیک نتایج آزمایشات برای هر دو جاذب از معادلات سینتیک شبه درجه دوم پیروی کردند. در مطالعات تعادل، جذب آلاینده روی هر دو جاذب به خوبی از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند که نشان‌دهنده توزیع یکنواخت و چند لایه‌ای مکان‌های فعال روی جاذب است. در نهایت می‌توان گفت از آنجا که فرایند جذب یک فرایند تقریباً متداول در تصفیه محیط‌های آبی بوده و اینکه به دلیل هزینه بالای تهیه جاذب‌های تجاری مثل کربن فعال، می‌توان جاذب‌های جایگزین و ارزان قیمت در دسترس در کشور مثل لجن خشک شده و لجن پردازش شده را پیشنهاد کرد که راندمان خوبی در حذف آلاینده‌ها از جمله ۲ و ۴ دی نیتروفلن از محلول‌های آبی دارد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. کد اخلاق IR.IUMS.REC ۱۳۹۶،۹۵۱۱۳۸۸۰۰۸ است.

## تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه با عنوان "بررسی مقایسه‌ای کارایی حذف ۲ و ۴ دی نیتروفنل توسط لجن خشک

شده و لجن اصلاح شده با مایکروویوو کلرایدکلسیم از محلول آبی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۶ با کد ۹۵۱۱۳۸۸۰۰۸ که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی و درمانی ایران اجرا شده است.

## References

1. Umpierrez CS, Thue PS, Lima EC, Reis GSd, de Brum IA, Alencar WSd, et al. Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. *Environmental Technology*. 2018;39(9):1173-87.
2. Ramteke LP, Gogate PR. Removal of ethylbenzene and p-nitrophenol using combined approach of advanced oxidation with biological oxidation based on the use of novel modified prepared activated sludge. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015;95:146-58.
3. Chaara D, Pavlovic I, Bruna F, Ulibarri M, Draoui K, Barriga C. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science*. 2010;50(3):292-98.
4. ATSDR. Toxicological profile for dinitrophenols. Atlanta: Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 1995.
5. Yang C-W, Chen W-Z, Chang B-V. Biodegradation of tetrabromobisphenol-A in sludge with spent mushroom compost. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2017;119:387-95.
6. Ghosh A, Khurana M, Chauhan A, Takeo M, Chakraborti AK, Jain RK. Degradation of 4-nitrophenol, 2-chloro-4-nitrophenol, and 2, 4-dinitrophenol by *Rhodococcus imtechensis* strain RKJ300. *Environmental Science & Technology*. 2010;44(3):1069-77.
7. Wang H, Wang H-L, Jiang W-F, Li Z-Q. Photocatalytic degradation of 2, 4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO<sub>2</sub> composite in aqueous solution under solar irradiation. *Water Research*. 2009;43(1):204-10.
8. Lay S, Ni X, Yu H, Shen S. State-of-the-art applications of cyclodextrins as functional monomers in molecular imprinting techniques: a review. *Journal of Separation Science*. 2016;39(12):2321-31.
9. Nadavala SK, Swayampakula K, Boddu VM, Aburi K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(1):482-89.
10. Dhir B, Kumar R. Adsorption of heavy metals by *Salvinia* biomass and agricultural residues. *International Journal of Environmental Research*. 2010;4(3):427-32.
11. Gupta V, Carrott P, Ribeiro Carrott M, Suhas. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2009;39(10):783-842.
12. Khan NA, Ibrahim S, Subramaniam P. Elimination of heavy metals from wastewater using agricultural wastes as adsorbents. *Malaysian Journal of Science*. 2004;23(1):43-51.
13. Rao K, Mohapatra M, Anand S, Venkateswarlu P. Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*. 2010;2(7):81-103.

14. Casado-Vela J, Sellés S, Díaz-Crespo C, Navarro-Pedreño J, Mataix-Beneyto J, Gómez I. Effect of composted sewage sludge application to soil on sweet pepper crop (*Capsicum annuum* var. *annuum*) grown under two exploitation regimes. *Waste Management*. 2007;27(11):1509-18.
15. Clemente R, De La Fuente C, Moral R, Bernal M. Changes in microbial biomass parameters of a heavy metal-contaminated calcareous soil during a field remediation experiment. *Journal of Environmental Quality*. 2007;36(4):1137-44.
16. Martin MJ, Artola A, Balaguer MD, Rigola M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2003;94(3):231-39.
17. Shams Khorramabadi G, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Jorfi S. Cd(II) adsorption using waste sludge from a municipal wastewater treatment system. *Journal of Water and Wastewater*. 2010;21(1):57-62 (in Persian).
18. Gholizadeh A, Gholami M, Kermani M, Farzadkia M, Kakavandi B, Rastegar A, et al. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Phenolic compounds on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2013;4(4):683-93 (in Persian).
19. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(2-3):806-12.
20. Qiu H, Lv L, Pan B-C, Zhang Q-J, Zhang W-M, Zhang Q-X. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*. 2009;10(5):716-24.
21. Zhang S, Zhao X, Niu H, Shi Y, Cai Y, Jiang G. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1-3):560-66.
22. Olgun A, Atar N. Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(1):148-56.
23. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soy lak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):353-62.
24. El Nemr A. Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(1):132-41.
25. Sari A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171(1-3):973-79.
26. Uddin M, Islam M, Abedin M. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2007;2(2):11-17.
27. Ong S, Lee C, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology*, 2007;98(15):2792-2799.
28. Varghese S, Vinod V, Anirudhan T. Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water treatment. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2004;11:825-33.
29. Hashemi F, Godini H, Shams Khorramabadi G, Mansouri L. Assessing performance of walnut green hull adsorbent in removal of phenol from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(2):265-76 (in Persian).
30. Rahimzadeh Barzoki H, Rahmani A, Dadban Shahamat Y, Beirami S. Adsorption of 2, 4 dinitrophenol from Aqueous Solutions Using Ordered Mesoporous Carbon CMK-3. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26(135):119-29 (in Persian).
31. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2006;9(10):1905-10.
32. Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A. Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies. *Iranian*

Journal of Health and Environment. 2012;5(1):107-20 (in Persian).

33. Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. Journal of Hazardous Materials. 2009;170(1):127-33.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Comparative study of efficiency between 2,4 dinitrophenol removal using dry sludge and modified calcium chloride

H Niknejad, M Farzadkia\*, A Esrafil, M Kermani

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 8 December 2019

**Revised:** 26 February 2020

**Accepted:** 1 March 2020

**Published:** 18 March 2020

**Keywords:** Absorption, Dry sludge, 2,4 denitrofenol, Adsorption isotherms

**\*Corresponding Author:**

farzadkia.m@iums.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** 2,4 dinitrophenol is observed in sewage produced from chemical and petrochemical industries. Contamination of drinking water with these pollutants causes toxicity, health problems and change in taste and odor. The present study was developed to evaluate the efficiency of removal 2,4-DNP through dried sludge adsorbent and modified calcium chloride sludge adsorbent.

**Materials and Methods:** At first, sludge was dried at temperature of 60 °C. Next, CaCl<sub>2</sub> was used to improve adsorption capacity. The removal efficiency of 2,4 dinitrophenol were determined by HPLC at wavelength of 360 nm. The effects of influencing factors including pH, initial pollutant concentration, contact time, and adsorbent dose were examined.

**Results:** The optimum pH of adsorption for both adsorbents was found to be 7. The optimum concentration of 2,4-DNP was 10 ppm. The results obtained from the present research showed that the removal of the contaminant using dried and modified sludge sorbent was increased from 72.6% to 86% at a dosage of 1.5 g. The adsorption kinetics were fitted with the pseudo second order kinetics model for both adsorbents. The isotherm data also showed that the adsorption of this pollutant on both adsorbents is fitted with the Freundlich model.

**Conclusion:** Results obtained from the present study indicated that the efficiency of the modified sludge ash is more than the non-modified sludge in 2,4 dinitrophenol removal. This can reduce adsorbent consumption in industrial treatment plants.