

Use of Composite Adsorbent Prepared from Oily Sludge and Lignocellulosic Waste for Removal of Furfural from Aqueous Solutions: Comparison of Carbonization and Activation Methods

SAMANEH MAHZOONIEH^{1*}, NOUROLLAH MIRGHAFARI², MOHSEN SOLEIMANI³

1. M.Sc. Department of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
 2. Associate Professor, Department of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
 3. Assistant Professor, Department of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
- (Received: Apr. 22, 2018- Revised: Oct. 21, 2018- Accepted: Nov. 11, 2018)

ABSTRACT

The increase of wastes and their management are considered as an important environmental and economic problem. In this study, the oily sludge of oil refinery and lignocellulosic waste from elm tree were used as raw materials for preparation of composite adsorbents. Composite adsorbents were prepared using carbonization at 500 °C and chemical activation by zinc chloride at 800 °C and their efficiency for removal of furfural from aqueous solutions were investigated. Results of furfural adsorption, BET, SEM and FTIR analysis showed that the activated composite, due to formation of micropore and mesopore structures, has a more higher specific surface area and efficiency, as compared with carbonized composite. The BET of carbonized and activated composite was 3.53 and 691.7 m²/g and the percentage of furfural adsorption was 10.3 and 96.7%, respectively. Based on the obtained results, the activated composite adsorbent can be used as an alternative of commercial activated carbon for wastewater treatment.

Keywords: oily pollution, waste management, adsorption, water pollution

استفاده از جاذب کامپوزیتی تهیه شده از لجن نفتی و پسماند لیگنوسلولزی برای حذف فورفورال از محلول‌های آبی: مقایسه روش کربونیزاسیون و فعال‌سازی

سمانه محزونیه^{۱*}، نوراله میرغفاری^۲، محسن سلیمانی^۳

۱. کارشناس ارشد آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان
۲. دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان
۳. استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۲ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۷/۲۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۸/۲۰)

چکیده

افزایش روزافزون پسماندها و مدیریت آن‌ها به عنوان یک معضل زیست‌محیطی و اقتصادی مهم در نظر گرفته می‌شود. در این مطالعه، لجن نفتی پالایشگاه نفت و پسماند لیگنوسلولزی ناشی از هرس درخت نارون به عنوان مواد اولیه در تهیه جاذب‌های کامپوزیتی استفاده شدند. جاذب‌های کامپوزیتی با استفاده از کربونیزاسیون در دمای 500°C و فعال‌سازی شیمیایی به وسیله کلرید روی در دمای 800°C تهیه گردید و کارایی آن‌ها برای حذف فورفورال از محلول‌های آبی بررسی شد. نتایج حاصل از آنالیزهای جذب فورفورال، BET، SEM و FTIR نشان داد به علت تشکیل ساختارهای حاوی میکروپور و مزوپور، کامپوزیت فعال‌شده دارای سطح ویژه و راندمان قابل ملاحظه بیشتری در مقایسه با کامپوزیت کربونیزه شده است. سطح ویژه برای کامپوزیت کربونیزه و فعال‌شده به ترتیب $3/53$ و $691/7\text{ m}^2/\text{g}$ ، و درصد جذب فورفورال $10/3$ و $96/7\%$ به دست آمد. بر این اساس، جاذب کامپوزیتی فعال‌شده می‌تواند به عنوان جایگزینی برای کربن فعال تجاری در تصفیه فاضلاب استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی‌های نفتی، مدیریت پسماند، جذب، آلودگی آب

مقدمه

در چند دهه اخیر آلودگی محیط زیست به مرحله‌ای رسیده که ضرورت کاربرد راهکارهای جدید برای رفع بحران آن دو چندان شده است. ورود پسماندهای آلی و معدنی، رسوبات، مواد رادیواکتیو، فاضلاب‌ها و فلزات سنگین باعث افت کیفیت آب شده به طوری که در بعضی از مناطق، آب آشامیدنی دارای 700 ترکیب آلی مختلف می‌باشد و اثرات سمی و مخربی بر سلامت بشر و محیط زیست برجای می‌گذارد (Dubey et al., 2015; Dias et al., 2007; Pollard et al., 1992). یکی از انواع آلاینده‌های آلی آب، فورفورال است که از محصولات جانبی صنایع نفت و پتروشیمی، کاغذ و مقواسبازی به شمار می‌رود و به عنوان حلال در صنایع مختلف استفاده می‌گردد. بنابراین لازم است به منظور جلوگیری از اثرات غیربهداشتی و زیست‌محیطی، این آلاینده آلی پیش از رهاسازی محلول‌ها و محیط‌های حاوی آن، تصفیه شود.

به منظور حذف مواد آلی از پساب، روش‌های مختلفی به کار گرفته شده است که دارای معایبی مثل در دسترس نبودن و

بالا بودن هزینه هستند. در این بین فرایند جذب به علت هزینه کم، دسترسی آسان، سادگی در طراحی، مصرف انرژی کمتر، انعطاف‌پذیری، احیای جاذب‌های مصرف شده و توانایی تصفیه انواع یون‌های فلزی و رنگ‌ها به عنوان یک روش برتر نسبت به سایر روش‌های سنتی تصفیه فاضلاب شناسایی شده است (Acikyildiz et al., 2014; Hunsom and Autthanit, 2013; Sahu et al., 2008). از معروف‌ترین جاذب‌ها کربن فعال است که یک ماده کربنی متخلخل با سطح ویژه بالا بوده و با گازها و یا مواد شیمیایی، قبل، در حین و یا بعد از کربونیزاسیون وارد واکنش شده و خصوصیات جذبی آن افزایش می‌یابد (Marsh and Rodriguez-Reinoso, 2006). فرایند تولید کربن فعال بر پایه کربونیزه کردن و فعال‌سازی مواد کربن‌دار است (Zhou et al., 2015). فرایند کربونیزاسیون فازی است برای غنی کردن مواد اولیه از کربن به وسیله حذف گونه‌های غیر کربنی. این فرآیند بدون حضور اکسیژن و اضافه کردن عوامل شیمیایی به مواد اولیه انجام می‌شود. با توجه به محدودیت و هزینه‌بر بودن مواد اولیه در تهیه کربن فعال تجاری، بدیهی است که استفاده از پسماندها برای تهیه کربن فعال دارای توجیه اقتصادی باشد (Bhatnagar et al., 2015). به عبارتی پسماندها به علت کاهش

* نویسنده مسئول: s.mahzoonieh@gmail.com

شرکت پالایش نفت اصفهان تهیه شد. در این مخازن پس از انجام لایروبی، مواد با ترکیبات سنگین و غنی از هیدروکربن‌ها در کف مخزن انباشته می‌شوند که در بازه‌های زمانی مشخص پاک‌سازی شده و به بشکه‌هایی منتقل می‌شوند. اغلب به علت افزایش حجم این لجن‌ها و معضلات مربوط به نگهداری آن‌ها اقداماتی برای دفن این مواد صورت می‌گیرد. همچنین درخت نارون از خانواده Ulmaceae به علت فراوانی آن در فضای سبز شهر اصفهان به عنوان یکی از پایه‌های جاذب کامپوزیتی انتخاب شد. شاخه‌های حاصل از هرس درختان نارون در طول فصل زمستان از محوطه دانشگاه صنعتی اصفهان جمع‌آوری شدند. نمونه‌های جمع‌آوری شده با استفاده از چوب خردکن به قطعات کوچک‌تر درآمدند و سپس به وسیله آسیاب برقی پودر شده و به کمک الک در اندازه‌های ۱ تا ۲ میلی‌متر غربال شدند.

تولید مواد جاذب

در روش کربونیزاسیون ابتدا مواد اولیه شامل لجن نفتی و خاکاره نارون با نسبت وزنی ۱:۱ با هم مخلوط شدند و در ظرف مخصوص از جنس استیل ۳۱۶ قرار گرفتند. بعد از انتقال ظرف محتوی نمونه به داخل مخزن کوره عمودی، در حدود ۱۵ دقیقه قبل از شروع فرایند، گاز نیتروژن با سرعت جریان ۱۰۰ میلی-لیتر بر دقیقه در فضای داخلی کوره به منظور خنثی‌سازی محیط برقرار شد. پس از ایجاد محیط کاملاً عاری از اکسیژن، کوره روشن و دما با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از دمای محیط تا دمای مورد نظر افزایش یافت. با رسیدن دمای دستگاه به ۵۰۰°C، نمونه به مدت ۱ ساعت در این دما نگهداری و پس از اتمام زمان ماند، کوره خاموش شد. سرانجام با پایین آمدن دمای کوره، نمونه خارج و با استفاده از هاون چینی آسیاب شد. در روش دوم، فعال‌سازی شیمیایی در دو مرحله شامل کربونیزاسیون مشابه آنچه در روش اول ذکر شد و سپس فعال‌سازی انجام گردید. به منظور فعال‌سازی، عامل فعال‌ساز کلرید روی که با توجه به مطالعات صورت گرفته به نسبت سایر عوامل به طور مشترک برای لجن و لیگنوسولولزها بیشتر مورد استفاده قرار گرفته بود، انتخاب شد. عامل فعال‌ساز در نسبت وزنی ۲:۱ (ماده اولیه: عامل فعال‌ساز) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و با مقدار مشخص از جاذب کربونیزه شده حاصل از مرحله اول مخلوط گردید و به مدت ۷ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد اشباع شد. کامپوزیت اشباع شده طبق شرایط ذکر شده برای کوره در مرحله کربونیزاسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار داده شد. نهایتاً محصول به دست آمده برای حذف ناخالصی‌ها و عوامل فعال‌ساز

انتشار دی‌اکسید کربن، قیمت کم، دسترسی ساده و پایداری آن‌ها می‌توانند به عنوان منابع بالقوه تولید انرژی استفاده شوند (Heidari *et al.*, 2014). تحقیقات گسترده‌ای در سطح دنیا در زمینه کاربرد پسماندهای جامد صنایع مختلف برای تولید کربن فعال در حال انجام است (Ahmaruzzaman, 2011). در این رابط صنایع نفتی، پالایشگاه‌ها، مخازن نفت، صنایع مربوط به حمل و نقل نفت و پتروشیمی‌ها در فرایند تولید خود مقادیر زیادی پساب و پسماندهای نفتی تولید می‌کنند (Hu *et al.*, 2011; Tyagi *et al.*, 2013). یکی از استفاده‌های مفیدی که از پسماندهایی مانند لجن نفتی می‌توان داشت، استفاده از آن در فرایند پیرولیز به منظور تهیه کربن فعال می‌باشد (Wang *et al.*, 2007).

از طرفی زیست‌توده‌های لیگنوسلولوزی به عنوان پسماند-های فراوان کشاورزی در نظر گرفته می‌شوند (Mohamad Nor *et al.* 2013) که شاخه‌های هرس شده درختان از جمله آن‌ها می‌باشند. سالانه میلیون‌ها تن از این ضایعات چوبی در سطح کشور تولید می‌شود که متأسفانه قسمت اعظم آن سوزانده می‌شود و یا رها کردن آن موجبات آلودگی محیط زیست را فراهم می‌نماید (Wang *et al.* 2010). اما یکی از مؤثرترین روش‌های استفاده از این پسماندها تبدیل آن‌ها به مواد با ارزشی مثل کربن فعال می‌باشد. در این بین، جاذب‌های کامپوزیتی به دلیل اثر هم‌افزایی مواد به کار برده شده در آن، برای حذف گازها، فلزات، آلاینده‌های آلی، پسماندهای دارویی و رنگ‌ها مورد استقبال بوده‌اند. اخیراً نیز مطالعات متعددی در زمینه استفاده از کامپوزیت‌ها صورت گرفته است (Li *et al.*, 2016; Dubey *et al.*, 2015; Eliche-Quesada *et al.*, 2015; Auta and Hameed, 2014; Wallace *et al.*, 2014; Wan Ngah *et al.*, 2001; Tay *et al.*, 2011). هدف اصلی این تحقیق، بررسی کارایی جاذب کامپوزیتی تهیه شده از پسماندهای لجن نفتی و لیگنوسلولوزی در جذب آلاینده آلی فورفورال از محلول‌های آبی و مقایسه روش کربونیزاسیون و فعال‌سازی بر روی خصوصیات جذبی است.

مواد و روش‌ها

مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل فورفورال و کلرید روی دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در کلیه آزمایش‌ها برای تهیه محلول‌های مورد نظر از آب دو بار تقطیر استفاده شده است. نمونه لجن نفتی برای تولید جاذب کامپوزیتی از مخازن ذخیره نفت خام

استفاده از نتایج این مرحله خصوصیات سطح، شکل، اندازه، نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم و ترکیب اجزای تشکیل دهنده جاذب نشان داده می‌شود (Yahya *et al.*, 2015). این آنالیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل Philips XL30 انجام شد.

گروه‌های عاملی سطح به طور معنی‌داری به فرایند جذب کمک و به صورت انتخابی آلاینده‌ها را انتخاب می‌کنند. برای مشخص‌سازی نوع گروه‌های عاملی، شناسایی ترکیبات آلی و پیوندهای موجود در مولکول‌ها از طیف‌سنجی مادون قرمز با استفاده از دستگاه FTIR مدل Tensor 27 استفاده شد. به همین منظور طیف‌سنجی با استفاده از سیستم بازتابش کلی پخش کننده (ATR)^۱ انجام گردید.

نتایج و بحث

ایزوترم جذب نیتروژن

ایزوترم جذب نیتروژن اطلاعات مهمی درباره سطح و میزان تخلخل جاذب فراهم می‌کند. شکل (۱) ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن را برای کامپوزیت‌های کربونیزه شده و فعال شده نشان می‌دهد. براساس طبقه‌بندی IUPAC^۲ ایزوترم مربوط به کامپوزیت کربونیزه شده مشابه با ایزوترم نوع III است. براساس این هم‌دما پیوند بین نیتروژن و سطح کامپوزیت ضعیف بوده و دامنه وسیعی از منافذ با اندازه‌های بزرگ در سطح ایجاد شده است (Marsh and Rodriguez-Reinosi, 2006). بعد از فعال‌سازی کامپوزیت کربونیزه شده به وسیله کلرید روی در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختارهای میکروپور گسترش یافته و از هم‌دمای نوع I پیروی کردند. ایزوترم‌های جذب نیتروژن به وسیله روش t-plot برای دو کامپوزیت تهیه شده در شکل (۲) نشان داده شده است. t-plot کامپوزیت کربونیزه شده به صورت یک منحنی خطی است که نمایانگر افزایش مقدار جذب مشابه میزان هم‌دمای استاندارد است و بنابراین این جاذب دارای ساختاری فاقد تخلخل است (Lippens and Boer, 1965). در حالی که منحنی t-plot به دست آمده از کامپوزیت فعال شده دارای دو شیب تیز و تدریجی است که نشان دهنده تخلخل جاذب به صورت حضور میکروپورها در اندازه‌های همگن است. در رابطه با منافذ کربن فعال، براساس تقسیم‌بندی IUPAC، این منافذ به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند: میکروپورها (< ۲ nm)، مزوپورها (۲-۵۰ nm) و ماکروپورها (> ۵۰ nm) (Marsh and

باقی‌مانده بر روی سطح با آب مقطر شسته شد. مرحله شستشو تا زمانی که pH آب خروجی به حدود ۷ برسد ادامه داشت. در پایان جاذب‌های تهیه شده در آن خشک و در ظروف دربسته برای ممانعت از قرارگیری در معرض هوا نگهداری شدند.

آزمایش جذب فورفورال

برای تهیه محلول مادری با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از محلول فورفورال با در نظر گرفتن چگالی و درصد خلوص آن استفاده شد و محلول‌های با غلظت مورد نیاز از طریق رقیق-سازی تهیه شدند. آزمایش‌های جذب فورفورال با غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم ۲۵ میلی‌لیتر، مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، pH = ۶، زمان تماس یک ساعت و سرعت اختلاط ۳۰۰ دور بر دقیقه در دمای محیط، با ۲ بار تکرار انجام شد. به منظور تنظیم pH محلول‌ها نیز از حجم‌های مورد نیاز ۰/۱ HCl مولار و ۰/۱ NaOH نرمال قبل از اضافه کردن جاذب به محلول استفاده شد. پس از پایان مدت زمان آزمایش، محلول حاوی جاذب‌ها از کاغذ صافی عبور داده شد و میزان جذب نور آن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۷۶ نانومتر اندازه‌گیری گردید (Sahu *et al.*, 2008). درصد جذب نیز، با استفاده از رابطه (۱) قابل محاسبه می‌باشد.

$$R(\%) = [C_i - C_e] / C_i \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

که در آن R درصد جذب، C_i غلظت اولیه فورفورال در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) و C_e غلظت تعادلی فورفورال در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشد. قابل ذکر است در تمام آزمایش‌های انجام شده، محلول شاهد فورفورال بدون افزودن جاذب برای بررسی پایداری فورفورال در طول زمان تهیه شد.

مشخصه‌یابی جاذب‌های تهیه شده

از جمله مهم‌ترین خصوصیات کربن فعال سطح ویژه آن است که از روش BET، t-plot و BJH به منظور تعیین آن استفاده شد. این روش براساس جذب فیزیکی گاز نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین عمل می‌کند. در این روش ابتدا نمونه‌ها به جهت گاززدایی تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. سپس در دمای ثابت مقدار نیتروژن جذب شده در فشارهای مختلف با استفاده از سیستم جذب و دفع نیتروژن بررسی شد. این هم‌دماها به منظور تعیین سطح ویژه، حجم میکروپورها، مزوپورها، حجم کل منافذ و پراکنش اندازه ذرات استفاده می‌شوند (Ding *et al.*, 2012). آنالیز مذکور با استفاده از آنالیزور سطح، مدل Bel Co., Belsorp.mini انجام شد.

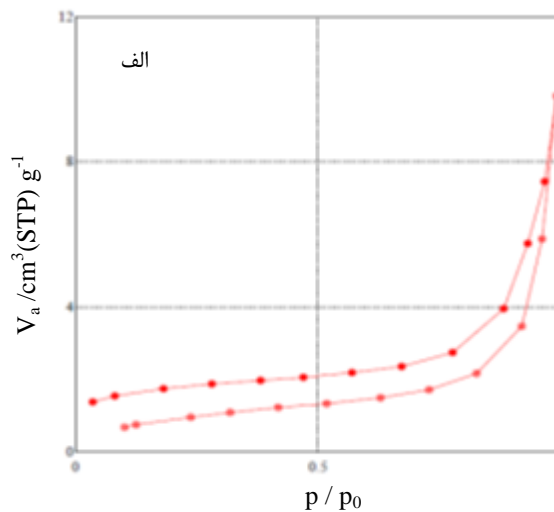
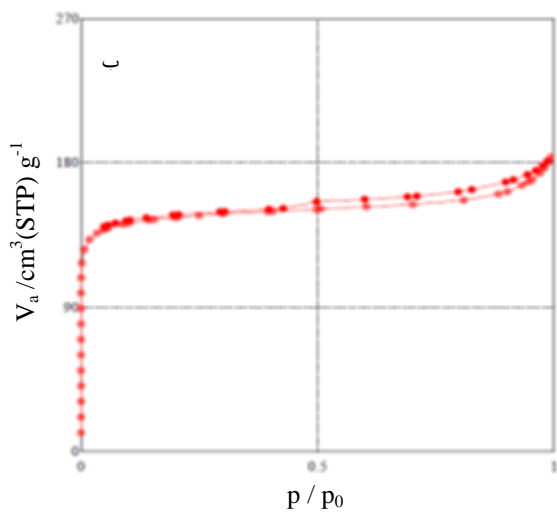
میکروسکوپ الکترونی روبشی با طیف‌سنجی اشعه X برای مطالعه مورفولوژی جاذب تولید شده استفاده شد. با

1. Attenuated Total Reflection

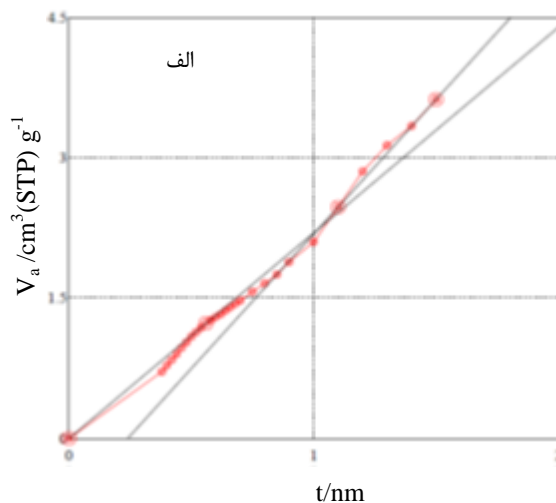
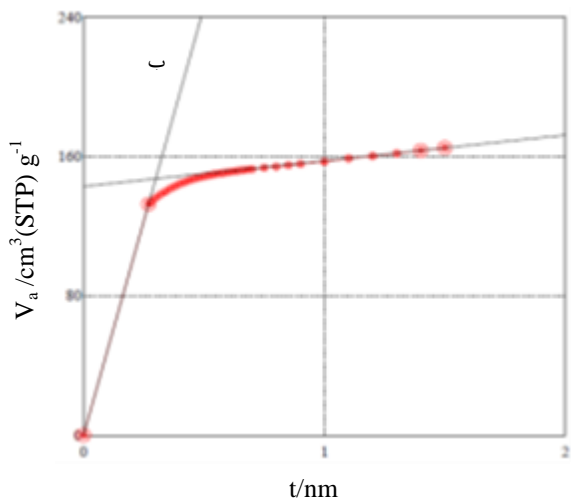
2. International Union of Pure and Applied Chemistry

۳)، پراکنش مزوپورها برای کامپوزیت فعال شده افزایش داشت.

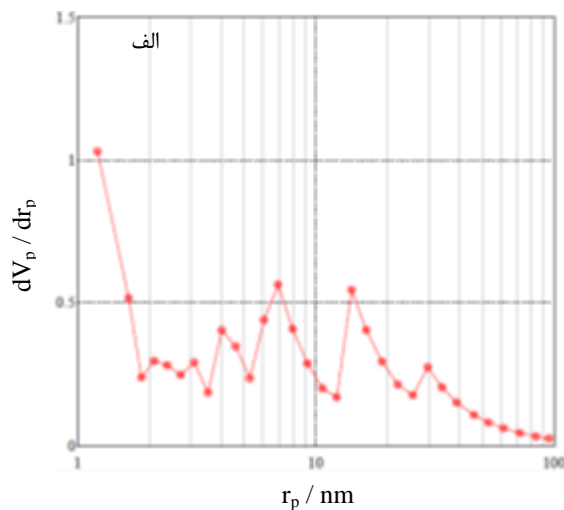
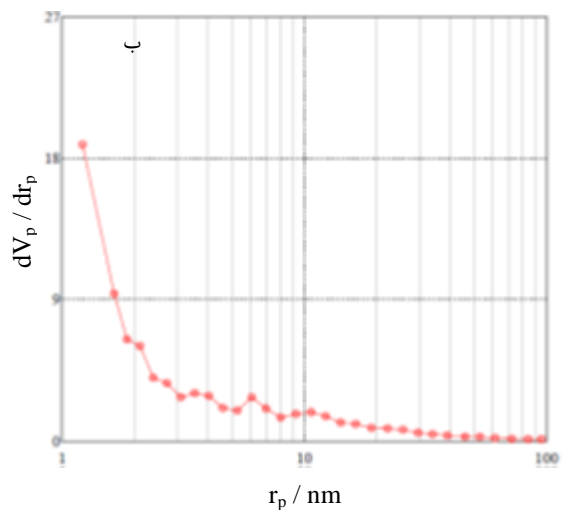
(Rodriguez-Reinosi, 2006). پراکنش اندازه مزوپورها نیز با استفاده از روش BJH به دست آمد. براساس پلات BJH (شکل



شکل ۱- ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن برای کامپوزیت لجن نفتی و پسماند لیگنوسلولزی (الف) کربونیزه شده و (ب) فعال شده.



شکل ۲- منحنی t-plot به دست آمده از جذب نیتروژن برای کامپوزیت لجن نفتی و پسماند لیگنوسلولزی (الف) کربونیزه شده و (ب) فعال شده



شکل ۳- پراکنش اندازه منافذ با استفاده از روش BJH برای کامپوزیت لجن نفتی و پسماند لیگنوسلولزی (الف) کربونیزه شده و (ب) فعال شده

است. به طوری که سطح BET برای جاذب کربونیزه شده از حدود ۳ به حدود $691 \text{ m}^2/\text{g}$ برای کامپوزیت فعال شده رسیده است که نشان از تأثیر مؤثر دما و عامل فعال ساز انتخاب شده در فعال سازی ترکیب مواد اولیه است (Yahya et al., 2015).

داده‌های به دست آمده از ایزوترم جذب نیتروژن شامل BET و سطح و حجم منافذ میکروپور و مزوپور برای کامپوزیت‌های کربونیزه و فعال شده در جدول (۱) خلاصه شده است. همان‌طور که مشخص است خصوصیات مربوط به منافذ و سطح آن‌ها به طور معنی‌داری برای کامپوزیت فعال شده افزایش یافته

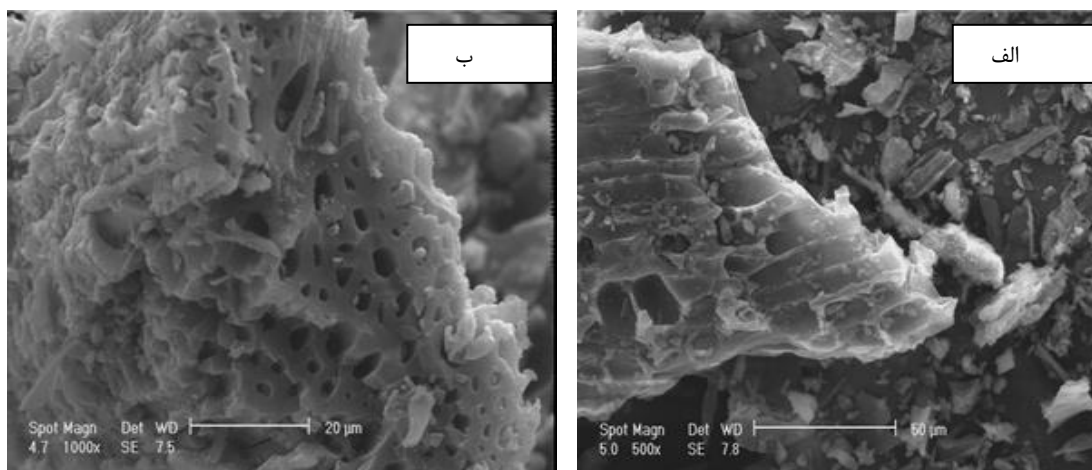
جدول ۱- ویژگی‌های سطح و منافذ به دست آمده از ایزوترم‌های جذب نیتروژن برای کامپوزیت‌های تهیه شده از لجن نفتی و پسماند لیگنوسلولزی

پارامترها	روش آنالیز	کامپوزیت کربونیزه شده	کامپوزیت فعال شده
سطح ویژه کل (m^2/g)	BET	۳/۵۳	۶۹۱/۷
سطح ویژه کل (m^2/g)		۳/۳۹	۷۵۷/۲
سطح ویژه خارجی (m^2/g)	t-plot	۴/۴۳	۲۲/۶۹
سطح میکروپورها (m^2/g)		۰/۰۰	۷۳۴/۵۱
حجم میکروپورها (cm^3/g)		۰/۰۰	۰/۲۲
سطح مزوپورها (m^2/g)	BJH	۳/۲۴	۳۶/۴۴
حجم مزوپورها (cm^3/g)		۰/۰۱	۰/۰۷

به طور کلی بافت کربن فعال می‌تواند به وسیله فاکتورهای متعددی شامل مواد اولیه، شرایط آزمایش، روش فعال سازی، نوع، غلظت و نسبت اشباع عامل فعال ساز تحت تأثیر باشد. Yahya et al. (2015) بیان کردند با اهمیت‌ترین فاکتور اثرگذار در مورفولوژی جاذب، نوع مواد اولیه استفاده شده است. به طور مثال، میزان لیگنین و سلولز مواد اولیه بر میزان و حجم منافذ تأثیرگذار است. به طوری که مقدار لیگنین و سلولز بالا به ترتیب باعث ایجاد ماکروپورها و میکروپورها در جاذب می‌شود (Gupta and Garg, 2015). عامل دیگر تأثیرگذار، دمای کربونیزاسیون و فعال سازی می‌باشد که سطح ویژه و حجم منافذ با افزایش این فاکتور، افزایش می‌یابند. اما وقتی دما بیش از حد افزایش یابد ساختار منافذ تخریب شده و توسعه منافذ به وسیله پیوند آن‌ها و تشکیل مزوپورها متوقف می‌گردد (Xu et al., 2015).

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

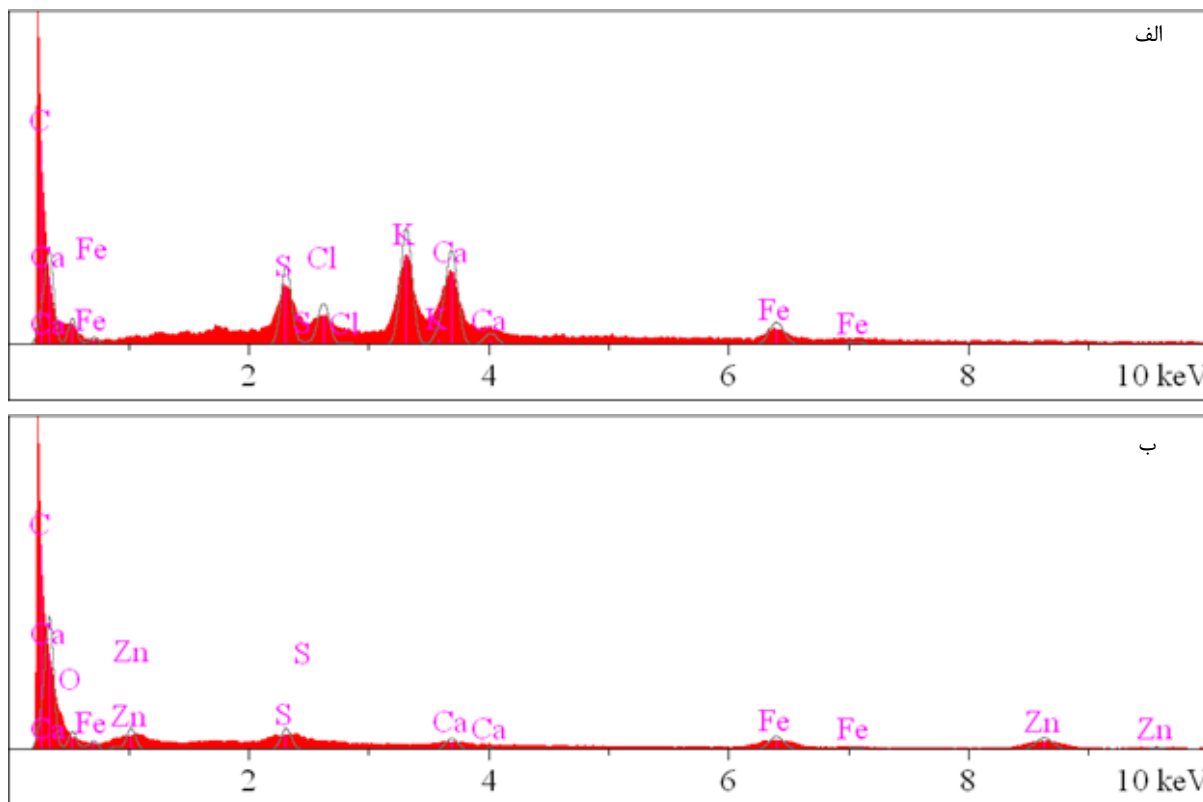
شکل (۴-الف) مورفولوژی سطح کامپوزیت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است سطح جاذب دارای ناهمواری‌های متعدد، منافذی بزرگ و نامنظم و فاقد میکروپور است. اما کامپوزیت فعال سازی شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای منافذی به شکل دایره و بیضی در اندازه‌های مختلف است. همچنین بعضی از ذرات پراکنده در سطح جاذب دیده می‌شود که به داخل منافذ نفوذ کرده‌اند. این ذرات احتمالاً مربوط به باقی‌مانده‌های کلرید روی و ترکیبات فلزی دیگر هستند (شکل ۴-ب). تشکیل ساختارهای پرمفد در نمونه فعال سازی شده نسبت به نمونه کربونیزه شده احتمالاً به علت کاهش معنی‌دار مواد آلی و معدنی طی فرایند پیرولیز و مرحله شستشو است.



شکل ۴- آنالیز SEM کامپوزیت لجن نفتی و پسماند لیگنوسلولزی (الف) کربونیزه شده (ب) فعال شده

نتایج مشخص است به علت افزایش دما، میزان کربن در کامپوزیت فعال شده نسبت به حالت کربونیزه شده بیشتر است. همچنین به علت فعال سازی نمونه با کلرید روی، پیک مربوط به روی در کامپوزیت فعال شده قابل مشاهده می باشد.

جدول (۲) و شکل (۵) مقدار عناصر موجود در جاذب کامپوزیتی و طیف های مربوط به آنها را با استفاده از آنالیز EDX ارائه می کند. الگوی اطلاعاتی درباره حضور فلزات و غیر فلزات در جاذب های تهیه شده می دهد. همان طور که از



شکل ۵- آنالیز EDX کامپوزیت لجن نفتی و پسماند لیگنوسلولزی (الف) کربونیزه شده در ۵۰۰° C و (ب) فعال شده در ۸۰۰° C

جدول ۲- آنالیز نیمه کمی کامپوزیت لجن نفتی و پسماند لیگنوسلولزی کربونیزه شده و فعال شده با استفاده از آنالیز EDX

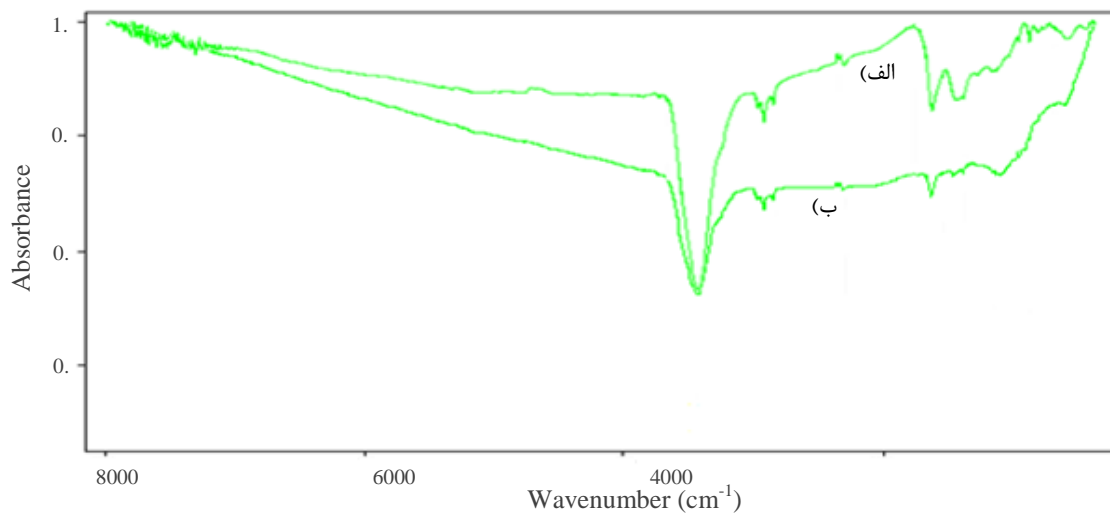
عناصر	شدت (C/S)	مقدار (%)	
کامپوزیت کربونیزه شده	کامپوزیت فعال شده	کامپوزیت کربونیزه شده	
کربن (C)	۴۰/۹	۱۲۰/۶	۶۴/۶
اکسیژن (O)	۳۵/۶	۶۶/۶	۲۱/۵
گوگرد (S)	۱۴۱/۳	۱۰۲/۰	۲/۷
کلر (Cl)	۷۵/۲	-	-
پتاسیم (K)	۲۳۰/۵	-	-
کلسیم (Ca)	۱۹۰/۵	۶۳/۵	۱/۵
آهن (Fe)	۵۶/۶	۸۹/۹	۳/۲
روی (Zn)	-	۹۱/۸	۶/۵

H (هیدروکسیل) در ۱۱۶۱، ۱۶۳۳ و 3429 cm^{-1} با شدت یکسان در دو منحنی وجود دارد (Abdelbassit et al., 2014;) (Esfandiar et al., 2014). پیک 1550 cm^{-1} همسان با حضور N-H (آمین) در کامپوزیت کربونیزه شده که به علت حذف در طول فرایند کربونیزاسیون در کامپوزیت فعال شده مشاهده نشد. به طور کلی زیست توده های لیگنوسلولزی دارای گروه های عاملی

طیف سنجی مادون قرمز جاذب های کامپوزیتی تهیه شده شکل (۶)، تغییرات ایجاد شده در ساختار کامپوزیت کربونیزه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و کامپوزیت فعال سازی شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. گروه های عاملی ایجاد شده به همراه تغییرات آنها، در موارد زیر خلاصه شده است. گروه های عاملی شامل C-O (اتر)، C=O (آمید) و O-

تأثیرگذار است. (Monsalvo *et al.* (2011) بیان کردند، با وجودی که جاذب تهیه شده آن‌ها دارای سطح ویژه کمی (۴۵ مترمربع بر گرم) است اما دارای ظرفیت بالایی در حذف ترکیبات فنلی بود. به علت حضور گروه‌های عاملی بازی که می‌توانند حذف ترکیبات آلی مانند فنل و مشتقات آن را افزایش دهند. آن‌ها بیان کردند حذف ترکیبات فنولیک کمتر تحت تأثیر سطح ویژه و ساختار منافذ بوده و به میزان زیادی متأثر از شیمی سطح جاذب است.

متعددی در سطح خود هستند. برای مثال سلولز دارای بیشترین جذب IR در ناحیه OH و C-O می‌باشد. این در حالی است که در ترکیب همی‌سلولز، گروه‌های کربونیل (C=O)، جذب بیشتری را از خود نشان می‌دهند. اما لیگنین تفاوت ویژه‌ای با دو ترکیب دیگر داشته و غنی از حلقه‌های آروماتیک کششی می‌باشد (Yahya *et al.*, 2015). بنابراین علت حضور این گروه‌ها در کامپوزیت تهیه شده را می‌توان به وجود پسماند لیگنوسلولزی نارون در مواد اولیه، ارتباط داد. قابل ذکر است حضور گروه‌های عاملی متعدد در جذب آلاینده‌های مختلف



شکل ۶- طیف FTIR کامپوزیت لجن نفتی و پسماند لیگنوسلولزی (الف) کربونیزه شده و (ب) فعال شده

نتیجه‌گیری

در این مطالعه لجن نفتی و ضایعات لیگنوسلولزی درخت نارون برای تهیه جاذب کامپوزیتی استفاده شد. نتایج مطالعه نشان داد این نوع از پسماندها پتانسیل بسیار خوبی برای تولید جاذب‌های کربنی دارند. همچنین فعال‌سازی شیمیایی با $ZnCl_2$ باعث بهبود قابل توجه سطح میکروپورها از کامپوزیت کربونیزه شده فاقد ساختار میکروپور تا حدود $734 \text{ m}^2/\text{g}$ برای کامپوزیت فعال شده گردید. راندمان بالای این جاذب در حذف فورفورال (۹۶/۷٪) از محلول آبی، نشان می‌دهد که امکان استفاده از آن برای تصفیه پساب حاوی مواد آلی وجود دارد که نیاز به مطالعات بیشتر در این زمینه است.

جذب فورفورال

حذف فورفورال از محلول‌های آبی تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان به وسیله کامپوزیت فعال شده، ۹۶/۷٪ است که به میزان قابل توجهی از مقدار جذب شده به وسیله کامپوزیت کربونیزه شده (۱۰/۳٪) بیشتر بود. مشاهده راندمان بالا در جاذب کامپوزیتی پس از فرایند فعال‌سازی احتمالاً به علت حضور منافذ متعدد در اندازه میکروپور و مزوپور در سطح جاذب و سطح ویژه بالای آن در مقایسه با جاذب تهیه شده طی فرایند کربونیزاسیون است. (Sahu *et al.* (2008) از کربن فعال تجاری به منظور جذب فورفورال استفاده کردند که این جاذب قابلیت حذف حدود ۸۰٪ از فورفورال را از خود نشان داد. Molaei (2014) از جلبک سبز برای جذب زیستی فورفورال بهره برد که در حدود ۸۷٪ از فورفورال از محلول آبی حذف شد.

REFERENCES

- Abdelbassit, M.S.A., Alhooshani, K.R., Saleh, T.A. (2014). Silica nanoparticles loaded on activated carbon for simultaneous removal of dichloromethane, trichloromethane, and carbon tetrachloride, *Adv. Powder Technol*, 27, 1719–1729.
- Acikyildiz, M., Gurses, A. and Karaca S. (2014). Preparation and characterization of activated

- carbon from plant wastes with chemical activation. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 45-49.
- Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166, 36-59.
- Auta, M. & Hameed, B.H. (2014). Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 237, 352-361.
- Bhatnagar, A., Sillanpaa, M. & Witek-Krowiak, A. (2015). Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A Review. *Chemical Engineering Journal*, 270, 244-271.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J. & Sanchez-Polo, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 85, 833-846.
- Ding, R., Zhang, P., Seredych, M. & Bandosz T.J. (2012). Removal of antibiotics from water using sewage sludge and waste oil sludge-derived adsorbents. *Water Research*, 46, 4081-4090.
- Dubey, R., Bajpai, J. & Bajpai, A.K. (2015). Green synthesis of graphene sand composite (GSC) as novel adsorbent for efficient removal of Cr (VI) ions from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 5, 83-94.
- Eliche-Quesada, D., Azevedo-Da Cunha, R. & Corpas-Iglesias, F.A. (2015). Effect of sludge from oil refining industry or sludge from pomace oil extraction industry addition to clay ceramics. *Applied Clay Science*, 114, 202-211.
- Esfandiar, N., Nasernejad, B., Ebadi, T. (2014). Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): application of response surface methodology (RSM), *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3726-3736.
- Gupta, A. & Garg, A. (2015). Primary sewage sludge-derived activated carbon: characterization and application in wastewater treatment. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17, 1619-1631.
- Heidari, A., Stahl, R., Younesi, H., Rashidi, A., Troeger, N. and Ghoreyshi, A.A. (2014). Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2594-2602.
- Hu, G., Li, J. & Zeng, G. (2013). Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 470-490.
- Hunsom, M. & Autthanit, C. (2013). Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH. *Chemical Engineering Journal*, 229, 334-343.
- Li, Y., Li, Y., Li, L., Shi, X. & Wang, Zh. (2016). Preparation and analysis of activated carbon from sewage sludge and corn stalk. *Advanced Powder Technology*, 27, 684-691.
- Lippens, B.C. & de Boer, J.H. (1965). Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4 (3), 319-323.
- Marsh H. and Rodriguez-Reinoso F. (2006). Activated Carbon. *Elsevier Lth.*
- Mohamad Nor, N., Chung, L.L., Teong, L.K. & Mohamed, A.R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 658-666.
- Molaey, H. (2014). bioadsorption furfural from aqueous solutions using green algae biomass of *Scenedesmus quadricauda*. M.Sc. Isfahan university of technology. In Farsi.
- Monsalvo, V.M., Mohedano, A.F. & Rodriguez, J.J. (2011). Activated carbons from sewage sludge: application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination*, 277 (1-3), 377-382.
- pollard, S. J. T., Fowler, G. D., Sollars, C. J. & Perry, R. (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review low-cost adsorbent for waste and wastewater treatment: a review. *The Science of the Total Environment*, 116, 31-52.
- Sahu, A.K., Srivastava, V.C., Mall, I.D. & Lataye, D.H. (2008). Adsorption of furfural from aqueous solution onto activated carbon: kinetic, equilibrium and thermodynamic Study. *Separation Science and Technology*, 43(5), 1239-1259.
- Tay, J.H., Chen, X.G. & Jeyaseelan, S. (2001). Optimizing the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere*, 44, 45-51.
- Tyagi, V.K. & Lo, S.L. (2011). Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up to date review. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 10, 215-242.
- Wallace, R., Seredych, M., Zhang, P. & Bandosz, T.J. (2014). Municipal waste conversion to hydrogen sulfide adsorbents: Investigation of the synergistic effects of sewage sludge/fish waste mixture. *Chemical Engineering Journal*, 237, 88-94.
- Wan Ngah, W.S., Teong, L.C. & Hanafiah, M.A.K.M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1446-1456.
- Wang, J., Wu, F.A., Wang, M., Qiu, N., Liang, Y., Fang, S.Q. & Jiang X. (2010). Preparation of activated carbon from a renewable agricultural residue of pruning mulberry shoot. *African Journal of Biotechnology*, 9(19), 2762-2767.
- Wang, Zh., Guo, Q., Liu, X. & Cao, Ch. (2007). Low Temperature Pyrolysis Characteristics of Oil

- Sludge under Various Heating Conditions. *Energy and Fuels*, 21, 957-962.
- Xu, G., Yang, X. & Spinosa, L. (2015). Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. *Environmental Management*, 151, 221-232.
- Yahya, M.A., Al-Qodah, Z. & Zanariah Ngah, C.W. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.
- Zhou, Y., Zhang, L. & Cheng, Zh. (2015). Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 739-762.