

## بررسی عملکرد زئولیت اصلاح شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در حذف اسید هیومیک از محلولهای آبی

- <sup>11</sup>-مهندس قربان عسگری<sup>2</sup>- لیلا رسولی<sup>۳</sup>- مهندس عبدالمطلب صید محمدی<sup>۳</sup>- دکتر قادر غنی زاده<sup>۱</sup>  
۱- عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان،  
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس  
۱- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی ا... (عج)

### چکیده

زئولیت به دلیل ارزان بودن نسبت به کربن فعال، مقاومت فیزیکی بالاتر و دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز، توانایی حذف انواع مختلف آلاینده ها در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب کاربرد زیادی دارد. در این مطالعه، عملکرد زئولیت اصلاح شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در حذف اسید هیومیک از محلولهای آبی مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک، دوز جاذب، زمان تماس و pH در حذف اسید هیومیک با زئولیت اصلاح شده مورد تحقیق قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب اسید هیومیک با افزایش غلظت اولیه آن افزایش و با افزایش pH (۲ تا ۱۲) میزان جذب اسید هیومیک کاهش می یابد. با توجه به نتایج pH بهینه در جذب اسید هیومیک با زئولیت ۳ می باشد و در این pH حداکثر جذب ۹۷ درصد بدست آمد. نتایج این مطالعه نشان داد با افزایش دوز جاذب راندمان حذف افزایش می یابد و با افزایش زمان تماس میزان جذب اسید هیومیک در جاذب از ۳۱ میلی گرم بر گرم به ۴۸ میلی گرم بر گرم افزایش یافته و بعد از مدت ۲ ساعت به تعادل می رسد. داده های جذب از ایزوترم جذب فروندلیچ تبعیت می کند. جذب اسید هیومیک با زئولیت اصلاح شده از سینتیک درجه یک تبعیت می کند. با توجه به نتایج بدست آمده، اصلاح زئولیت قابلیت جذب آنرا افزایش می دهد و می توان از آن به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و مناسب در حذف اسید هیومیک استفاده کرد.

کلمات کلیدی: اسید هیومیک - زئولیت اصلاح شده - جذب

## Abstract

Natural zeolites due to being cheaper than activated carbon, higher physical resistance and easy access to raw materials, the ability to removal many different types of pollutants in water and wastewater treatment processes is used much. In this study, surfactant modification zeolite (SMZ) in removing humic acids (HA) from aqueous solution was investigation .the effects of relevant parameters such as pH, HA concentration, adsorbent dose and contact time were examined, respectively. The results showed that the amount of HA absorbed reduced when pH increased (2 to 12) and HA absorption increased with increasing initial concentration of HA. The SMZ exhibits very high adsorption potential for HA and at Ph 3 more than 97 % removal was achieved at contact time 120 mines. The results of this study showed that increasing adsorbent dose is increased removal efficiency and contact time, the amount of HA absorption in the adsorbent from 31 mg/g to 48 mg/g increased after 2 hours .The adsorption kinetics and isotherms showed that the sorption processes were fitted better by pseudo first order rate and the freundlich equation, respectively. The results showed that modified zeolite is suitable and cheap absorbent for removal humic acid.

**Keywords.** Humic acid; Modified Zeolites; Adsorption

## مقدمه :

وجود مواد آلی طبیعی در منابع آبی در تصفیه آب مشکلات زیادی به ویژه در تصفیه متداول آب ایجاد کرده است. مواد آلی طبیعی از جنبه های مختلفی در تصفیه آب موثر هستند از جمله تاثیر در عملکرد فرایندهای اکسیداسیون، انعقاد و جذب و مهمترین اثر این ترکیبات واکنش با کلر و ایجاد محصولات جانبی کلرزی می باشد. در گذشته اهمیت مواد آلی به ویژه مواد آلی طبیعی در آب آشامیدنی به واسطه اهمیت زیبا شناختی و ایجاد رنگ توسط این ترکیبات در آب بوده که سبب اعتراض بسیاری از مصرف کنندگان می گردید. ثابت شده است تشکیل محصولات جانبی کلرزی به غلظت ترکیبات آلی طبیعی به عنوان عامل اصلی در تشکیل این ترکیبات بستگی دارد. با توجه به تشدید آلودگی منابع آب اعم از آب رودخانه ها، دریاچه ها و سدها در طی دهه های اخیر که بیشتر از طریق افزایش ورود فاضلابهای خانگی، صنعتی و کشاورزی رخ داده است، غلظت آلاینده های آب که اکثراً پایه آلی دارند به نحو نگران کننده ای در حال افزایش می باشد. ازسوی دیگر با توجه به مهار آبهای سطحی و احداث سدهای متعدد، عمده ترین منبع آب آشامیدنی مورد مصرف مردم منابع آب سطحی و بخصوص آب ذخیره شده در دریاچه ها ی پشت سد ها خواهد بود. در فرایند تصفیه آب، کلرزی به لحاظ دارا بودن محاسن مختلف به عنوان اصلی ترین و متداول ترین تکنیک گندزدائی آبهای آشامیدنی در جهان محسوب می شود [۴،۳،۲،۱،۵]. فرایندهای متداول تصفیه آب شامل آشغالگیر، انعقاد، لخته سازی، ته نشینی، صاف سازی و گندزدائی تنها ۳۰ درصد از پیش سازهای تری هالومتانها را حذف می کند. ترکیبات آلی موجود در آب های طبیعی از تجزیه مواد گیاهی و حیوانی منشاء می گیرند. متداول ترین مواد آلی طبیعی در آب های سطحی اسیدهای هیومیک و فولویک می باشند. غلظت مواد آلی در آبهای سطحی ۱۰ تا ۳۰ میلی گرم در لیتر گزارش شده است. این ترکیبات با فلزات سنگین که اکثراً سرطانزا هستند ترکیب شده و باعث انتقال این ترکیبات خطرناک به منابع آبی می شوند، و از طرفی این ترکیبات با سم حشره کش ها تشکیل کمپلکس می دهند و در واکنش با کلر ایجاد ترکیبات سرطانزا می کنند [۷،۶،۵]. مواد هیومیکی ۶۰ تا ۷۰ درصد بخش مواد آلی خاک را تشکیل می دهند. وجود ترکیبات آلی در آب تصفیه شده باعث رشد مجدد میکرو ارگانیسم های بیماری زا در شبکه توزیع آب می شود و از طرفی این ترکیبات باعث گرفتگی ممبرانها، رزینهای آنیونی و جلوگیری از اکسیداسیون آهن و منگنز می کنند [۹،۸،۶]. از روشهای معمول حذف تری هالومتانها و پیش سازهای آنها می توان به استفاده از کربن فعال، فرایندهای غشائی، انعقاد پیشرفته وزدایش با هوا اشاره کرد [۱۲،۱۱،۱۰،۷،۶]. اما در کاربرد این روشها محدودیت های زیادی وجود دارد که مهمترین آنها عبارتند از با لا بودن هزینه بهره برداری و سرمایه گذاری اولیه، گرفتگی، تولید لجن زیاد، کاهش pH آب، تولید آب بسیار خورنده و نیاز به عملیات احیاء اشاره کرد [۱۴،۱۳،۷،۶]. فرایند جذب سطحی با کربن فعال یکی از روشهای مورد استفاده در حذف پیش سازهای می باشد. به طور کلی جذب سطحی فرایند جمع آوری موادی است که بصورت محلول در فصل مشترک مناسبی قرار دارند

در جذب سطحی از مواد مختلفی مثل کربن فعال گرانوله و پودری، خاکستر، بنتونیت، فسفر هیدرات، سلولز، بیومس، زغال فعال پودری، زغال کک، خاک چینی استفاده می شود. کربن فعال یکی از موثرترین موادی است که در فرایند جذب استفاده شده است. از آنجائیکه احیاء آن هزینه بر بوده و گران می باشد [۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶]، همواره محققین را بران داشته که به دنبال جاذبه‌های جدید در این زمینه باشند [۱۶، ۱۷]. تحقیقات زیادی برای کاربرد و استفاده از جاذبه‌های که به سادگی قابل استفاده و کم هزینه باشند صورت گرفته است. امروزه استفاده از زئولیت اصلاح شده در حذف آلاینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. زئولیتها به دلیل ارزاقیمت بودن، طبیعی بودن، در دسترس بودن مواد و دوستدار محیط زیست بودن مورد توجه می باشند [۱۷]. زئولیتها بلورهای آلومینوسیلیکات هیدراته میباشند که دارای کاتیونهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بوده و ساختمان نامحدودی دارند، از ویژگیهای این ترکیبات تبادلات کاتیونی و دارا بودن قابلیت برگشت پذیری جذب و دفع آب بدون ایجاد تغییر عمده در ساختمان مولکولی آن میباشد. زئولیت طبیعی به طور معمول بار الکتریکی منفی در سطح خود داشته و بنابراین تنها ویژگی تبادل کاتیونی را داراست [۱۸]. اصلاح زئولیتهای طبیعی با عوامل مختلف به عنوان جاذبی برای آنیونهای آلی و غیر آلی آزمایش شده است. برای حذف آنیونی بایستی سطح زئولیت با یک عامل کاتیونی اصلاح گردد، ثابت شده که سورفاکتانتهای کاتیونی تمایل زیادی برای تبادلات منفی دارند که این ویژگی برای اصلاح سطح خارجی زئولیت بوسیله جذب عامل سورفاکتانت کاتیونی برای بالا بردن ظرفیت تبادل یونی منفی بکار میرود. جذب سورفاکتانتهای کاتیونی بر روی سطح خارجی زئولیت بوسیله تبادلات کاتیونی و برهم کنش هیدروفوبیک کنترل می شود [۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۲]. در میان زئولیتهای طبیعی کلینوپتی لولایت به دلیل خاصیت انتخابی بالاتر، ظرفیت بالای تبادل یونی آن، مقاومت به شرایط محیطی و فراوان بودن در این تحقیق به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفته است و برای اصلاح این زئولیت از هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) استفاده شده است [۲۱ و ۲۲]. در این مطالعه پارامترهای مختلفی از قبیل، غلظت اولیه اسید هیومیک، pH، دوز جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روشها

زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت از معادن جنوب سمنان تهیه شد. زئولیت ابتدا چند بار با آب مقطر شسته شد و در مرحله بعد در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت دو ساعت قرار داده شد، سپس آسیاب شده و در مرحله بعد با استفاده از الک های استاندارد ASTM با مش ۱۴۰-۳۵ در سه محدوده ۲۰۰-۱۰۰، ۵۰۰-۲۰۰ و ۸۰۰-۵۰۰ میکرون دانه بندی شد و بعد از دانه بندی با آب مقطر شستشو داده شده و در ادامه به مدت ۲۴ ساعت شیک شدند و در نهایت در دمای ۱۲۰ خشک و در مراحل بعد مورد استفاده قرار گرفتند. برای اصلاح اولیه کلینوپتیلولایت از محلول ۰/۰۱ مولار سدیم کلراید با زمان تماس ۲۴ ساعت استفاده شد. بعد از آن با آب

مقطر چند بار شستشو داده شد تا تست نیترات نقره منفی گردد و مرحله بعد در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت خشک شده و در دسیکاتور بر روی آب نمک اشباع جهت تثبیت فشار بخار نمونه ها در طول فرایند تحقیق نگهداری شد. برای اصلاح کلینوپتیلولایت طبیعی از هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) که یک نوع سورفاکتانت کاتیونی است با غلظت ۳۰ میلی مول استفاده شد. بعد از تهیه جاذب ابتدا محلول مادر ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک تهیه گردید. از این محلول محلولهای استاندارد با غلظت مختلف تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. سنجش غلظت اسید هیومیک در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل PU8700 Philips و در طول موج ۴۶۵ نانومتر انجام شد (۲۴،۲۱،۲۲،۲۳،۲۰). اسید هیومیک از شرکت آلدریچ و بقیه مواد استفاده شده از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

#### مطالعات جذب

در این مطالعه آزمایشات در شرایط منقطع صورت گرفت. برای انجام آزمایش در شرایط منقطع پارامترهای مختلف از قبیل تاثیر زمان تماس، غلظت اولیه، pH و دوز جاذب در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت

#### تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک در فرایند جذب و تاثیر زمان تماس در فرایند جذب

۵۰ میلی لیتر محلول اسید هیومیک با غلظت های مختلف ( 25 تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ) با مقدار ۰٫۵ گرم جاذب تهیه گردید و در دمای ثابت با ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۸ ساعت شیک و در فواصل زمانی مختلف نمونه برداری و غلظت اسید هیومیک باقی مانده اندازه گیری شد.

#### تاثیر pH در فرایند جذب

نمونه هایی با pH اولیه ۲، ۳، ۵، ۷، ۱۰ و ۱۲ با غلظت ثابت اسید هیومیک (۵۰ میلی گرم در لیتر) و دوز جاذب ۰٫۵ گرم تهیه شدند و بعد از شیک کردن به مدت ۲ ساعت (با توجه به مرحله اول آزمایش) غلظت اسید هیومیک باقی مانده طبق مراحل قبل اندازه گیری شد.

#### تاثیر دوز جاذب در فرایند جذب

در این مرحله به منظور بررسی تاثیر دوز جاذب در فرایند جذب نمونه های با غلظت های ثابت (۵۰ میلی گرم در لیتر) تهیه گردید و دوز جاذب از ۰/۱ تا ۱ گرم تغییر داده شد و نمونه ها به مدت دو ساعت شیک و طبق مراحل قبل آنالیز شدند. در مراحل بعدی با توجه به نتایج بدست آمده سنتیک فرایند جذب، ایزوترم های جذب و ظرفیت جذب تعیین شد.

## بحث و نتیجه گیری

تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک و زمان تماس در فرایند جذب

برای بررسی تاثیر غلظت اسید هیومیک در جذب، غلظت اسید هیومیک از ۲۵ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تغییر داده شد. در این مرحله از آزمایش pH، زمان تماس و دوز جاذب ثابت بود. همانطوریکه در نمودار ۱ نشان داده

شده است مقدار ظرفیت جذب ( $q_e = \text{mg/g}$ ) با افزایش غلظت اسید هیومیک اولیه افزایش یافته و حداکثر جذب ( $0.96$ ) در غلظت  $50$  میلی گرم در لیتر حاصل شده است. حذف اسید هیومیک به وسیله ژئولیت اصلاح شده از محلول با افزایش غلظت افزایش یافته است تا در زمان  $120$  دقیقه غلظت به حالت تعادل برسد. نتایج نشان می دهد که مقدار جذب اسید هیومیک تابعی از غلظت اولیه آن می باشد. میزان جذب اولیه در غلظت های اولیه بالاتر بیشتر است، بخاطر اینکه مقاومت در برابر جذب یا برداشت اسید هیومیک در نتیجه افزایش نیروی انتقال جرم، کاهش پیدا می کند. غلظت اولیه بالاتر، ایجاد نیروی رانش قابل توجه ای می کند و به مقاومت انتقال جرم غلبه می کند و همچنین افزایش غلظت اولیه باعث افزایش اثر متقابل بین جاذب و اسید هیومیک می شود. نتایج بدست آمده در این مرحله با تحقیقات Wang و همکاران نشان همخوانی دارد (۲۱). به منظور بررسی تاثیر زمان تماس در فرایند جذب نمونه ها ئی با غلظت ثابت  $50$  میلی گرم در لیتر که از مرحله قبل به دست آمد (غلظتی که بالاترین جذب رخ داده بود) تهیه شد. بعد از اختلاط در فواصل زمانی مختلف  $20$ ،  $40$ ،  $80$ ،  $100$  و  $120$  دقیقه نمونه برداری و غلظت اسید هیومیک باقی مانده اندازه گیری شد. در این مرحله نیز دوز جاذب و pH نمونه ها ثابت بود. نتایج این مرحله نشان داد که هرچند با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می یابد اما جذب اسید هیومیک بر روی ژئولیت بعد از مدت  $2$  ساعت به تعادل می رسد (نمودار ۲) و بعد از این زمان میزان جذب / حذف اسید هیومیک توسط جاذب تقریباً ثابت می ماند همانطوریکه در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است با افزایش زمان تماس میزان جذب اسید هیومیک در جاذب از  $31$  میلی گرم بر گرم به  $48$  میلی گرم بر گرم افزایش یافته و بعد از مدت  $2$  ساعت تعادل برقرار می گردد. این نتایج با یافته های برخی از محققین تفاوت دارد ( $20$ ). بر این اساس جهت بررسی تاثیر سایر پارامترها ی مورد نظر در مطالعه از زمان تماس  $2$  ساعت استفاده گردید. (۲۱).

### تاثیر pH در فرایند جذب

با توجه به تاثیر pH در بار سطحی جاذب و در نتیجه میزان جذب آلاینده بر روی سطوح مختلف عوامل جذب کننده، در این مرحله تاثیر pH در دامنه  $2-12$  بر روی میزان جذب اسید هیومیک با ژئولیت بررسی شد. جهت بررسی تاثیر این عامل نمونه هائی با pH اولیه  $2$ ،  $3$ ،  $5$ ،  $7$ ،  $10$  و  $12$  با غلظت ثابت اسید هیومیک ( $50$  میلی گرم در لیتر) و دوز جاذب  $0.5$  گرم تهیه شدند و بعد از شیک کردن به مدت دو ساعت میزان اسید هیومیک باقی مانده در نمونه ها اندازه گیری و میزان اسید هیومیک جذب شده در واحد جرم جاذب تعیین گردید (نمودار شماره ۳). pH یکی از فاکتور های مهمی است که از طریق تاثیر بر ساختار اسید هیومیک و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تاثیر می گذارد. همانطوریکه نتایج نشان می دهد (نمودار ۳)، با افزایش pH میزان جذب اسید هیومیک کاهش یافته است به طوریکه در دامنه  $2-3$ : pH جذب اسید هیومیک با کارایی مناسبی انجام شده است. علت این پدیده به ساختار آنیونی اسید هیومیک و  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  ژئولیت که حدود  $8$  می باشد ارتباط

<sup>2</sup> - Point of zero charge

دارد. بررسی ها نشان می دهد در pH بالاتر از pH<sub>ZPC</sub> بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذبها به صورت بار منفی است بر این اساس و با توجه به اینکه بار سطحی زئولیت در pH بالاتر از ۸ منفی است ، با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش یافته و با توجه به ماهیت آنیونی اسید هیومیک نیروی جاذبه الکترو استاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش و راندمان جذب آن نیز کاهش می یابد (۲۰،۲۲). این نتایج با مطالعات انجام شده توسط سایر محققین مطابقت دارد. Capass و همکارانش در سال ۲۰۰۷ گزارش کرده اند که درصد جذب اسید هیومیک بر روی بنتونیت اصلاح شده با افزایش pH از ۲ تا ۱۰ کاهش می یابد. این محققین نیز گزارش کرده اند که در pH بالای pH<sub>ZPC</sub> بار سطح جاذب منفی شده و این شرایط مانع از جذب اسید هیومیک می گردد. این پدیده در مورد جاذب مورد استفاده در این مطالعه نیز حاکم می باشد. (۲۰) همچنین این محققین گزارش کردند در pH پائین اسید هیومیک بصورت ملکولی و شرایط بهتر برای جذب را دارد ، در حالیکه در pH های بالاتر حلالیت اسید هیومیک افزایش یافته و اسید هیومیک به شکل یونیزه شده غالب می شود و این شرایط مانع جذب اسید هیومیک در سطح زئولیت می شود . نتایج مشابهی توسط Anirudhan و همکارانش در سال ۲۰۰۷ گزارش شده است (۲۲). بنابراین براساس نتایج این مطالعه و مطالعات متعدد دیگر می توان چنین نتیجه گیری کرد که با توجه به تاثیر pH بر بار سطحی آلاینده و جاذب استفاده شده در حذف آلاینده ها، تاثیر pH بایستی به طور اختصاصی مورد بررسی قرار گیرد (۲۰،۲۲).

#### تاثیر دوز جاذب در فرایند جذب

در این مرحله به منظور بررسی تاثیر دوز جاذب در فرایند جذب نمونه های باغلظت ثابت (۵۰ میلی گرم در لیتر) تهیه و مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۱ تا ۱ گرم) به آنها اضافه شد. نمونه ها به مدت دو ساعت شیک و طبق مراحل قبل غلظت باقی مانده اسید هیومیک در آنها اندازه گیری شد. نتایج این مرحله نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ گرم به ۱ گرم میزان اسید هیومیک باقی مانده در محلول از ۳ میلی گرم در لیتر به ۱،۵ میلی گرم در لیتر کاهش یافت (نمودار ۴). هرچند با افزایش میزان جاذب، اسید هیومیک باقی مانده در محیط مقادیر کمتری را نشان می دهد اما محاسبات نشان داد با افزایش میزان جاذب مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد . همانطوریکه در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است با افزایش دوز جاذب راندمان حذف اسید هیومیک از ۹۴٪ تا ۹۷٪ افزایش می یابد . افزایش جذب اسید هیومیک با افزایش مقدار جاذب در نتیجه افزایش مساحت سطحی فعال و موثر در جذب می باشد. هرچند افزایش دوز جاذب باعث افزایش راندمان حذف آلاینده ( اسید هیومیک) می گردد اما به دلیل غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جاذب و عدم استفاده کامل از ظرفیت آن میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش می یابد (25). نتایج این مطالعه و سایر مطالعات نشان می دهد که افزایش میزان جاذب منجر به افزایش نسبی کمتری در جذب اسید هیومیک/آلاینده می گردد که منجر به کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب می گردد . این پدیده به عدم استفاده کامل از ظرفیت جاذب ارتباط دارد (26).

#### ایزوترم و ظرفیت جذب

ایزوترم های جذب ، روابط و معادلات ریاضی تهیه شده برای تشریح حالت تعادل جز جذب شونده بین فاز جامد و سیال می باشد . در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها بر روی جاذبه های مختلف تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهمترین مشخصه هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد . در این مطالعه بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دوز جاذب و pH جذب مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی زئولیت اصلاح شده تعیین گردید. داده های تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت . برای بررسی تطابق داده ها با این مدل های جذب از حالت های خطی معادلات کلی این مدلها که به صورت معادله ۱ و ۲ نشان داده شده است ، استفاده شد . بررسی ضرائب همبستگی منحنی های این دو مدل جذب نشان می دهد که جذب اسید هیومیک بر روی زئولیت اصلاح شده از ایزوترم جذب فروندلیچ تبعیت می کند و مقادیر ضرائب ثابت n و k به ترتیب معادل ۱,۰۱۸ و ۱۹,۱۶ می باشد (نمودار ۵) . نتایج این مطالعه با برخی مطالعات انجام شده مطابقت دارد (21) و با مطالعات Anirudhan و همکارانش همخوانی ندارد

(۲۲). بر اساس نتایج این مطالعه و مطالعات مشابه می توان چنین نتیجه گیری کرد که یک مدل واحدی نمی توان برای جذب آلاینده ها توسط جاذبه ها ارائه نمود و مدل جذب قابل ارائه تابعی از نوع آلاینده و جاذب مورد استفاده می باشد .

$$\text{معادله ۱: } \frac{1}{q} = \frac{1}{q_m k_{ads}} \left( \frac{1}{c} \right) + \frac{1}{q_m}$$

$$\text{معادله ۲: } \log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log c_c$$

#### سینتیک جذب اسید هیومیک با زئولیت اصلاح شده

سینتیک جذب با آنالیز مدل های سینتیک درجه یک و دو کاذب بدست آمدند . معادله سینتیک درجه یک کاذب عموماً به شکل زیر ارائه می شود .

$$\frac{d_{qt}}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

$Q_e$  و  $qt$  ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان  $t$  است .  $k_1$  ضریب ثابت و با انتگرال گیری از این معادله ، رابطه زیر حاصل می شود .

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.203} t$$

از رسم نمودار  $\log(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  ،  $k_1$  و  $q_e$  بدست می آیند (نمودار ۶) . سینتیک جذب درجه دو کاذب عموماً به شکل زیر بیان می شوند .

$$\frac{d_{qt}}{dt} = k_2 (q_e - qt)^2$$

با انتگرال گیری از معادله رابطه زیر حاصل می شود .

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

از رسم  $\frac{t}{qt}$  در مقابل  $t$ ،  $q_e$  و  $k_2$  محاسبه می شود ( نمودار ۷) .

نتایج نشان داد که جذب اسید هیومیک در زئولیت از معادله درجه یک پیروی می کند . با توجه به نتایج  $q_e$  بدست آمده از مطالعات تجربی با  $q_e$  بدست آمده از مدل جذب درجه یک باهم برابر می باشند و برای اطمینان از این شرایط ضریب همبستگی ( $r^2$ ) مقایسه شد و نتایج نشان داد که  $r^2$  مدل درجه یک بیشتر (۰,۹۸۸) از درجه دو (۰,۸۷) می باشد . نتایج این مطالعه با مطالعات Anirudhan و همکارانش همخوانی دارد (22) .

### نتیجه گیری

زئولیت به دلیل ارزان بودن نسبت به کربن فعال، عدم نیاز به مرحله فعال سازی ، مقاومت فیزیکی بالاتر و دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز، توانایی حذف انواع مختلف آلاینده ها کاربرد زیادی پیدا کرده است . در این مطالعه زئولیت اصلاح شده به عنوان جاذب در حذف اسید هیومیک مورد بررسی قرار گرفت و ایزوترمهای جذب ، ظرفیت جذب ، تاثیر غلظت ، pH و زمان تماس در فرایند حذف تعیین شد . نتایج مطالعه نشان داد که حذف اسید هیومیک با افزایش غلظت اولیه افزایش می یابد و بعد از ۱۲۰ دقیقه تماس در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر به حالت تعادل می رسد . حذف اسید هیومیک به وسیله زئولیت از ایزوترم جذب فرندلیچ تبعیت می کند . pH بهینه در حذف اسید هیومیک ۳ می باشد و در این pH حداکثر جذب ۹۷ درصد بدست آمد . سینتیک حذف اسید هیومیک با زئولیت از معادله درجه یک کاذب تبعیت می کند . با توجه به نتایج بدست آمده زئولیت می تواند به عنوان یک جاذب ارزان در حذف اسید هیومیک بکار برده شود . پیشنهاد می شود زئولیت به عنوان بستر در ستون جاذب نیز مورد بررسی قرار گیرد .

### منابع :

- 1- Coutinho B , Oliveira j . Removal of humic acid from water by precipitate flotation using cationic surfactants . Min. Eng.2007 ; 20 :945-949.
- 2-Babi k , Koumenides K. Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from Drinking water by GAC adsorption .Desalination. 2007; 80: 215–224
- 3- Goksen C , Yetis U. Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. Water Res.2002; 36:1379–1384
- 4- Chungsyng L, Yaolei C.,Kuanfoo C . Adsorption of trihalomethanes from water with carbon naotubes . Water Res .2005 .,39:1183-1189
- 19-David R .Biofilm processes in biologically active carbon water purification .Review .Water Res . 2008;42: 2839 – 2848 .
- ۵- Kawamura S. Integrated design and operation of water treatment facilities . John Wiley .2000.

- ۶-Crittenden J., Rhodes R., Hand D., Tchobanoglous G. Water treatment : Principales and design . 2 ed. John Wily.2005.
- ۷- Rubia A , Rodriguez M , Parts D .pH ,Ionic strength and flow velocity effects on the NOM filtration with Tio<sub>2</sub>/Zro<sub>2</sub> membranes . Separation and Purification Technology .2006; 52:325-331.
- ۸- 5- Bitton G . Wastewater microbiology. Third Edition. John Wiely and Sons.New York ,USA .2005
- ۹- AWWA. Water quality and treatment . Mc-Graw Hill publishers. 1999
- ۱۰- Salvato J.A. Environmental engineering and sanitation . John Wily . 2003.
- ۱۱- Escobar I ., Randall A . Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon complementary measurements . Water Res .2001 ;18: 4444-4454.
- 12- USEPA .Stage 1 disinfectant and disinfection by-products rule .office of water .1998
- 13- Odom R , Benefit – cost analysis of the stage 1 D/DBP rule .J. AWWA . 1999;91:137-147.
- 14- Bull R., Kopfler F. Health effects of disinfectants and disinfection by-products . AWWA
- 15-Mohan D,Pitman Jr C U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water.J.Hazazard.Mater.2006; 137: 762-811
- 16- Gianneto G , Montes A , Rodr´ıguez G . Zeolitas Caracter´ısticas,Propiedades y Aplicaciones Industriales, Innovaci´on Tecnol´ogica . Facultadde Ingenier´ıa UCV, Caracas .2000; 305
- 17- Noroozifar M , Khorasani-Motlagh M, Gorgij M.N, Naderpour H.R. Adsorption behavior of Cr(VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N,N,N,N\_-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent . Hazardous Materi . 2008 ; 155 : 566–71.
- 18- Covarrubias C, Arriagada R, Y´añez J. Removal of chromium(III) from tannery effluents, using a system of packed columns of zeolite and activated carbon. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005 ; 80 : 899–908.
- 19- Gedik K , Imamoglu I. Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite:Influence of pretreatment and regeneration. Hazard. Mater. 2008 ; 155 : 385-392.
- 20- Capasso S et al. Sorption of humic acid on zeolitic tuff : a preliminary investigation .Applied Clay Science .2005 ; 159-165.
- 21-Wang S et al. Removal of fulvic acids from aqueous solution via surfactant modified zeolite. J. Chem.Res .2006.
- 22- Anirudhan T.S et al . Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters . Applied Clay Science . 2007 .276-281.
- 23- ASTM, Designation: D2972 - 88. Standard test method for GAC. 2003, Vol. 11, No. 1, 396 - 405.

24-APHA., AWWA.,WPCF. Standard methods for examination of water and wastewater .21 edition .Washington . D.C ;2005 .

25- Sulak MT, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. Bioresour. Technol. 2007; 13 :2590-8.

26- Hameed BH, Ahmed AA, Aziz N. [Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash](#). Chem. Eng. J. 2007; 133: 195-203.

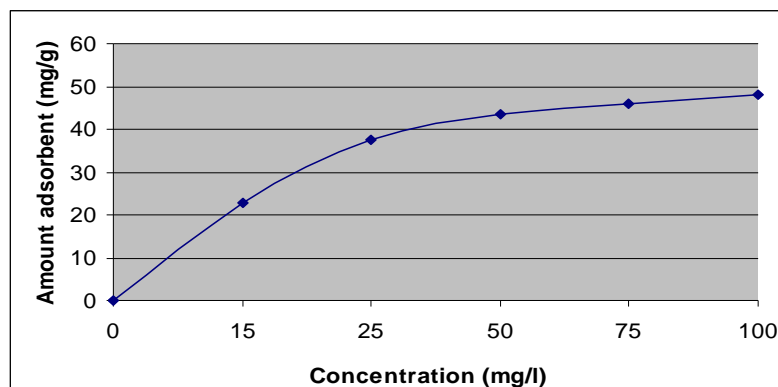
### **Survey of performance of modified zeolite with hexadecyltrimethylammonium bromide for removal of humic acids from aqueous solutions**

1-**G. Asgari** 2- L.Rasoli 3-A.S Mohammadi 4- Gh. Ghanizadeh

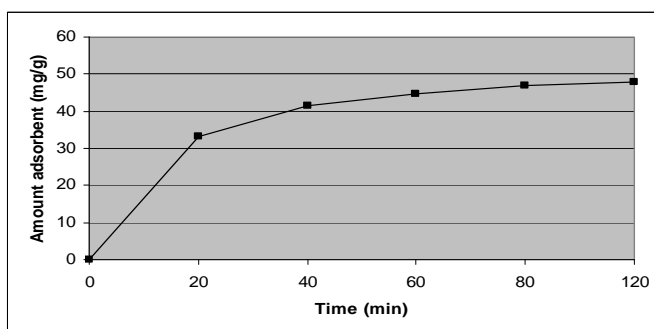
1,3- Environmental Health Department, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences.

2-MSc student Environmental Health, University of Tarbiat Modarres

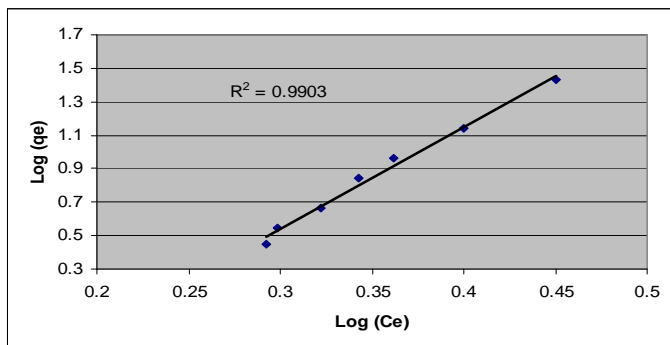
4- Assistant Professor, Environmental Health Department, Health School, Baqiyatallah (a.s) University of Medical Sciences.



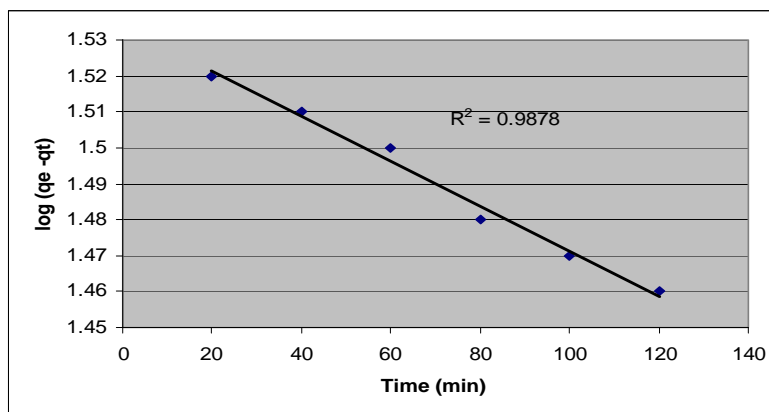
نمودار ۱: تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک در فرایند جذب با زمان تماس ۱۲۰ دقیقه



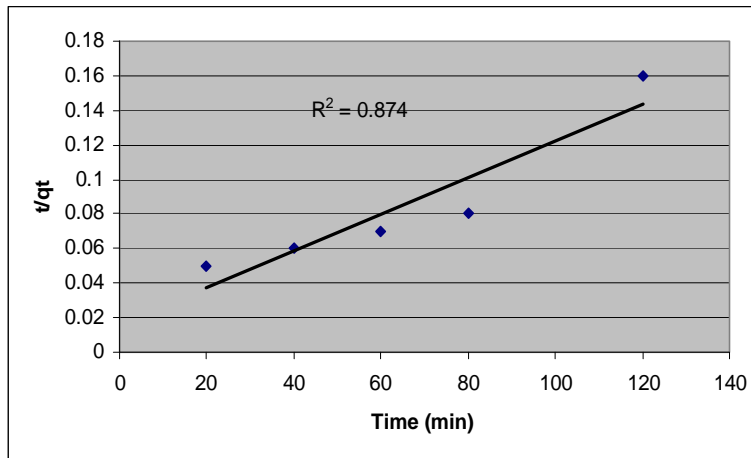
نمودار ۲: تاثیر زمان تماس در جذب اسید هیومیک با غلظت ثابت ۵۰ میلی گرم در لیتر



نمودار ۵- ایزوترم فروندلیچ در جذب اسید هیومیک با زئولیت اصلاح شده



نمودار ۶- سنتیک درجه یک جذب اسید هیومیک با زئولیت اصلاح شده



نمودار ۷- سنتیک درجه دو جذب اسید هیومیک با زئولیت اصلاح شده

