

Review Paper

مقاله مروری

**Review on Applications of Adsorbents to
Remove Phenolic Compounds from
Wastewater**

**مروری بر کاربردهای جاذب‌ها برای حذف ترکیبات
فنولی از پساب**

Farhad Salimi^{1*}, Javad Salimi² and Farhad
Golmohammadi³

1- Department of Chemical Engineering, Faculty of
Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad
University, Kermanshah, Iran.

2- Young Researchers and Elite Club, Kermanshah
Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

3- Department of Chemistry, Basic Science,
Kermanshah Branch, Islamic Azad University,
Kermanshah, Iran.

* Corresponding author, Email:
f.salimi@iauksh.ac.ir

فرهاد سلیمی^{۱*}، جواد سلیمی^۲ و فرهاد گل محمدی^۳

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد کرمانشاه،
دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

۲- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد
اسلامی، کرمانشاه، ایران.

۳- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد
اسلامی، کرمانشاه، ایران.

* نویسنده مسئول، ایمیل: f.salimi@iauksh.ac.ir

Received: 27/11/2018

Revised: 19/10/2019

Accepted: 20/10/2019

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۰۶

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۸/۰۷/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۸

Abstract

چکیده

Population growth and technological and industrial development are governing factors in increase of water consumption, wastewater production and environmental pollution which raise the need for investments to be made in treatment and disposal of wastewater. Due to their toxicity even in very low concentrations, Phenols are of great environmental importance among organic compounds. The limit for phenol in effluent discharge is typically 0.1 mg/l and the World Health Organization has established the maximum level of phenol compounds in drinking water allowable as 1 µg/l. Phenol and phenolic compounds are present in many industrial and domestic wastewaters and due to their toxicity, they must be effectively removed from the wastewater. In this work, the removal of phenolic compounds from wastewater is investigated on low cost adsorptions. The effect of parameters like pH, temperature, initial phenol concentration, and amount of adsorbent is investigated. The studies showed that low cost adsorbents like adsorbent derived from the natural materials, waste materials from agriculture and industry have high potential and flexibility compared to many other methods for removing phenolic compounds. It is shown that adsorbents with high surface activation, surface area and porosity have higher performance.

افزایش جمعیت و گسترش صنایع و پیشرفت تکنولوژی عواملی هستند که باعث افزایش مصرف آب و تولید فاضلاب و آلودگی محیط‌زیست شده‌اند و سرمایه‌گذاری برای تصفیه و دفع بهداشتی را اجباری نموده‌اند. فنول‌ها ترکیبات آلی هستند که توجه بسیاری را به دلیل سمی بودن حتی در غلظت‌های پایین به سمت خود جلب کرده‌اند. غلظت مشتقات فنول در پساب خروجی هنگام تخلیه حدود 0.1 mg l^{-1} است و سازمان سلامت جهانی حداکثر سطح آن را در آب قابل شرب 1 µg l^{-1} مجاز می‌داند. فنول و ترکیبات فنولی موادی هستند که در بیشتر پساب‌های صنعتی و خانگی وجود دارند و به علت سمی بودن باید به‌طور مؤثری از این پساب‌ها حذف شوند. در این مقاله روش حذف فنول از پساب به‌وسیله جاذب‌های کم‌هزینه بررسی می‌شود. تأثیر پارامترهای مختلف مثل غلظت اولیه فنول، pH، دما و مقدار جاذب بر روی مقدار جذب بررسی می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد جاذب‌های کم‌هزینه‌ای مثل جاذب‌های به‌دست آمده از مواد معدنی، پسماند کشاورزی و مواد زائد صنعتی پتانسیل بالا و انعطاف‌پذیری بیشتری را نسبت به بسیاری از روش‌های دیگر برای حذف ترکیبات فنولی دارد و جاذب‌هایی که فعالیت سطحی بیشتر، سطح و تخلخل بالایی دارند کارایی بیشتری دارند.

Keywords: Industrial wastewater, Adsorbent, Phenol, Natural sorbent, Agricultural sorbent.

کلمات کلیدی: پساب صنعتی، جاذب، فنول، جاذب طبیعی، جاذب‌های کشاورزی.

است. مسمومیت ناشی از فنول می‌تواند به شدت باعث آسیب اندام‌های داخلی مثل کلیه‌ها، کبد، طحال، شش‌ها و قلب شود (Mohammadi et al., 2015). غلظت مشتقات فنول در پساب برای خروج حدود 1 mg/l است و سازمان سلامت جهانی حداکثر سطح فنول را در آب قابل شرب $1 \mu\text{g/l}$ مجاز می‌داند. هدف از این مقاله، مطالعه مروری در مورد مواد جاذب جدیدی است که بیشتر از زیست توده و اکسیدهای فلزی به‌دست می‌آیند و کاربرد آن‌ها در تصفیه پساب برای حذف ترکیبات فنولی مثل فنول، 4-نیتروفنول و 4-کلروفنول است که در این مقاله به ترتیب با 4-NP، p و 4-CP نشان داده می‌شوند. پساب‌های حاوی ترکیبات فنولی، از انواع مختلف فرآیندهای صنعتی که در ارتباط با تولید این مواد، آماده‌سازی مواد واسطه و استفاده از این مواد به‌عنوان ماده اولیه هستند، ناشی می‌شوند. صنایع غالب شامل پالایشگاه‌های نفت خام، تأسیسات تولید سوخت، تولید کنندگان پلاستیک، رزین‌ها، آفت‌کش‌ها، دارویی، مهندسی، رنگ هستند (Regulations and Standards, 1985). ترکیب و ماهیت آلوده کننده‌ها از یک صنعت به صنعت دیگر متفاوت است و تصفیه آن‌ها کار پیچیده‌ای است. در کشور آمریکا در سال 2000 مقدار رها شده 4-NP، p و 4-CP به ترتیب 22، 46/0 و 77/0 تن در سال بود (Ranade and Bhandari, 2014a).

تکنولوژی‌های متفاوتی برای حذف ترکیبات فنولی از پساب وجود دارند. انتخاب راه‌کار مناسب برای حذف و اصلاح این مواد تا حد مطلوب و با هزینه مناسب، کار پیچیده و چالش برانگیز است. عموماً روش‌های تصفیه در سه دسته اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند: روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی (Robinson et al., 2001). تصفیه بیولوژیکی در مقایسه با دو روش دیگر را می‌توان اقتصادی‌ترین روش عنوان کرد. همچنین گزارش‌هایی از انعطاف‌پذیری طراحی و عملیات تصفیه بیولوژیکی وجود دارد در حالی که باید اذعان نمود این روش در اثر سمیت و تغییرات شدید محدود می‌شود و اجرای عملیات تصفیه نیازمند سطح زیادی است (Bhattacharyya and Sarma, 2003). تصفیه شیمیایی که طیف گسترده‌ای از روش‌ها نظیر ترسیب و لخته‌سازی را شامل می‌شود، می‌تواند در حذف آلاینده از پساب بسیار کمک کننده باشد، زیرا برای اهداف تصفیه‌ای، کارایی بسیار بالایی دارد اما باید توجه داشت که هزینه بالای این روش‌ها که احتمالاً در نتیجه مصرف زیاد واکنشگرها و انرژی ورودی است همراه با مشکلات بعدی حذف لجن باقیمانده از فرآیند تصفیه ممکن است امکان استفاده از آن‌ها را محدود نماید.

از جمله مهم‌ترین روش‌های مبتنی بر حذف فیزیکی می‌توان به روش‌های فیلتراسیون و جذب اشاره نمود. اشکالات اصلی فرآیندهای فیلتراسیون عمر مفید محدود، گرفتگی و هزینه بالای آن‌ها است (Namane et al., 2005). در مقابل، جذب یک فرآیند

هدف اصلی در تصفیه پساب کاهش آلاینده‌های موجود در آن است تا خطری برای سلامت انسان یا محیط زیست نداشته باشد. چندین تکنولوژی در چارچوب فرآیند فیزیکی شیمیایی و بیولوژیکی برای تصفیه انواع مختلفی از پساب وجود دارد. هر چند که مشخص است بسیاری از این تکنولوژی‌های مرسوم از جنبه اقتصادی دارای محدودیت‌هایی هستند. بنابراین، ارائه راه‌حلی که از لحاظ هزینه مفید و بدون اینکه اثر بخشی فرآیند را کاهش دهند، الزامی می‌شوند. انتظار می‌رود که کاربرد فرم‌های جدیدی از مواد جاذب کم‌هزینه مثل مواد مشتق شده از زیست توده، پتانسیل انجام این هدف را داشته باشند. چنین جایگزین‌های کم‌هزینه‌ای، توانایی تصفیه را بخصوص در کشورهای در حال توسعه افزایش خواهد داد (Ranade and Bhandari, 2014a).

یک گروه خاص از ترکیبات آلی که تصفیه آن‌ها از پساب صنعتی به دلیل سمی و خطرناک بودن، یکی از نگرانی‌های اصلی محسوب می‌شود، فنول و ترکیبات فنولی است. این مواد، مشتقات هیدروکسیل بنزن هستند که ممکن است در پساب صنعتی و خانگی روی دهد. منابع اصلی آلودگی فنول در محیط آبی شامل فاضلاب‌های صنایع رنگ، سموم دفع آفات، صنایع تبدیل زغال سنگ، رزین پلیمری و صنایع نفت و پتروشیمی است. با ورود ترکیبات فنولی به محیط زیست یا تخریب این مواد به معنای ظهور فنول و مشتقات آن در محیط می‌باشد. کلرزی آب‌های طبیعی برای ضد عفونی باعث تولید فنول‌های کلردار شده می‌شود (Akbal and Onar, 2003). در هر مورد باید این مواد را قبل از تخلیه به آب‌ها به‌منظور جلوگیری از آلودگی محیطی به‌طور مؤثری حذف کنند. فنول در آب، روغن، کربن دی‌سولفید و بسیاری از حلال‌های آبی مثل الکل‌ها، اترها، کتون‌ها و غیره حل می‌شود. فنول در حالت خالص، یک جامد بدون رنگ سفید است، فنول دارای بوی مشخص است که از نظر بیمارستانی^۲ شیرین و خنک است. فنول ماده‌ای سمی و جهش‌زا در غلظت‌های بالا است و ممکن است از طریق پوست جذب شود (Ahmaruzzaman, 2008). فنول در اکثر موارد تجزیه تخریب‌پذیر است. هنگامی که فنول موجود در آب از حد مجاز فراتر می‌رود منجر به از بین رفتن ارگانسیم‌های زنده می‌شود، که اکثر آن‌ها غذای ماهی‌ها هستند. فنول در تماس با ترکیبات کلر، طعم دارویی ایجاد می‌کند (Laszlo et al., 2003). فنول به‌سرعت پس از تماس با پوست و چشم و استنشاق جذب می‌شود و می‌تواند باعث سوزش چشم و پوست شود. علاوه بر اثرات سوزش می‌تواند باعث حساسیت پوست هم شود. فنول می‌تواند بر روی سیستم عصبی تأثیر بگذارد و باعث از حال رفتن و کاهش هوشیاری شود. از جمله اثرات زیان‌بار استنشاق بخار ترکیبات فنولی، تنگی نفس، سرفه، کبودی پوست

مؤثر، متعادل و با صرفه برای حذف پسابها است به طوری که امروزه حذف BOD رنگ و کنترل رنگ یکی از مهم‌ترین کاربردهای این فرآیند به‌شمار می‌رود. جذب یک فرآیند جداسازی پایدار و راهی مؤثر برای آلودگی‌زدایی از آب محسوب می‌شود و همچنین نسبت به روش‌های دیگر روشی ممتاز است، زیرا با هزینه کم، انعطاف‌پذیری بالا، طراحی و ساخت آسان و حساسیت بالا نسبت به مواد سمی، آب را تصفیه کرده و برای استفاده مجدد آماده می‌کند، علاوه بر این، مواد خطرناکی نیز ایجاد نمی‌کند (Ranade and Bhandari, 2014a). جاذب‌های زیادی برای جذب رنگ‌ها از پساب استفاده شدند که پرکاربردترین آن‌ها عبارتند از کربن فعال، جاذب‌های ارزان‌قیمت و زیست‌توده و نانو جاذب‌ها (Venkatesan et al., 2019). کربن فعال مشهورترین جاذب مورد استفاده برای حذف آلاینده‌ها از پساب است. حذف مؤثر طیف وسیعی از رنگ‌ها توسط کربن فعال، این روش را به‌عنوان یک انتخاب در سیستم‌های تصفیه معرفی نموده است. البته باید معایبی نظیر هزینه نسبتاً بالا، مشکلات تولید دوباره، عملکرد غیرانتخابی و عدم حذف رنگ‌های خمره‌ای و دیسپرس را در نظر داشت. برای غلبه بر این مشکل‌ها از جاذب‌های ارزان قیمت استفاده شد. در صورتی که یک جاذب، فرآوری کم‌هزینه و فراوانی در طبیعت را دارا باشد به آن جاذب ارزان قیمت اطلاق می‌شود. از جمله بهترین گزینه‌ها برای جاذب‌های کم‌هزینه، پسماندهای کشاورزی و ضایعات بی‌ارزش صنایع هستند. بسیاری از مواد طبیعی، محصولات زائد صنایع و پسماندهای کشاورزی برای جذب رنگ مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. بعضی از تکنولوژی‌های اصلی موجود برای تصفیه این مواد در ادامه توضیح داده می‌شود.

۲- تکنولوژی‌های موجود برای حذف ترکیبات فنولی از پساب

۲-۱- انعقاد

انعقاد فرآیند فیزیکی شیمیایی است که برای حذف رنگ و تیرگی از موادی که معمولاً کلوئیدی هستند (۱-۲۰۰ میکرون) استفاده می‌شود. از هردوی منعقدکننده‌های آلی و غیرآلی استفاده شده است. زمان مطلوب برای ترکیب سریع طی چند دقیقه کسب می‌شود. لخته شدن با استفاده از مواد شیمیایی مثل فریک کلرید، فروس سولفات، فریک سولفات، آلوم^۳، لیم^۴، پلیمرها یا ترکیبی از این مواد شیمیایی صورت می‌گیرد. گاهی ترکیبی از انعقاد و فرآیند جذب استفاده می‌شود (Nowack et al., 1999). استفاده از چندین منعقدکننده شیمیایی و مصرف لجن مهم‌ترین مشکل این روش است. علاوه بر این، استفاده از منعقدکننده تنها به‌ندرت به حذف مطلوب آلاینده‌ها منتهی می‌شود.

۲-۲- تبادل یونی

چون فنول‌ها، اسیدهای ضعیفی هستند، تکنولوژی تبادل یونی می‌تواند به‌کار گرفته شود و می‌تواند فرآیند جالبی از دیدگاه بازیافت، مخصوصاً در غلظت‌های پایین باشد. فرآیند تبادل یون برگشت‌پذیر است و رزین‌ها می‌توانند پس از بازیافت فنول‌ها مجدداً تولید شوند. رزین‌ها و زئولیت‌ها در بسیاری از موارد برای ضدعفونی کردن پساب حاوی فنول به‌کار گرفته می‌شوند. هر چند این روش محدودیت‌هایی در ظرفیت و انتخاب‌پذیری دارد و معایب اصلی مربوط به این روش این است که شامل رسوب مواد آلی و میکروبی و آلودگی کلر می‌باشد.

۲-۳- اکسیداسیون شیمیایی

ترکیبات فنولی می‌توانند به وسیله واکنش با عوامل اکسید کننده به فرم‌های اکسید شده تبدیل شوند. اکسیداسیون شیمیایی می‌تواند بازدهی بالای تجزیه را برای فنول‌ها کسب کند ولی به انرژی بیشتری نیاز داشته و ممکن است منجر به مشکلات آلودگی ثانویه شود. اکسیدکننده‌هایی که معمولاً در روش اکسیداسیون شیمیایی تصفیه پساب استفاده می‌شوند شامل ازن، کلر، پراکسید هیدروژن، سدیم هیپوکلریت و پتاسیم پرمنگنات است. معمولاً هزینه عملیات بالاست و به راکتورهای پیشرفته‌ای نیاز دارد (Langlais et al., 1991).

۲-۴- ازنیزاسیون

ازنیزاسیون عمدتاً در تصفیه آب یا ضدعفونی کردن استفاده می‌شود. (Hoigné (1988) مشخص کردند که ازنیزاسیون باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل از طریق تجزیه ازن با OH می‌شود و مدل استالین، بوهرلر و هوپینگ برای واکنش پیچیده پی‌درپی طی عمل ازنیزاسیون پیشنهاد شد. رادیکال‌های OH یکی از فعال‌ترین گونه‌ها در ازنیزاسیون است و مقدار رادیکال OH بازدهی ازنیزاسیون را مشخص می‌کند (Stahelin et al., 1984). روش ازنیزاسیون تصفیه پساب برای پساب با محتوای خیلی کم از فنول ($5-1 \text{ mg l}^{-1}$) کاربردی است.

۲-۵- الکترولیز

روش الکترولیتی می‌تواند ابزاری را برای تصفیه پساب ارائه دهد. اکسیداسیون ماده آلی ممکن است به دو نوع تقسیم شود، اکسیداسیون مستقیم که در سطح آند اتفاق می‌افتد و اکسیداسیون غیرمستقیم که دور از سطح آند است. این روش می‌تواند NP-4 را حذف کند (Cañizares et al., 2004) ولی مشابه اکسیداسیون شیمیایی دارای محدودیت‌هایی است.

شود و سازش پذیری این ارگانسیم‌ها با محیط پساب ضروری است. غلظت فنول در پساب برای این روش باید در محدوده ۵-۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر باشد (Ranade and Bhandari, 2014a).

۲-۷- اسمز معکوس

اسمز معکوس به شکل تکنولوژی غشا برای بازیافت زیاد پساب مورد استفاده قرار می‌گیرد، هر چند این روش به پیش‌تصفیه مناسب، کنترل شیمیایی و استفاده از غشای اسمز معکوس که در برابر آلودگی مقاوم باشد، نیاز دارد. در این روش مصرف انرژی بسیار زیاد است. دیگر معایب شامل خطر آلودگی باکتریایی غشا، هزینه پیش‌تصفیه پساب برای جلوگیری از جرم‌گرفتگی غشا و حساسیت آن نسبت به مواد شیمیایی است.

۲-۸- استخراج

این روش شامل جدا کردن فاز آلی با استفاده از حلال‌هایی است که با آب مخلوط شدنی نیستند. سپس فنول با جداکردن لایه آلی با آلکالی یا تقطیر فنول یا حلال در صورتی که تفاوت زیادی بین دماهای جوش فنول و عامل استخراج کننده وجود داشته باشد، جدا می‌شود. نرمال هگزان، سیکلوهگزان، بنزن، تولوئن و اتیل بنزن برخی از حلال‌های آلی هستند که در این روش استفاده می‌شوند (Greminger et al., 1982). به دلیل تشکیل فاز سوم، استخراج حلال با تلف شدن حلال در پساب همراه می‌شود که موجب ایجاد آلودگی ثانویه می‌شود (Shen et al., 2006). این آلودگی ثانویه پساب توسط حلال‌ها، نقص عمده این روش بوده که علاوه بر این نیازمند انرژی زیاد و هزینه بالای اجرایی است.

۲-۹- جذب

جذب برای تصفیه فنول از پساب، مخصوصاً از نظر غلظت کم و بالاتر بودن بازدهی فرآیند نسبت به بسیاری از روش‌های مرسوم، بسیار بهتر است. مزایای روش جذب بر چند روش معمولی تصفیه پساب شامل موارد زیر است:

- نیاز به فضای کم در مقایسه با تصفیه بیولوژیکی؛
- انعطاف‌پذیری در طراحی و عملکرد؛
- حساسیت کمتر به نوسانات فرآیند؛
- بازدهی بیشتر؛
- عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی؛
- عدم تشکیل مواد مضر؛
- کاربرد وسیع‌تر، چون می‌تواند انواع مختلف آلاینده را کاهش داده یا از بین ببرد (Ranade and Bhandari, 2014a).

فرآیند جذب می‌تواند شیمیایی یا فیزیکی باشد. جذب فیزیکی شامل نیروهای ضعیفی است که برگشت پذیر بوده و عمدتاً در دماهای کم روی می‌دهد. از طرف دیگر جذب شیمیایی در دماهای بالا روی می‌دهد و شامل انرژی فعال‌سازی قابل توجه به

حذف فاضلاب فنولی توسط زیست‌توده (زنده یا مرده) (قارچ‌های پوسیده سفید و سایر میکروب‌ها) اخیراً موضوع تحقیق بسیاری از محققان بوده است. مشخص شده است که زیست جاذب‌های حاصل از زیست توده میکروبی مناسب می‌توانند برای از بین بردن مؤثر ترکیبات فنولی از محلول‌ها استفاده شوند، زیرا ترکیبات فنولی تمایل زیادی برای اتصال با گونه‌های میکروبی دارند. استفاده از زیست توده برای تصفیه فاضلاب به دلیل در دسترس بودن آن در مقادیر زیاد و قیمت پایین رو به افزایش است. زیست توده میکروبی در فرآیندهای تخمیر برای تولید محصولات ارزشمندی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها و آنزیم‌ها تولید می‌شود. در چنین فرآیندهایی مقدار زیادی از محصولات فرعی تولید می‌شود که می‌توانند در جذب زیادی آلاینده مورد استفاده قرار گیرند. زیست توده به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی دارای پتانسیل بالایی به‌عنوان جاذب است.

مقالات اخیر در مورد روش‌های حذف فنول و ترکیبات آن‌ها از فاضلاب بر روی جذب و فرآیند تجزیه بیولوژیکی میکروبی تمرکز دارند (Godjevargova et al., 2006; Kwon and Yeom, 2009; García-Peña et al., 2012). گونه‌های خاصی مانند *Pseudomonas sp* تحت شرایط بسیار کنترل شده pH، دما و در حضور برخی از مواد مغذی خاص می‌تواند فنول را تخریب کند. سویه سودوموناس، قادر به تخریب پنتاکلروفنول است و در اطراف خاک دباغی جدا شده و به‌عنوان *Pseudomonas aeruginosa* شناخته می‌شود (Bogan and Sullivan, 2003). استفاده بالقوه از قارچ *Phanerochaete chrysosporium* برای از بین بردن کلروفنول‌ها (فنول، *O*-chlorophenol، *P*-chlorophenol و *trichlorophenol*) از محلول‌های آبی توسط (Denzili et al., 2004) ارزیابی شد.

تصفیه بیولوژیکی مواد شیمیایی آلی در صورتی می‌تواند به‌طور صحیح انجام شود که مجموعه‌های میکروبی برای تجزیه ایجاد شوند. زنجیره‌های میکروبی مثل *Pseudomonas fluorescens*، *Acinetobacter*، *trichosporon*، *pseudomonas putida* و *candida tropicalis* قادر به تجزیه فنول در مقادیر کم هستند. مقادیر زیاد فنول می‌تواند برای اجتناب از میزان سرعت رشد این میکروارگانسیم‌ها سمی باشد. برای کسب عملکرد رضایت بخش، باید میزان فنول مورد نیاز کمتر از سطح سمیت نگه‌داشته شود و خو گرفتن این ارگانسیم‌ها با محیط آب‌های آلوده لازم است. تجزیه زیستی می‌تواند NP-۴ را حذف کند (Yi et al., 2006). زیست تخریب‌پذیرها قادر به تجزیه فنول در مقادیر کم هستند. در مقادیر زیاد، فنول می‌تواند سمی شود و از رشد این میکروارگانسیم‌ها جلوگیری کند. بنابراین، برای کسب عملکرد رضایت بخش، مقدار فنول باید کمتر از سطح سمی نگه‌داشته

همراه مشارکت پیوندهای شیمیایی قوی است که ماهیتی برگشتناپذیر دارند. کربن فعال (AC) یکی از پرکاربردترین جاذب‌ها برای حذف آلوده کننده‌های آلی از پساب است که در طبیعت مقاوم هستند. مساحت بالای سطح، ظرفیت بالا در جذب و واکنش‌پذیری بالای سطح، نقاط مثبت این جاذب هستند. علاوه بر این، ظرفیت جذب کربن فعال به شدت وابسته به روش فعال‌سازی و ماهیت مواد مبداء است. تحقیقات زیادی نشان می‌دهد که کربن فعال برای حذف ترکیبات فنولی از پساب مؤثر است. با این وجود بالا بودن قیمت اولیه و پرهزینه بودن فرآیند احیا باعث شده که از لحاظ اقتصادی خیلی مقرون به صرفه نباشد. بنابراین، جستجو برای جاذب‌های کم هزینه و در دسترس باعث شده که تحقیقات زیادی برای جستجوی روش‌های جدید و مؤثر برای استفاده از پسماند کشاورزی، محصولات جانبی و مواد پسماند صنایع و مواد طبیعی به عنوان جاذب انجام شود. لذا علی‌رغم چندین تکنولوژی موجود، توجه عمده به تکنولوژی جذب و توسعه مواد جاذب کم هزینه برای تصفیه پساب حاوی فنول است. این مقاله پیشرفت در این مقوله را با تجزیه و تحلیل اطلاعات جدید بررسی می‌کند.

۳- جاذب‌های جدید و پتانسیل آن‌ها برای کاربرد در تصفیه پساب حاوی فنول

تصفیه پساب با استفاده از روش جذب، موضوع بسیار مناسبی را برای تحقیق در این زمینه فراهم کرده است. جاذب‌های کم‌هزینه‌ای برای انواع مختلفی از مواد شیمیایی سمی موجود در پساب مطرح شده‌اند. مواد موجود و توسعه‌یافته می‌توانند برای افزایش ظرفیت یا فعالیت با روش‌های متعددی اصلاح شوند که باعث بازدهی بیشتر در کاربردهای آن‌ها می‌شود. کربن فعال به علت داشتن سطح و تخلخل زیاد نمونه خوبی برای تصفیه تقریباً تمامی آلودگی‌های موجود است. AC ساختار متخلخل و سطح پیچیده‌ای دارد. AC معمولاً ظرفیت جاذب بالایی را برای ترکیبات فنولی دارد و به طور قابل ملاحظه‌ای کم‌هزینه است. به این دلیل، تحقیقات زیادی در این زمینه وجود دارد. به عنوان مثال (Wang et al., 1997) جذب P، 4-NP و 4-CP را گزارش کردند و نشان دادند که گرانول‌های کربن بهتر از نوع پودر شده آن هستند. (Varghese et al., 2004) AC آماده شده از سنبل آبی را برای حذف P، 4-CP و 4-NP به کار بردند. شکل ۱ جذب ترکیبات فنولی را به‌ازای تغییرات pH نشان می‌دهد. با افزایش pH مقدار جذب افزایش می‌یابد و حداکثر جذب در pH برابر ۶ است که درصد مقدار جذب برای فنول، 4-CP و 4-NP به ترتیب برابر ۹۴/۱٪، ۹۶/۳٪ و ۹۸/۵٪ را گزارش کردند. (Jung et al., 2001) جذب فنول و کلروفنول‌ها را با چهار نوع AC تجاری به صورت

گرانول بررسی کردند.

چندین ماده که به‌طور طبیعی ویژگی‌های جاذب را دارند مثل خاک رس، مواد سیلیکاتی، زئولیت‌ها و بنتونیت‌ها می‌توانند به‌طور مشابه جاذب‌های کم هزینه‌ای برای حذف آلاینده‌ها از پساب باشند. قابلیت جذب در اینجا به علت بار منفی موجود در ساختار این کانی‌ها است که قابلیت جذب ذرات با بار مثبت را دارد. این مواد همچنین دارای مساحت سطح و خلل و فرج زیادی هستند. استفاده از بنتونیت برای جذب فنول از محلول‌های آبی توسط (Banat and Al-Asheh, 1999) گزارش شد. (Kaleta et al., 2006) نتایج استفاده از خاک کلاریون و کلینوپتیلولیت اصلاح شده را به عنوان جاذب برای حذف ترکیبات فنولی از آب گزارش کردند. (Mirmohamadsadeghi et al., 2012) تأثیر استفاده جاذب ساخته شده از بنتونیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم را برای جذب فنول از آب بررسی کردند. اثر استفاده از خاک گرانیت و کائولینیت برای جذب فنول بررسی شد (Taha et al., 2003). (Feng et al., 2015) نشان دادند که ذرات ریز سیلیکا اصلاح شده پتانسیل بهتری را برای حذف فنول از پساب دارد. حذف فنول از آب توسط سیلیکاژل، آلومینا فعال شده، AC (Roostaei and Tezel, 2004) و زئولیت‌ها (Khalid et al., 2004; Su et al., 2005; Damjanović et al., 2010) گزارش شد. زئولیت‌های اصلاح شده می‌توانند در جذب فنول و CP-۴ مفید باشند (Kuleyin, 2007).

۳-۱- زیست توده به عنوان جاذب

استفاده از زیست توده برای تصفیه پساب، به دلیل موجود بودن با مقادیر زیاد و هزینه کم در حال افزایش است. تقریباً هر ماده کربن دار ممکن است به عنوان پیش ماده‌ای برای آماده کردن جاذب‌های کربنی استفاده شوند. زغال سنگ به دلیل ارزانی و در دسترس بودن پرکاربردترین پیش ماده برای تولید AC است (Carrasco-Marín et al., 1996). زغال سنگ ترکیبی از مواد کربنی و مواد معدنی است. ویژگی‌های جاذب تحت تأثیر ماهیت اصلی گیاهی و همچنین تغییرات فیزیکی-شیمیایی قرار می‌گیرد (Karaca et al., 2004). حضور گروه‌های عاملی سطحی یک فاکتور مهم است، مخصوصاً برای جذب ترکیبات فنولی که این به دلیل ماهیت شیمیایی برهمکنش بین آن‌ها است. (Wu et al., 2005) جاذب‌های کربنی با اندازه‌های منفذ کنترل شده را از چوب زغال شده صنوبر تهیه و با KOH و بخار آب فعال‌سازی و برای حذف فنول‌ها استفاده کردند. کربن‌هایی که فعال‌سازی آن‌ها توسط بخار با دمای 900°C و به مدت ۵ و ۷ ساعت انجام شد به ترتیب دارای سطح $1016\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و $131\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و حجم منافذ $0/51$ و $0/48\text{ cm}^3$ بودند. (Teng et al., 1998) سطح اصلاح شده‌ای را با استفاده از اسید فسفریک اشباع شده گزارش کردند که پس از

کربنی شدن در محیط نیتروژنی با دمای ۴۰۰ تا ۶۰۰ °C ، AC از زغال سنگ قهوه‌ای استرالیایی به دست آمد.

زیست‌توده مثل مواد زائد و پسماند جامد کشاورزی، برای مثال خاک اره، سبوس برنج و پوست درخت به عنوان جاذب استفاده شده‌اند. نقش خاک اره در حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی، مورد بررسی قرار گرفته‌اند (Shukla et al., 2002). (Dutta et al., 2001) تحقیقاتی را در زمینه جذب پارانیتروفنول با خاک اره سوخته، انجام داده‌اند. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش دما مقدار جذب نیتروفنول کاهش می‌یابد و ماکزیمم مقدار جذب در دمای ۲۹۳ و ۳۱۳ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان ۸۰ دقیقه به ترتیب برابر ۸۲٪ و ۶۶٪ است. جذب فنول با استفاده از خاک اره توسط جاذب‌ها بررسی شد (Jadhav and Vanjara, 2004). پتانسیل سبوس برنج و سبوس برنج نیم‌سوز شده را برای حذف ترکیبات فنولی از پساب بررسی شد (Mahvi et al., 2004; Ahmaruzzaman and Sharma, 2005). استفاده از کاه برنج برای جذب فنول توسط سارکر و همکارانش بررسی شد (Sarker and Fakhruddin, 2017). حذف فنول با استفاده از پسماند صنعتی مانند خاکستر بادی توسط Aksu and Yener (1999) بررسی شد و ظرفیت جذب برای خاکستر بادی ۲۷/۹ گرم جاذب بر گرم فنول گزارش شد. کاربرد خاکستر بادی تفاله نیشکر به عنوان یک جاذب کم‌هزینه برای حذف فنول و پارانیتروفنول بررسی شد (Gupta et al., 1998; Mukherjee et al., 2007).

همه مواد مشتق از زیست‌توده که گزارش می‌شوند، در مقادیر زیاد وجود داشته و اهمیت مشخصی برای کشورهای در حال توسعه مثل هند دارند که این اهمیت به دلیل کاربرد چنین موادی به عنوان جاذب‌ها برای برطرف کردن مشکلات تصفیه پساب هستند. تفاله چای (TW) می‌تواند به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گیرد (Gokce and Aktas, 2014; Gupta and Balomajumder, 2015). دیواره سلولی غیرمحلول برگ‌های چای عمدتاً از سلولز، همی سلولز، لیگنین، تانین فشرده شده و پروتئین‌های ساختاری تشکیل شده‌اند. به دلیل وجود چند گروه عاملی، بیشتر کربوکسیلات، آروماتیک کربوکسیلات و گروه‌های هیدروکسیل فنولی، TW ممکن است برای جذب ترکیبات فنولی از محلول‌های آبی در نظر گرفته شود (Ranade and Bhandari, 2014b).

۳-۲- آماده‌سازی و فعال‌سازی جاذب

فرآیند استاندارد برای آماده‌سازی نمونه‌های خام اصلاح نشده برای استفاده به عنوان جاذب‌ها شامل شستشو، از بین بردن رنگ، خشک کردن، پودر کردن و غربال کردن به اندازه‌های مطلوب می‌شود. فعال‌سازی سطح جاذب ضروری است چون ناحیه سطح، نفوذپذیری و تعداد گروه‌های عاملی را که برای افزایش فرآیند

جذب شناخته شده هستند، افزایش می‌دهد. فرآیند فعال‌سازی می‌تواند شامل فعال‌سازی فیزیکی یا شیمیایی باشد. زمان و دمای فعال‌سازی می‌بایست بهینه شود که این با بررسی کردن ویژگی‌های سطح، مثل مساحت سطح جاذب‌های به دست آمده از اصلاح مواد خام، در بازه‌های زمانی و دمایی مختلف به دست می‌آید.

فعال‌سازی فیزیکی دو شکل دارد: ۱- کربنیزاسیون مواد در یک محیط خنثی؛ ۲- فعال‌سازی ماده کربنی شده در دماهای بالا و در حضور دی‌اکسید کربن یا بخار (Ahmad et al., 2007). در این روش فعال‌سازی، تراکم و تعداد سوراخ‌های ریز می‌تواند افزایش یابد. با وجود این بازدهی جاذب در این روش فعال‌سازی کم است و این روش برتری کمتری دارد. فعال‌سازی شیمیایی با اشیاع عامل‌های شیمیایی و سپس پیرولیز در محیط خنثی با دمای بالا انجام می‌گیرد. فعال‌سازی شیمیایی بر روش فیزیکی ترجیح داده می‌شود که به دلیل دمای نسبتاً کم ۴۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد است. همچنین بازدهی در این روش بیشتر است.

عوامل فعال کننده مثل NaOH، H₂O₂، KOH، ZnCl₂، H₃PO₄، MnO₂ می‌توانند اصلاح و عملکرد جاذب‌ها را تحت‌تأثیر قرار دهند. فسفریک اسید عامل فعال‌کننده مؤثری برای مواد لیگنو سلولزی است. این ماده جاذب‌هایی را با مساحت سطح بالا تولید می‌کند (Patnukao and Pavasant, 2008). فعال‌سازی با فسفریک اسید برای انواع گوناگونی از مواد اولیه سلولزی مثل پوست نارگیل به کار گرفته شده است. (Sarker and Fakhruddin, 2017) برای ساخت جاذب ابتدا کاه برنج را شستند و سپس به ذرات ریز تقسیم کردند و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک کردند. سپس آن را خرد کردند و ذرات با اندازه کمتر از یک میلی‌متر به دست آمد. آن‌ها از هردو روش فیزیکی و شیمیایی برای فعال کردن جاذب استفاده کردند. در روش فیزیکی ذرات ریز کاه در آب مقطر به مدت ۲ ساعت جوشانده شد و سپس در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در روش شیمیایی ذرات در یک آون به مدت سه ساعت در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. پس از ۳ ساعت ذرات تبدیل به خاکستر شدند و سپس با غربال کردن ذرات با اندازه‌های معین جدا شدند. (Karunarathne and Amarasinghe, 2013) برای به دست آوردن جاذب ابتدا تفاله نیشکر را شسته و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس نمونه در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱ ساعت قرار گرفت و کربن فعال به دست آمد. اندازه ذرات کربن فعال برای انجام آزمایش بین ۱ تا ۲ میلی‌متر بود.

جاذب‌های به دست آمده از TW با حذف کردن تانین‌های قابل هیدرولیز و دیگر حلال‌ها و مواد رنگی از TW به دست می‌آید و

این با شستن با آب گرم (۸۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۶ ساعت تا زمانی که محلول بی‌رنگ شده TW در دمای اتاق مشاهده شود، انجام می‌شود و TW تمیز و فاقد رنگ در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود. ماده جدید دیگر پوست تخم مرغ پسته‌های تخم مرغ جمع‌آوری شده و به مدت ۲ ساعت در آون خشک می‌شوند. پس از شستشو مناسب و با اسید فسفریک در نسبت ۱:۱ در دمای ۳۷۳ کلوین به مدت ۲ ساعت اصلاح شد، سپس در دمای ۷۷۳ کلوین به مدت ۲ ساعت در کوره گرما داده می‌شود. پس از آن با آب مقطر شستشو می‌شوند تا اسیدهای آزادی که ممکن است در سطح جاذب وجود داشته باشند از بین روند و این شستشو تا زمانی که pH به نزدیک ۷ برسد، ادامه می‌یابد. محصول نهایی، به مدت ۱۲ ساعت و در دمای ۳۷۳ کلوین در آون قرار می‌گیرد تا رطوبت اضافی به دام افتاده در حفره‌های جاذب حذف شود (Ranade and Bhandari, 2014b).

استفاده از ترکیب اکسیدهای فلزی به‌عنوان کاتالیست سال‌ها است که شناخته شده است. اکسید ترکیب دوتایی آهن و آلومینیوم به‌عنوان جاذب برای حذف ترکیبات فنولی گزارش شد (Ranade and Bhandari, 2014b). هیدروکسید ترکیبی ابتدا با روش رسوب آماده شد. مقادیر مولی مساوی از $FeCl_3$ ، $AlCl_3$ با محلول $1 \text{ mol}^{-1} / 0.1$ اسید HCl مخلوط شدند و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. از محلول آمونیاک به‌عنوان عامل رسوب‌کننده استفاده شد و قطره قطره به محلول اضافه شد تا pH محلول حدود ۷ شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و محلول مادر جدا شد. به‌منظور حذف یون‌های کلرید، ذرات جامد مکرراً با آب مقطر شسته شد و برای خشک کردن به مدت ۲ روز در برابر هوای گرم با دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. محصول متناظر با حرارت دادن در سه دمای مختلف ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد (Ranade and Bhandari, 2014b).

۳-۳- تجزیه و تحلیل جاذب‌ها

تجزیه و تحلیل جاذب، مرحله اصلی در تحقیقات جذب است. تجزیه و تحلیل سطح BET، تحقیقات XRD، FTIR، SEM، برخی از آنالیزهایی هستند که برای مشخص کردن ویژگی‌های جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۳-۴- مکانیسم جذب سطحی

درک مکانیسم جذب بسیار مفید است، چون تصفیه پساب را از لحاظ جذبی بهینه می‌سازد. در جاذب‌هایی که براساس کربن پایه‌گذاری شده‌اند گروه‌های کربوکسیل در گرفتن فنول طی مکانیسم پیچیده دهنده - گیرنده نقش دارند (Mattson et al., 1970). تحقیقات زیادی انجام گرفته تا مکانیسم‌های جذب

ترکیبات فنولی روشن شود و پیشنهاد می‌شود که اکسیژن‌های کربونیل کربن سطحی به‌عنوان دهنده الکترون و حلقه آروماتیک محلول به‌عنوان پذیرنده الکترون عمل می‌کنند. با وجود این مکانیسم واقعی در جذب با AC پیچیده و مشکل است. (Terzyk, 2003) می‌گوید دو عامل باعث برگشت‌ناپذیری می‌شود: ایجاد کمپلکس‌های قوی بین کربونیل سطحی و فنول و لاکتون‌ها علاوه بر پلیمراسیون. از این‌رو مکانیسم جذب سطحی فنول نه تنها توسط برهم‌کنش $\pi-\pi$ و تشکیل کمپلکس گیرنده - دهنده π تعیین می‌شود، بلکه هم‌چنین توسط «اثر حلال» (که به شدت وابسته به دما است) تعیین می‌شود (Ranade and Bhandari, 2014b). برهم‌کنش بین جاذب و جذب شونده تابع پراکندگی، برهم‌کنش الکترواستاتیکی و پیوندهای شیمیایی است.

۴- نتایج به‌دست آمده از جذب

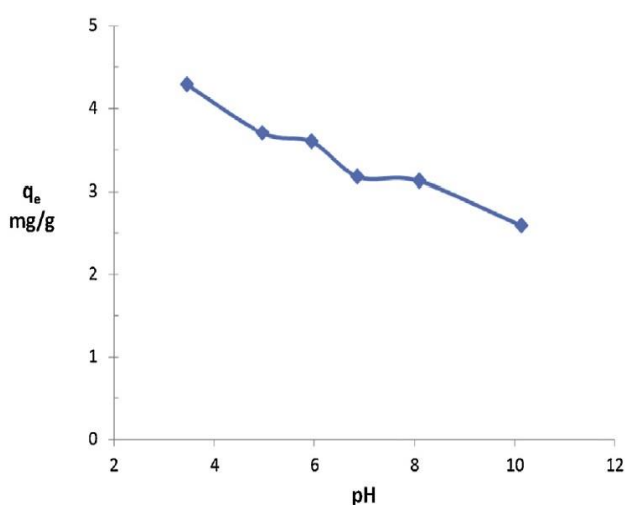
مطالعاتی برای حذف فنول به‌وسیله کربن فعال به‌دست آمده از تفاله نیشکر در برج جذب بستر ثابت توسط (Karunarathne and Amarasinghe, 2013) انجام شد. آن‌ها از یک ستون شیشه‌ای با قطر ۳ و طول ۵۵ سانتی‌متر استفاده کردند. آن‌ها پارامترهای متفاوتی مثل غلظت اولیه محلول، دبی، مقدار جاذب و اندازه ذرات جاذب را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت بستر افزایش می‌یابد و درصد طول استفاده نشده از برج نیز کاهش می‌یابد.

Zhang et al. (2015) از ساقه گل آفتاب‌گردان برای تهیه کربن فعال استفاده کردند. جاذب به‌دست آمده دارای سطح مخصوص $311/79$ مترمربع به ازای هر گرم جاذب بود و قطر حفره‌های ایجاد شده کمتر از ۲ نانومتر بود. آن‌ها از این جاذب برای جذب فنول، ۴-کلروفنول و پارا نیتروفنول استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که مقدار جذب برای فنول، ۴-کلروفنول و پارا نیتروفنول به ترتیب $316/5$ ، $330/24$ و $387/62$ بود و داده‌های ایزوترم بیشتر با مدل لانگمویر تطابق داشت.

Gayatri and Ahmaruzzaman (2010) روش جذب برای حذف ترکیبات فنولی از پساب با استفاده از جاذب‌های کم‌هزینه را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که جذب فنول در برج پر شده روش مناسبی برای حذف فنول است. بررسی‌ها برای حذف فنول و سرب از پساب به‌وسیله جذب بر روی گرانول‌های کربن فعال در یک برج بستر ثابت توسط Sulaymon et al. (2012) انجام شد. یک مدل ترکیبی که شامل مقاومت انتقال جرم داخلی و خارجی، ضریب پراکندگی شعاعی و غیرخطی بودن هم‌دمایی ترکیبات می‌شود، برای پیش‌بینی کردن منحنی نفوذ بستر ثابت این سیستم دوتایی استفاده شد. نتایج آن‌ها نشان داد که این مدل برای توصیف کردن فرآیند جذب در حالت دینامیکی در

آن‌ها نشان داد که رزین‌های پلیمری در مقابل کربن فعال حساسیت بیشتری به دما دارند. Giraldo and Moreno-Piraján, (2014) از کربن فعال به دست آمده از پوسته تخم مرغ را به عنوان جاذب برای جذب فنول از پساب استفاده کردند. فرآیند جذب به صورت ناپیوسته انجام شد. مقدار ۵۰۰ میلی‌گرم از جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول شامل فنول قرار گرفت. غلظت فنول از ۴۵ تا ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر متغیر بود و pH محلول در ۵/۷ تنظیم شد. محلول به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا به تعادل برسد. حداکثر مقدار جذب برابر ۱۹۲ میلی‌گرم فنول به ازای گرم جاذب بود.

Akhlaghian et al. (2014) از نانوذرات آلومینوسیلیکات به عنوان جاذب برای حذف ترکیبات فنول از آب در یک سیستم ناپیوسته استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که مدل لانگمویر تطابق بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد و افزایش غلظت سیلیکا در آلومینوسیلیکات مقدار جذب فنول را افزایش می‌دهد. Kulkarni et al. (2013) کربن فعال را از پوسته نارگیل به دست آوردند و از آن برای جذب فنول در یک برج بستر شناور استفاده کردند. تأثیر پارامترهایی مثل غلظت، دبی و اندازه ذرات جذب بررسی شد. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش غلظت درصد اشباع شونده شونندگی جاذب افزایش می‌یابد. همچنین درصد اشباع شکل ۱ نسب جذب را بر حسب زمان را به ازای اندازه‌های متفاوت جاذب نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است با افزایش زمان نسبت (C/C_0) افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش اندازه ذرات زمان لازم برای تماس کاهش می‌یابد. ذرات با اندازه ۰/۴۲ میلی‌متر عملکرد بهتری نسبت به سایر ذرات دارند چون کمترین زمان را برای رسیدن به حداکثر مقدار جذب دارند.



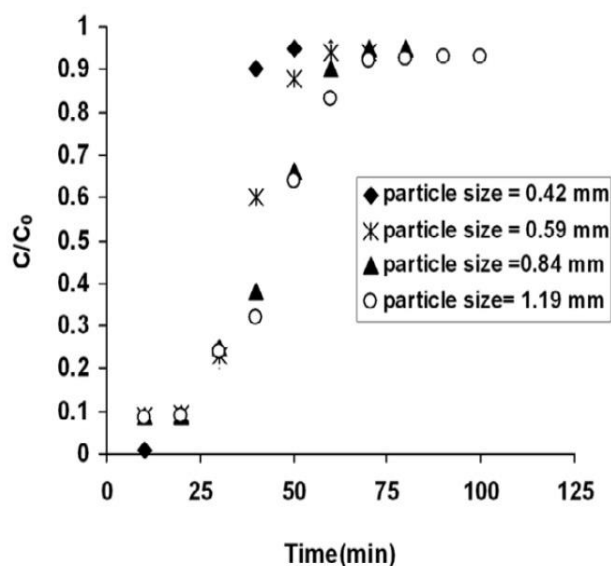
شکل ۱- تغییرات نسبت جذب ترکیبات فنولی بر حسب زمان به ازای اندازه‌های متفاوت جاذب (راست) و تغییرات مقدار جذب بر حسب pH (چپ) (Otero et al., 2005)

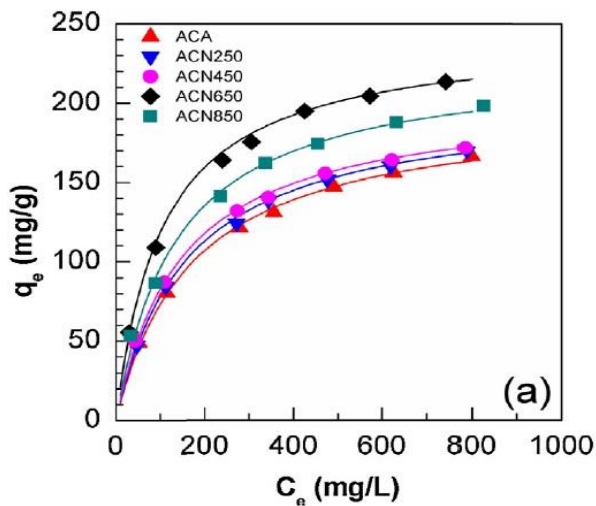
ستونی از جاذب‌های کربن فعال شده مناسب است. جذب فنول از محلول آبی با استفاده از زئولیت طبیعی در یک برج بستر ثابت توسط Ebrahim (2013) بررسی شد. آن‌ها آزمایش‌هایی را بر روی تأثیر غلظت ورودی، دبی، عمق بستر و دما بر عملکرد بستر بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که تطابق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده وجود دارد.

کربن فعال به دست آمده از پوست موز برای حذف ترکیبات فنولی توسط Ingole et al. (2017) استفاده شد. تأثیرات مقدار دوز جذب، pH اولیه، زمان تماس غلظت فنول اولیه و دما بر روی فرآیند جذب بررسی شد. نتایج آن‌ها نشان داد که درصد حذف فنول با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر حدود ۸۳ درصد و با غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر حدود ۶۰ درصد است. pH و زمان تماس به ترتیب ۶ و ۶۰ دقیقه به دست آمد و داده‌های تعادلی جذب با مدل ردلیچ - پترسون تطابق بهتری داشت.

Balarak et al. (2015) تأثیر استفاده از کاه برنج به عنوان پسماند کشاورزی را در جذب فنول از محلول‌های آبی بررسی کردند. تأثیر پارامترهای مختلف مثل زمان، pH، غلظت اولیه فنول و دوز جذب بر عملکرد جاذب بررسی شد. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش زمان تماس و دوز جاذب میزان جذب فنول افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش غلظت اولیه فنول، میزان حذف افزایش یافت و بهترین pH برای جذب برابر با ۳ بود.

مروری بر استفاده از برج بستر ثابت برای حذف فنول از محلول‌های آبی توسط سونیل ارائه شد (Kulkarni and Kaware, 2014). نتایج آن‌ها نشان داد که برج بستر ثابت از لحاظ بازدهی و زمان مناسب است. (Otero et al., 2005) از رزین‌های پلیمری و کربن فعال برای حذف فنول از پساب استفاده کردند. آزمایش‌ها در سه دمای ۲۹۳، ۳۱۰ و ۳۳۳ درجه کلون انجام شد. نتایج





شکل ۲- تأثیر استفاده از جاذب آمین دار شده در دماهای مختلف بر روی فرآیند جذب فنول (Godini et al., 2015)

El-Naas et al. (2010) کربن فعال به دست آمده از هسته خرما را برای جذب فنول از پساب پالایشگاه بررسی کردند. Abdelkreem (2013) از پسماند درخت زیتون به عنوان جاذب برای حذف فنول از پساب استفاده کرد. فرآیند جذب با هر دو سیستم پیوسته و ناپیوسته بررسی شد.

Feng et al. (2015) از تفاله یک گیاه آبی بنام تیغیا برای حذف ترکیبات فنولی استفاده کردند. از یک سیستم ناپیوسته برای بررسی تأثیرات غلظت اولیه فنول، مقدار جاذب، مقدار pH و دما استفاده شد. نتایج آن‌ها نشان داد که pH بهینه برای فرآیند جذب حدود ۵ و دوز جاذب بهینه برابر ۱۴/۳۰ گرم بر لیتر است و داده‌های آزمایشگاهی ایزوترم با مدل فروندلینچ تطابق بهتری دارد.

Abdel-Ghani et al. (2015) اثر استفاده از کربن نانوتیوب به عنوان جاذب را برای جذب فنول و نیکل از پساب بررسی کردند. بیشترین مقدار جذب برای فنول و نیکل به ترتیب ۳۲/۲۳ و ۶/۰۹ میلی گرم بر گرم جاذب بود. Gupta et al. (2011) از کربن فعال به دست آمده از پسماند لاستیک تایر برای جذب فنول استفاده کردند. Tang et al. (2015) از جاذب به دست آمده از خاکستر زغال سنگ برای حذف فنول از آب استفاده کردند. شکل ۳ تأثیر مقدار جاذب استفاده شده را بر روی جذب فنول به ازای غلظت‌های فنول ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است با افزایش مقدار جاذب مقدار جذب افزایش می‌یابد. برای محلول با غلظت فنول ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵ گرم بر لیتر یک مقدار بهینه است و استفاده از مقدار جاذب بیشتر از آن تأثیر چندانی بر فرآیند جذب ندارد که علت آن، برقراری تعادل بین فنول موجود در پساب و جاذب است.

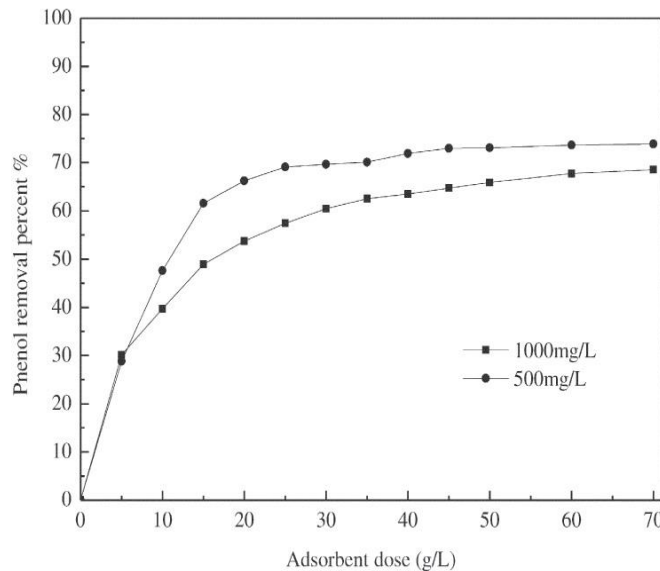
حذف پاراکلروفنول از محلول‌های آبی با استفاده از پوست بلوط اصلاح شده با اسید سولفوریک توسط Godini et al. (2015) بررسی شد. مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و سینتیک درجه اول و دوم کاذب برای بررسی تطابق داده‌های آزمایشگاهی بررسی شد. نتایج آن‌ها نشان داد که کارایی حذف پاراکلروفنول با افزایش زمان تماس و دوز جاذب ارتباط مستقیم و با افزایش pH و غلظت اولیه پاراکلروفنول رابطه معکوس دارد.

Zhang et al. (2014) از زئولیت برای جذب ۲، ۴، ۶-تری کلروفنول (TCP) در پساب استفاده کردند. فرآیند جذب در دمای ثابت و سینتیک واکنش مورد بررسی قرار گرفت و غلظت فنول از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر متغیر بود. نتایج آن‌ها نشان داد که جاذب‌ها کارایی مناسبی برای جذب ترکیبات فنولی داشتند و مدل‌های فروندلیچ و سینتیک درجه دو کاذب برای پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی استفاده شدند.

Girish and Murty (2015) از تفاله یک گیاه استوایی بنام لانتانا کامرا برای حذف ترکیبات فنولی در یک برج پر شده استفاده کردند. تأثیر ارتفاع برج، غلظت اولیه فنول و دبی‌های مختلف بر روی فرآیند جذب بررسی شد. بیشترین ظرفیت جذب برابر ۱۴۹/۷۷ به دست آمد و نتایج آن‌ها نشان داد که این گیاه پتانسیل مناسبی برای حذف ترکیبات فنولی دارد.

تأثیر pH نیز بررسی شد و از آن برای احیای جاذب‌ها استفاده شد. شکل ۱ تأثیر pH را بر روی جذب (TCP) نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است با افزایش pH مقدار جذب کاهش می‌یابد، اثر مشابهی نیز برای جذب (TCP) با کربن فعال شده (Hameed et al., 2008; Tan et al., 2009) و خاک رس فعال شده (Hameed, 2007) مشاهده شد.

تأثیر استفاده از کربن فعال آمین دار برای جذب فنول از پساب توسط Yang et al. (2014) استفاده شد. آن‌ها ابتدا کربن فعال را با کلریک اسید یک مولار شستند تا یون‌های فلزی از آن جدا شود. سپس با آب مقطر شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای آمین‌دار کردن کربن فعال، این ماده را به مدت ۲ ساعت در کوره و برای بررسی تأثیر دما بر فرآیند، کوره را در دماهای مختلف ۲۵۰، ۴۵۰، ۶۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار دادند. گازهای نیتروژن و آمونیاک به سیستم اضافه شد. در نهایت کربن فعال آمین دار (ACN) به دست آمد. شکل ۲ تأثیر استفاده از جاذب‌ها را که در دماهای مختلف به دست آمده برای جذب فنول نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است کربن فعال آمین دار شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین مقدار جذب فنول را دارد. بنابراین، آمین‌دار کردن کربن فعال در این دما یک دمای بهینه برای مقدار جذب است.



شکل ۳- تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب فنول (Tang et al., 2015)

جذب فنول به وسیله مصرف سریع جذب شونده در اولین ساعت جذب معلوم شد و ظرفیت جذب در همه جاذب‌های مطالعه شده درجه $P < 4-CP < 4-NP$ را نشان می‌دهد.

۴-۱- ترمودینامیک فرآیند جذب و بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

معیار دیگری که در توصیف فرآیند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی (ΔH°)، تغییرات آنترپی (ΔS°) و تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) با استفاده از رابطه‌های (۱) و (۲) به دست می‌آید (Nandi et al., 2009). به این صورت که از رسم تغییرات $\ln K_1$ بر حسب $1/T$ و محاسبه شیب و عرض از مبدأ خط به ترتیب ΔH° و ΔS° به دست می‌آیند.

$$\ln K_1 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

مقدار ΔH° اگر مثبت باشد نشان‌دهنده این مطلب است که جذب گرماگیر است و با افزایش دما میزان جذب افزایش می‌یابد. در غیر این صورت یعنی ΔH° منفی، جذب گرمازا است. ΔS° در این فرآیند مثبت است که بیانگر افزایش بی‌نظمی فرآیند جذب بوده و همچنین ایجاد کمی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب‌شونده و در نتیجه برگشت‌ناپذیر بودن عمل جذب است (Pimentel et al., 2008). منفی شدن انرژی آزاد گیبس در دماهای بالا نشان‌دهنده خودبه‌خودی شدن فرآیند جذب و همچنین نشان‌دهنده ظرفیت بالای جذب در دماهای بالا است. با توجه به نتایج جدول ۱ مشاهده می‌شود که برای همه آلاینده‌ها فرآیند جذب خودبه‌خودی است. اما در مورد ΔH° روند خاصی وجود

کربن فعال به دست آمده از تفاله پوست فندق برای حذف ترکیبات فنولی در برج پرشده توسط Kumar and Jena (2016) استفاده شد. کربن فعال به دست آمده دارای مساحت سطح بالاتر و تخلخل بیشتر بود. بیشترین مقدار حذف در pH حدود ۷ اتفاق افتاد که حدود ۹۹/۱۹ درصد فنول حذف شد. داده‌های ایزوترم با مدل لانگمویر تطابق بهتری داشت و همچنین مقدار جذب با افزایش طول بستر افزایش یافت.

به‌طور خلاصه می‌توان گفت که جاذب‌های فعال شده با مساحت سطح و نفوذپذیری بالا مقدار بیشتری از فنول‌ها را جذب می‌کنند، در حالی که جاذب‌های فعال نشده مساحت سطح پایین دارند و مقدار جذب پایینی دارند. در کل ظرفیت جذب به این صورت است: $4-NP > 4-CP > P$. فاکتور حلالیت نیز برای توضیح دادن این نتایج بررسی شد. حلالیت ترکیبات فنولی در آب به این صورت است: $P > 4-CP > 4-NP$. یک مقایسه بین جذب و حلالیت نشان می‌دهد که رابطه عکسی بین این دو وجود دارد، فنول‌های با میل ترکیبی کمتر با آب تمایل بیشتری دارند که در سطح مشترک جامد-مایع جذب شوند.

جذب ۴-نیتروفنول، 4-CP و فنول روی جاذب‌های مختلف فعال و غیرفعال اختلاف عملکرد معنی‌داری را نشان داد و مکانیسم انتقال برای جاذب‌های مختلف تفاوت فراوانی داشت. جاذب‌های فعال برای حذف 4-CP، 4-NP و فنول کارآمد بودند و ظرفیت جاذب‌ها بعد از فعال‌سازی شیمیایی به صورت زیادی افزایش یافت، در حالی که ظرفیت متوسطی برای شکل‌های فعال شده با حرارت یا شکل‌های نیم‌سوخته مشاهده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که جاذب‌های فعال شده برای تصفیه پساب به احتمال زیاد مناسب بوده و به نیازهای سیستم وابسته هستند. لازم به ذکر است که جاذب‌های تصفیه نشده تقریباً ایزوترم‌های یکسانی برای سیستم سه فنولی دارند و کارایی ANL ATW برای

ندارد ولی با مقایسه داده‌ها با همدیگر می‌توان نتیجه گرفت که نتایج آزمایش‌ها ΔH° فرآیند جذب را برای آلاینده‌های گزارش

شده بیشتر گرمازا گزارش کرده‌اند.

جدول ۱- مقایسه نتایج بدست آمده برای جاذب‌های مختلف در جذب 4-CP و 4-NP، P (Ranade and Bhandari, 2014b)

ویژگی های ترمودینامیکی	ظرفیت جذب (mg. g ⁻¹)	ایزوترم جذب	سینتیک جذب	سیستم	جاذب
گرمازا و خودبه‌خودی گرمازا و خودبه‌خودی گرمازا و خودبه‌خودی	۵۴۹/۰۱ ۲۱۹/۸۱ ۶۹/۷	Freundlich Freundlich Freundlich	pseudo-second pseudo-second pseudo-second	۴-نیتروفنول ۴- کلروفنول فنول	برگ درخت نیم‌فعال شده (ANL) (Ahmaruzzaman and Gayatri, 2011)
گرمازا گرمازا گرماگیر	۱۴۲/۸۵ ۳۵/۵۳ ۴۴/۹۱	Langmuir - -	pseudo-second - -	۴-نیتروفنول (Ahmaruzzaman and Gayatri, 2010a) ۴- کلروفنول	پسماند چای فعال شده (ATW)
-	۵/۸۰	Langmuir	pseudo-second	فنول	پسماند چای (Girish et al., 2017)
گرمازا گرمازا گرمازا	۹۳/۳۸ ۳۱/۹۱ ۲۷/۴۸	- - -	- - -	۴-نیتروفنول ۴- کلروفنول	پوست تخم مرغ فعال شده (AES)
گرماگیر و خودبه‌خودی گرمازا گرماگیر	۳۹/۳۸ ۳۱/۹۱ ۲۷/۴۸	Langmuir - -	pseudo-second - -	۴-نیتروفنول Ahmaruzzaman and Gayatri, 2010c) ۴- کلروفنول	الیاف چوبی سوخته با اسید فعال شده (AAJSC)
گرمازا گرمازا گرمازا	۳۱/۹۶ ۲۳/۸۲ ۲۲/۸۲	- - -	- - -	۴-نیتروفنول ۴- کلروفنول	پوست سیب‌زمینی فعال شده (APPSC)
گرماگیر و خودبه‌خودی	۱۰۶/۳۶	Freundlich	pseudo-second	۴-نیتروفنول	پوست سیب‌زمینی (Gayatri and Ahmaruzzaman, 2014)
گرمازا و خودبه‌خودی گرمازا گرمازا	۴۰/۶۲ ۲۴/۰۶ ۲۲/۹۳	Freundlich	pseudo-second	۴-نیتروفنول (Ahmaruzzaman and Gayatri, 2010b) ۴- کلروفنول	الیاف چوبی سوخته (JSC)
گرمازا گرمازا گرماگیر	۲۷/۴۸ ۲۰/۶۶ ۱۶/۹۹	Freundlich	pseudo-second	۴-نیتروفنول (Gayatri and Ahmaruzzaman, 2014) ۴- کلروفنول	پوست سیب زمینی (PPC)
گرماگیر	۲۰۱	Langmuir	pseudo-second	فنول	پوسته برنج فعال شده با KOH (ARH) (Fu et al., 2019)
-	۷۶/۶۹	Freundlich	pseudo-second	۴- کلروفنول	کربن فعال شده نانو از ذغال بامبو (Chen et al., 2017)
-	۲۷۷/۷ ۱۴۴/۹	Freundlich Langmuir	pseudo-second pseudo-second	۴- کلروفنول	کربن فعال تهیه شده از Jackfruit (Jain and Jayaram, 2007)
-	۴/۸۷	Langmuir	pseudo-second	فنول	گیاه سورگوم (Balarak et al., 2016)
-	۴/۱۱	Langmuir	pseudo-second	فنول	کلزا Balarak et al., 2016

کننده سرعت استفاده شده است. برای بررسی سرعت جذب و محاسبه ثابت‌های مربوطه از مدل‌های سینتیکی درجه اول و درجه دوم استفاده شده است. از روی ضریب هم‌بستگی و نزدیکی مقادیر q_e تجربی و تئوری در منحنی‌های سینتیکی درجه اول و دوم میزان تبعیت فرآیند جذب از هر کدام از معادلات را می‌توان

جذب یک فرآیند چند مرحله‌ای شامل انتقال مولکول‌های جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ ذرات حل شونده به منافذ درونی است. از مدل‌های سینتیکی مختلف تجربی برای بررسی سرعت فرآیند جذب و پتانسیل مرحله تعیین

پیش‌بینی کرد. جدول ۱ اطلاعات مربوط به جذب ترکیبات مختلف فنول را (4-NP و 4-CP و P) نشان می‌دهد. ظرفیت جذب نسبتاً خوب برای مواد جاذب تهیه شده به دست آمد. نتایج جدول ۱ داده‌های سینتیک برای مطالعات موردی آمده است که از مدل شبه درجه‌ی دوم به‌طور مطلوب‌تری تبعیت می‌کند.

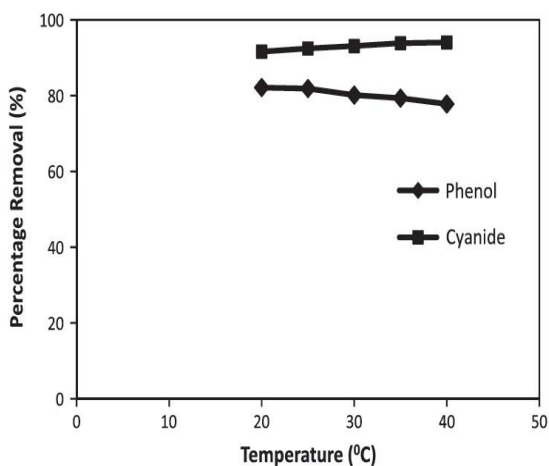
ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه نمودن طراحی یک سیستم جذب سطحی برای حذف آلاینده بسیار مهم است. مدل‌های ایزوترم، نتایج آزمایشی را در قالب فرمول‌های کاربردی با پارامترهای مفید در می‌آورد، به‌طوری‌که در طراحی‌ها به‌راحتی قابل استفاده باشند. به‌عبارت دیگر، ایزوترم جذب نموداری از میزان جذب (q_e) و غلظت تعادلی فلز (C_e) است. برای بررسی رفتار جاذب در حذف آلاینده و ترسیم ایزوترم‌های جذب از داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده استفاده می‌شود. ایزوترم‌های مورد نظر در این تحقیق شامل ایزوترم لانگمویر^۵، ایزوترم فروندلیچ^۶ و ایزوترم تمکین^۷ هستند.

آزمایش‌های لازم به‌منظور بررسی ایزوترم‌های جذب با ایجاد شرایط پایه pH، میزان جاذب و زمان تماس بهینه در غلظت‌های اولیه متفاوت از کادمیوم صورت گرفت. نتایج حاصل از ایزوترم‌های مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۱ برای جاذب‌های مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد جذب ۴-نیتروفنول بر روی اکثر جاذب‌ها از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. در مورد فنول بیشتر از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. با توجه به نتایج جدول ۱ نتایج ایزوترم جذب برای ۴-کلروفنول به خوبی نشان می‌دهد که مدل فروندلیچ به خوبی نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی می‌کند.

۴-۲- استفاده از جاذب‌ها برای حذف ترکیبی از آلوده کننده‌ها

مطالعات کمی در مورد جذب چندین آلاینده به‌صورت هم‌زمان وجود دارد. بعضی از مطالعات که در این زمینه صورت گرفته شامل حذف ترکیبی از فلزات (Srivastava et al., 2008)، فلزات با فنول‌ها (Quintelas et al., 2006) و ترکیبی از مواد آلی (Yang et al., 2008) می‌شود. ترکیب دوتایی از نیتروبنزن و فنول، فنول و آنیلین با گرانول‌های کربن فعال توسط (Jadhav and Srivastava (2013)، جذب فنول و آنیلین با کربن فعال و رزین پلیمری (Valderrama et al., 2010)، جذب فنول و پاراستامول (Rad et al., 2015)، بررسی شد. تأثیر استفاده از گرانول‌های کربن فعال برای جذب محلول دوتایی سیانید و فنول توسط (Agarwal et al., 2013) بررسی شد. شکل ۴ تأثیر دما را

بر این فرآیند جذب نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با افزایش دما مقدار جذب سیانید افزایش می‌یابد که این می‌تواند به‌دلیل افزایش مکان‌های جذب فعال به‌دلیل شکستن بعضی از پیوندهای داخلی نزدیک دیواره سطح در جاذب باشد. همچنین افزایش دما موجب کاهش ویسکوزیته و این باعث افزایش نرخ نفوذ جذب شونده به داخل حفره‌ها می‌شود (Sulaymon et al., 2013). از طرف دیگر با افزایش دما مقدار جذب فنول کاهش می‌یابد که این می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش دما نیروهای ضعیفی که بین مکان‌های فعال جاذب با جذب شونده، علاوه‌بر بین مولکول‌های مجاور جذب شونده وجود دارد، شکسته شود (Saltali et al., 2007).

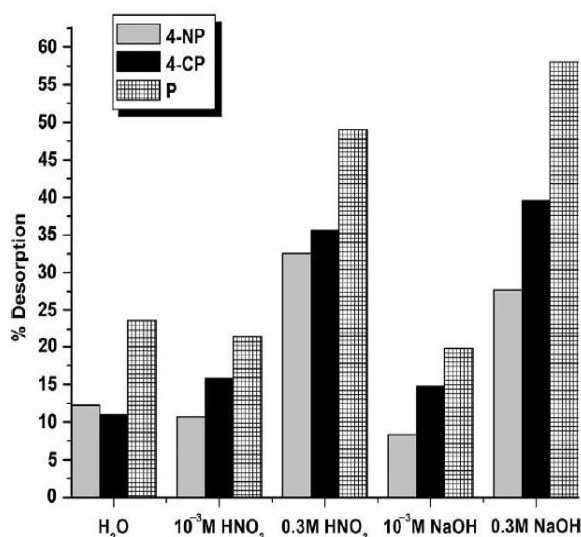


شکل ۴- تأثیر دما بر فرآیند جذب در سیستم دوتایی فنول- سیانید (Sulaymon et al., 2013)

Ahmaruzzaman and Gayatri. (2011) ترکیبی دوتایی از ۴-نیتروفنول و ۴-کلروفنول، فنول و ۴-نیتروفنول و فنول با ۴-کلروفنول را بررسی کرد. محلول ساخته شده دارای غلظت‌های مساوی از مواد بود. نتایج آن‌ها نشان داد که ظرفیت جذب ۴-نیتروفنول و ۴-کلروفنول در سیستم دوتایی کمتر از حالت منفرد است، که این می‌تواند به‌دلیل رقابت بین مولکول‌های محلول برای جذب بر روی سطح باشد. ماکزیمم مقدار جذب برای ۴-نیتروفنول و ۴-کلروفنول در سیستم جداگانه به‌ترتیب حدود ۵۴۹ و ۲۱۹/۸ میلی‌گرم بر لیتر و در حالت مرکب به‌ترتیب ۱۵۶/۵ و ۱۴۸/۴ میلی‌گرم بر لیتر است. نتایج آن‌ها برای ترکیب دوتایی فنول و ۴-نیتروفنول نشان داد که مقدار جذب فنول افزایش پیدا می‌کند که از ۶۹/۷ به ۹۶/۱۱ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد. اما از طرف دیگر مقدار جذب ۴-نیتروفنول در سیستم دوتایی نسبت به حالت منفرد کاهش می‌یابد. حضور فنول تأثیر منفی بر روی جذب ۴-نیتروفنول دارد.

کربن فعال به‌دست آمده از سبوس برنج برای حذف ترکیب دوتایی فنول و رزورسیون توسط (Thakur et al., 2014) استفاده شد. آن‌ها تأثیر پارامترهای مخاف از جمله غلظت اولیه فنول و

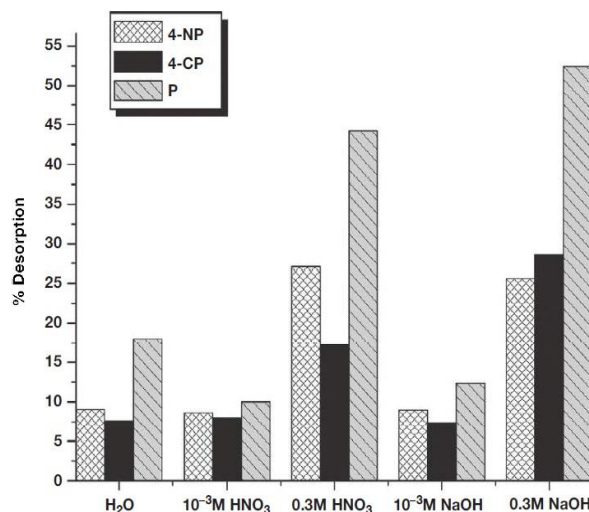
به‌عنوان CO₂ در دمای ۲۰۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد واجذب شوند، در حالی‌که گروه‌های اسیدی (فنول و کربونیل) و بازی ضعیف‌تر به‌عنوان CO یا ترکیبی از CO₂ و CO در دمای ۵۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد واجذب می‌شوند. شکل ۶ واجذبی را برای فنول، ۴-NP و ۴-CP از جاذب‌های تفاله چای و پوست تخم مرغ نشان می‌دهد. در ATW حداکثر میزان واجذبی ۲۷/۰۲، ۲۸/۶۶، ۵۲/۴۴ درصد بوده است و به‌ترتیب مربوط به ۴-NP و ۴-CP و فنول است. حداکثر واجذبی برای جاذب‌های باردار شده AES به ۳۲/۵۳، ۳۹/۵۵، ۵۸/۰۱ درصد رسیده است که به‌ترتیب مربوط به ۴-NP، ۴-CP و فنول است. برای ۴-NP عامل واجذبی HNO₃ خیلی مؤثرتر عمل می‌کند در حالی‌که برای ۴-CP و فنول NaOH عامل واجذبی مناسب‌تری است. مطالعات نشان داده است که در میان فنول، ۴-CP و ۴-NP واجذبی ۴-NP از هم مشکل‌تر است.



رزورسیون که از ۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر متفاوت بود را بررسی کردند. معادلات فروندلیچ، لانگمویر و ردلیچ - پترسون برای سیستم تکی تطابق بهتری داشت، اما برای ترکیب دوتایی مدل لانگمویر تطابق بهتری را نشان داد. نتایج آن‌ها نشان داد که حضور هرکدام از این دو ماده تأثیر منفی در فرآیند جذب دیگری دارد.

۳-۴- بررسی واجذبی

بررسی‌ها در زمینه واجذبی و احیا در جذب سطحی بسیار حائز اهمیت است. واجذبی ممکن است یا به‌وسیله عملیات گرمایی یا از طریق عامل‌های واجذبی مناسب صورت گیرد. بیشتر گروه‌های با قدرت اسیدی مثل کربوکسیل‌ها و لاکتون می‌توانند



شکل ۶- واجذبی ترکیبات فنولی (فنول، ۴-NP و ۴-CP) از جاذب به‌دست آمده از تفاله چای (راست) و پوست تخم‌مرغ (چپ) (Ranade and Bhandari, 2014b).

تحقیقات زیادی باید برای ساختن روش واجذبی مناسب انجام شود (Ranade and Bhandari, 2014b).

هزینه، پارامتر مهمی در این تحقیقات است. معمولاً هزینه ماده جاذب، هزینه فرآیند جذب را تعیین می‌کند. ظرفیت ماده جاذب و سینتیک واکنش‌ها، هزینه عملیات را کنترل می‌کنند. هزینه کلی آماده‌سازی ماده جاذب را به روش مرحله‌ای می‌توان برآورد کرد که هزینه تجزیه گرمایی، خشک کردن، مواد شیمیایی و دیگر هزینه‌ها در نظر گرفته می‌شود. هزینه‌ی یک نمونه از مواد AC با درجه‌ی اختصاصی به طور کلی بالاتر از ۱۰۰۰ روپیه در هر کیلوگرم است و بسیاری از مواقع به چندین هزار روپیه برای هر کیلوگرم می‌رسد. هزینه‌ی جاذب‌های بکار رفته در مطالعه‌ی کنونی کمتر از ۷۰۰ روپیه در هر کیلوگرم است (Ranade and Bhandari, 2014b; Sorokhaibam and Ahmaruzzaman, 2014).

۴-۴- تجزیه و تحلیل دفع و هزینه

دفع ایمن جاذب‌های حاوی فنول یک مسئله زیست‌محیطی است چون ممکن است شستشوی این جاذب‌ها با باران یا با نفوذ کردن به منابع آب اتفاق بیفتد. بعضی از این روش‌ها شامل شستشو، سوزاندن و حرارت دادن است. در روش شستشو، بازیابی مولکول‌های جذب شده و بازسازی جاذب‌ها برای استفاده مجدد در فرآیند انجام می‌گیرد. اگرچه ساده و ارزان است اما بعد از ۳ یا ۴ بار سیکل احیا، بازدهی آن به‌شدت پایین می‌آید که ممکن است به‌خاطر مسدود شدن خلل و فرج‌های سطح جاذب باشد. جاذب‌های حاوی فنول ممکن است در دمای بالا سوزانده شوند تا خاکستر به‌دست آید که می‌تواند به‌طور مناسب بازسازی و دوباره استفاده شود. آزاد کردن گازهای سمی یکی از معایب این فرآیند است. این روش به انرژی و هزینه بالایی نیاز دارد. بنابراین،

4-CP	4-chlorophenol
4-NP	4-Nitrophenol
AAJSC	acid activated jute stich chars
AC	activated carbon
AES	activated egg shells
ANL	activated neem leaf
APPC	activated potato peel chars
ATW	activated tea waste
JSC	jute stich chars
NL	neem leaf
P	phenol
PPC	potato peel chars
TW	tea waste

۸- مراجع

- Abdel-Ghani, N.T., El-Chaghaby, G.A., and Helal, F.S. (2015)., "Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes", *Journal of Advanced Research*, 6(3), 405-415.
- Abdelkreem, M., (2013), "Adsorption of phenol from industrial wastewater using olive mill waste", *APCBEE Procedia*, 5, 349-357.
- Agarwal, B., Balomajumder, C., and Thakur, P.K., (2013), "Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 228, 655-664.
- Ahmad, A.L., Loh, M.M., and Aziz, J.A., (2007), "Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption", *Dyes and Pigments*, 75(2), 263-272.
- Ahmaruzzaman, M. (2008), "Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 143(1-2), 48-67.
- Ahmaruzzaman, M. and Gayatri, S.L., (2010a), "Activated tea waste as a potential low-cost adsorbent for the removal of p-nitrophenol from wastewater", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(11), 4614-4623.
- Ahmaruzzaman, M., and Gayatri, S.L., (2010b), "Adsorptive removal of p-Nitrophenol (p-NP) on charred jute stick", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1), 1-20.
- Ahmaruzzaman, M., and Gayatri, S.L., (2010c), "Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activated jute stick char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 173-180.
- Ahmaruzzaman, M., and Gayatri, S.L., (2011), "Activated neem leaf: A novel adsorbent for the removal of phenol, 4-Nitrophenol, and 4-Chlorophenol from aqueous solutions", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(7), 3004-3016.
- Ahmaruzzaman, M., and Sharma, D.K., (2005), "Adsorption of phenols from wastewater", *Journal of*

استفاده از روش جذب برای تصفیه پساب مخصوصاً مواد جاذب ارزان قیمت، می تواند جایگزین مناسبی برای تصفیه پساب صنعتی و به ویژه برای فاضلاب های صنعتی شامل فنول باشد. استفاده از مواد جاذب کم هزینه مواد معدنی مثل خاک رس، کائولین، بنتونیت، مواد سیلیکاتی، آلونیت، زئولیت، پسماند کشاورزی مثل پوست درخت ها، سبوس برنج و غیره و پسماند صنعتی پتانسیل بالایی برای حذف ترکیبات فنولی دارند. توسعه جاذب های جدید فرصت های خوبی را برای کاربردهای تجاری فراهم می کنند. استفاده از گروه های عاملی مناسب می تواند مقدار جذب را افزایش دهد. ایجاد مواد متخلخل از زئولیت ها، آماده کردن الیاف AC، ساخت نانو مواد جدید و اصلاح سطح جاذب ها توسط مواد آلی (Belhouchat et al., 2017; Rajput et al., 2017; Rezaiani et al., 2017; Salimi et al., 2017; Salimia et al., 2017; Sartape et al., 2017; Salimi et al., 2018) می تواند زمینه مناسبی را برای تحقیق در این مورد فراهم کند.

مطالعه چندین جاذب مشتق شده از زیست توده غیرفعال و فعال شده و اکسیدهای دو فلزی برای حذف سه آلوده کننده مهم صنعتی یعنی فنول، 4-CP، 4-NP نشان داد:

- ظرفیت جذب جاذب کاهش قابل توجهی می یابد، وقتی که در شکل تصفیه نشده، در مقایسه با شکل های فعال شده یا نیم سوز شده استفاده شود. جاذب های کربنی کارایی بیشتری نسبت به اکسید مخلوط دو گانه Fe-Al ترکیبی به واسطه تخلخل بیشتر و وجود گروه های عاملی مؤثر که فرآیند جذب را آسان می کنند، نشان داده است؛
- ترتیب جذب به این صورت دنبال می شود $4-NP < 4-CP < فنول$ ؛
- بیشتر فرآیندهای جذب را می توان به وسیله مدل های ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر توضیح داد؛
- جاذب های فعال شده از مساحت سطح بیشتری برخوردارند که معمولاً بالای $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ است. اندازه حفره ها برای بیشتر جاذب ها در دامنه میکروتخلخل یا مزو تخلخل است؛
- هزینه این جاذب ها اساساً از کربن فعال تجاری کمتر است و از این رو پتانسیل رقابت با محصولات تجاری را دارند.

۶- پی نوشت ها

- 1- Chlorinated
- 2- Sickeningly
- 3- Alum
- 4- Lime
- 5- Langmuir
- 6- Freundlich
- 7- Temkin

- Dutta, S., Basu, J.K., and Ghar, R.N., (2001). "Studies on adsorption of p-nitrophenol on charred saw-dust", *Separation and Purification Technology*, 21(3), 227-235.
- Ebrahim, S.E., (2013), "Modeling the removal of phenol by natural zeolite in batch and continuous adsorption systems", *Journal of Babylon University/Engineering Sciences*, 21(1), 249-263.
- El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S., and Alhaija, M.A., (2010), "Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 997-1005.
- Feng, J., Qiao, K., Pei, L., Lv, J., and Xie, S., (2015), "Using activated carbon prepared from *Typha orientalis* Presl to remove phenol from aqueous solutions", *Ecological Engineering*, 84, 209-217.
- Fu, Y., Shen, Y., Zhang, Z., Ge, X., and Chen, M., (2019), "Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption", *Science of The Total Environment*, 646, 1567-1577.
- García-Peña, E.I., Zarate-Segura, P., Guerra-Blanco, P., Poznyak, T., and Chairez, I., (2012), "Enhanced phenol and chlorinated phenols removal by combining ozonation and biodegradation", *Water, Air and Soil Pollution*, 223(7), 4047-4064.
- Gayatri, S.L., and Ahmaruzzaman, M., (2010), "Adsorption technique for the removal of phenolic compounds from wastewater using low-cost natural adsorbents", *Assam University Journal of Science and Technology*, 5(2), 156-166.
- Gayatri, S.L., and Ahmaruzzaman, M., (2014), "Development of adsorbent from solid waste of potato peel for decontamination of wastewater containing 4-Nitrophenol", *Journal of International Academy of Physical Sciences*, 16(4), 407-420.
- Giraldo, L., and Moreno-Piraján, J.C., (2014), "Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, 41-47.
- Girish, C., and Murty, V.R., (2015), "Adsorption of phenol from aqueous solution using lantana camara, forest waste: packed bed studies and prediction of breakthrough curves", *Environmental Processes*, 2(4), 773-796.
- Girish, C., Singh, P., and Goyal, A.K., (2017), "Removal of phenol from wastewater using tea waste and optimization of conditions using response surface methodology", *International Journal of Applied Engineering Research*, 12(13), 3857-3863.
- Godini, H., Taheri, F., Kamarehie, B., Mostafaei, P., and Saeedi, S., (2015), *Removal of p-chloro phenol from aqueous solutions using chestnut shell modified by sulfuric acid: Study of adsorption kinetic and isotherm*, *Journal of Environmental Health Engineering*, 2(4), 319-331.
- Godjevargova, T., Ivanova, D., Aleksieva, Z., and Burdelova, G., (2006), "Biodegradation of phenol by immobilized *Trichosporon cutaneum* R57 on modified polymer membranes", *Process Colloid and Interface Science*, 287(1), 14-24.
- Akbal, F., and Onar, A.N., (2003). "Photocatalytic degradation of phenol", *Environmental Monitoring and Assessment*, 83(3), 295-302.
- Akhlaghian, F., Ghadermazi, M., and Chenarani, B., (2014), "Removal of phenolic compounds by adsorption on nano structured aluminosilicates", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 543-549.
- Aksu, Z., and Yener, J., (1999). "The usage of dried activated sludge and fly ash wastes in phenol biosorption/adsorption: Comparison with granular activated carbon", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34(9), 1777-1796.
- Balarak, D., Bazrafshan, E., and Kord Mostafapour, F., (2015), "Application of agricultural waste for adsorption bisphenol A from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies", *Journal of Environmental Health Engineering*, 3(1), 29-41.
- Balarak, D., Kord Mostafapour, F., and Mahdavi, Y., (2016), "A Survey on adsorption of phenol from aqueous solutions by sorghum and canola and determination of adsorption isotherms and kinetics", *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 15(8), 793-806.
- Banat, F.A., and Al-Asheh, S., (1999), "Biosorption of phenol by chicken feathers", *Environmental Engineering and Policy*, 2(2), 85-90.
- Belhouchat, N., Zaghouane-Boudiaf, H., and Viseras, C., (2017), "Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads", *Applied Clay Science*, 135, 9-15.
- Bhattacharyya, K.G., and Sarma, A., (2003), "Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on neem leaf powder", *Dyes and Pigments*, 57(3), 211-222.
- Bogan, B.W., and Sullivan, W.R., (2003), "Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil", *Chemosphere*, 52(10), 1717-1726.
- Cañizares, P., Sáez, C., Lobato, J., and Rodrigo, M.A., (2004), "Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes", *Electrochimica Acta*, 49(26), 4641-4650.
- Carrasco-Marín, F., Alvarez-Merino, M.A., and Moreno-Castilla, C., (1996), "Microporous activated carbons from a bituminous coal", *Fuel*, 75(8), 966-970.
- Chen, C., Geng, X., and Huang, W., (2017), "Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons", *Chemical Engineering Journal*, 327, 941-952.
- Damjanović, L., Rakić, V., Rac, V., Stošić, D., and Aurox, A., (2010), "The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents", *Journal of Hazardous Materials*, 184(1), 477-484.
- Denizli, A., Cihangir, N., Rad, A.Y., Taner, M., and Alsancak, G., (2004), "Removal of chlorophenols from synthetic solutions using *Phanerochaete chrysosporium*", *Process Biochemistry*, 39(12), 2025-

- solution by adsorption", *Canadian Journal of Civil Engineering*, 33(5), 546-551.
- Kamari, M., Shafiee, S., Salimi, F., and Karami, C., (2011), "Comparison of modified boehmite nanoplatelets and nanowires for dye removal from aqueous solution", *Desalination and Water Treatment*, 161, 304-314.
- Karaca, S., Guerses, A., and Bayrak, R., (2004), "Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite", *Energy Conversion and Management*, 45(11-12), 1693-1704.
- Karunarathne, H.D.S.S., and Amarasinghe, B.M.W.P.K., (2013), "Fixed bed adsorption column studies for the removal of aqueous phenol from activated carbon prepared from sugarcane bagasse", *Energy Procedia*, 34, 83-90.
- Khalid, M., Joly, G., Renaud, A., and Magnoux, P., (2004), "Removal of phenol from water by adsorption using zeolites", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(17), 5275-5280.
- Kuleyin, A., (2007), "Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite", *Journal of hazardous materials*, 144(1), 307-315.
- Kulkarni, S.J., and Kaware, J., (2014), "Removal of phenol from effluent in fixed bed: a review", *International Journal of Engineering Research and General Science*, 2(5), 35-38.
- Kulkarni, S.J., Tapre, R.W., Patil, S.V., and Sawarkar, M.B., (2013). "Adsorption of phenol from wastewater in fluidized bed using coconut shell activated carbon", *Procedia Engineering*, 51, 300-307.
- Kumar, A., and Jena, H.M., (2016), "Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column", *Journal of Cleaner Production*, 137, 1246-1259.
- Kwon, K.H., and Yeom, S.H., (2009), "Optimal microbial adaptation routes for the rapid degradation of high concentration of phenol", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 32(4), 435-442.
- Langlais, B., Reckhow, D.A., and Brink, D.R., (1991). *Ozone in water treatment: application and engineering*, CRC press.
- Laszlo, K., Podkościelny, P., and Dabrowski, A., (2003). "Heterogeneity of polymer-based active carbons in adsorption of aqueous solutions of phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol", *Langmuir*, 19(13), 5287-5294.
- Mahvi, A., Maleki, A., and Eslami, A., (2004), "Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems", *American Journal of Applied Sciences*, 1, 321-326.
- Mattson, J.S., Lee, L., Mark, H.B., and Weber, W.J., (1970), "Surface oxides of activated carbon: Internal reflectance spectroscopic examination of activated sugar carbons", *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(2), 284-293.
- Mirmohamadsadeghi, S., Kaghazchi, T., Soleimani, M., and Asasian, N., (2012), "An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater", *Applied Clay Science*, 59, 8-12.
- Mohammadi, S., Kargari, A., Sanaeepur, H., Abbassian, B., (2015), "Removal of phenol from aqueous solution by adsorption", *Biochemistry*, 41(11), 2342-2346.
- Gokce, Y., and Aktas, Z., (2014), "Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol", *Applied Surface Science*, 313, 352-359.
- Greminger, D.C., Burns, G.P., Lynn, S., Hanson, D.N., and King, C.J., (1982), "Solvent extraction of phenols from water", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21(1), 51-54.
- Gupta, A., and Balomajumder, C., (2015), "Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from binary solution using Bacillus sp. immobilized onto tea waste biomass", *Journal of Water Process Engineering*, 6, 1-10.
- Gupta, V.K., Sharma, S., Yadav, I.S., and Mohan, D., (1998), "Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and p-nitrophenol from wastewater", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71(2), 180-186.
- Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., and Nayak, A., (2011), "A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye, Acid Blue 113", *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 891-901.
- Hameed, B., (2007). "Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 307(1-3), 45-52.
- Hameed, B., Tan, I., and Ahmad, A., (2008). "Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 144(2), 235-244.
- Hoigné, J., (1988), *The chemistry of ozone in water*, In: Process Technologies for Water Treatment, Springer US, Boston, MA, pp. 121-141.
- Ingole, R.S., Lataye, D.H., and Dhorabe, P.T., (2017) "Adsorption of phenol onto banana peels activated carbon", *KSCE Journal of Civil Engineering*, 21(1), 100-110.
- Jadhav, A.J., and Srivastava, V.C., (2003), "Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 229, 450-459.
- Jadhav, D., and Vanjara, A., (2004), "Removal of phenol from wastewater using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon", 11, 35-41.
- Jain, S., and Jayaram, R.V., (2007), "Adsorption of phenol and substituted chlorophenols from aqueous solution by activated carbon prepared from jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) peel-kinetics and equilibrium studies", *Separation Science and Technology*, 42(9), 2019-2032.
- Jung, M.W., Ahn, K.H., Lee, Y., Kim, K.P., Rhee, J.S., Park, J.T., and Paeng, K.J., (2001), "Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)", *Microchemical Journal*, 70(2), 123-131.
- Kaleta, J., (2006), "Removal of phenol from aqueous

- "Determination of trace amounts of chromium ions in water and food samples using ligand-less solid phase extraction-based modified nano-boehmite (AlOOH)", *Iranian Chemical Communication*, 5, 397-406.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P., (2001), "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- Roostaee, N., and Tezel, F.H., (2004), "Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption". *Journal of Environmental Management*, 70(2), 157-164.
- Salimi, F., Emami, S.S., and Karami, C., (2018), "Removal of methylene blue from water solution by modified nano-boehmite with Bismuth", *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 48(1), 31-40.
- Salimi, F., Tahmasobi, K., Karami, C., and Jahangiri, A., (2017), "Preparation of Modified nano-SiO₂ by Bismuth and Iron as a novel Remover of Methylene Blue from Water Solution", *Journal of the Mexican Chemical Society*, 61(3), 250-259.
- Salimia, F., Eskandaria, M., and Karamib, C., (2017), "Investigation of methylene blue adsorption in wastewater using nano-zeolite modified with copper", *Desalination and Water Treatment*, 85, 206-214.
- Saltah, K., Sari, A., and Aydın, M., (2007), "Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality", *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 258-263.
- Sarker, N., and Fakhrudin, A.N.M., (2017), "Removal of phenol from aqueous solution using rice straw as adsorbent", *Applied Water Science*, 7(3), 1459-1465.
- Sartape, A.S., Mandhare, A.M., Jadhav, V.V., Raut, P.D., Anuse, M.A., and Kolekar, S.S., (2017), "Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent", *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3229-S3238.
- Shen, S., Chang, Z., and Liu, H., (2006), "Three-liquid-phase extraction systems for separation of phenol and p-nitrophenol from wastewater", *Separation and Purification Technology*, 49(3), 217-222.
- Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P., Margrave, J.L., and Shukla, S.S., (2002), "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water", *Journal of hazardous materials*, 95(1), 137-1352.
- Sorokhaibam, L.G., and Ahmaruzzaman, M., (2014), "Chapter 8 - phenolic wastewater treatment: Development and applications of new adsorbent materials", In: *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* Ranade, V.V., and Bhandari, V.M. (eds), Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 323-368.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., and Mishra, I.M., (2008), "Antagonistic competitive equilibrium modeling for the adsorption of ternary metal ion mixtures from aqueous solution onto bagasse fly ash", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(9), 3129-3137.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., and Mishra, I.M., (2009), "Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk K., Najafi, A., and Mofarrah, E., (2015), "Phenol removal from industrial wastewaters: a short review", *Desalination and Water Treatment*, 53(8), 2215-2234.
- Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A.K., and Fan, M., (2007), "Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal", *Chemical Engineering Journal*, 129(1), 133-142.
- Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., and Hellal, A., (2005), "Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄", *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3), 189-194.
- Nandi, B., Goswami, A., and Purkait, M., (2009), "Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies", *Applied Clay Science*, 42(3), 583-590.
- Nowack, K.O., Cannon, F.S., and Arora, H., (1999), "Ferric chloride plus GAC for removing TOC", *Journal of American Water Works Association*, 91(2), 65-78.
- Otero, M., Zabkova, M., and Rodrigues, A.E., (2005), "Adsorptive purification of phenol wastewaters: experimental basis and operation of a parametric pumping unit", *Chemical Engineering Journal*, 110(1-3), 101-111.
- Patnukao, P., and Pavasant, P., (2008), "Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation", *Bioresource Technology*, 99(17), 8540-8543.
- Pimentel, P., Melo, M., Melo, D., Assuncao, A., Henrique, D., Silva, C., and Gonzalez, G., (2008), "Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes", *Fuel processing Technology*, 89(1), 62-67.
- Quintelas, C., Sousa, E., Silva, F., Neto, S., and Tavares, T., (2006), "Competitive biosorption of ortho-cresol, phenol, chlorophenol and chromium (VI) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon", *Process Biochemistry*, 41(9), 2087-2091.
- Rad, L. R., Haririan, I., and Divsar, F., (2015), "Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 423-428.
- Rajput, S., Singh, L.P., Pittman Jr, C.U., and Mohan, D., (2017), "Lead (Pb²⁺) and copper (Cu²⁺) remediation from water using superparamagnetic maghemite (γ-Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP)", *Journal of Colloid and Interface Science*, 492, 176-190.
- Ranade, V.V., and Bhandari, V.M., (2014a), *Industrial wastewater treatment, recycling and reuse*, Butterworth-Heinemann.
- Ranade, V.V., and Bhandari, V.M., (2014b), "Industrial wastewater treatment, recycling, and reuse: An overview", In: *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 1-80.
- Rezaeati, M., Salimi, F., and Karami, C., (2017),

- treatment", 11, 825-833.
- Venkatesan, S., ul Hassan, M., and Ryu, H.J., (2019), "Adsorption and immobilization of radioactive ionic-corrosion-products using magnetic hydroxyapatite and cold-sintering for nuclear waste management applications", *Journal of Nuclear Materials*, 514, 40-49.
- Wang, R.C., Kuo, C.C., and Shyu, C.C., (1997), "Adsorption of phenols onto granular activated carbon in a liquid-solid fluidized bed", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 68(2), 187-194.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., and Juang, R.-S., (2005), "Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water". *Separation and Purification Technology*, 47(1), 10-19.
- Yang, G., Chen, H., Qin, H., and Feng, Y., (2014), "Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: effect of nitrogen-containing functional groups", *Applied Surface Science*, 293, 299-305.
- Yang, K., Wu, W., Jing, Q., and Zhu, L., (2008), "Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes", *Environmental Science and Technology*, 42(21), 7931-7936.
- Yi, S., Zhuang, W.-Q., Wu, B., Tay, S.T.-L., and Tay, J.-H., (2006), "Biodegradation of p-nitrophenol by aerobic granules in a sequencing batch reactor", *Environmental Science and Technology*, 40(7), 2396-2401.
- Zhang, Y., Mancke, R. G., Sabelfeld, M., and Geißen, S.-U., (2014). "Adsorption of trichlorophenol on zeolite and adsorbent regeneration with ozone", *Journal of hazardous materials*, 271, 178-184.
- Zhang, Z., Feng, X., Yue, X.-X., An, F.-Q., Zhou, W.-X., Gao, J.-F., Hu, T.-P., and Wei, C.-C., (2015), "Effective adsorption of phenols using nitrogen-containing porous activated carbon prepared from sunflower plates", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(8), 1564-1569.
- ash", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), 370-379.
- Staelin, J., Buehler, R., and Hoigné, J., (1984), "Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO₄) as chain intermediates", *The Journal of Physical Chemistry*, 88(24), 5999-6004.
- Su, F., Lv, L., Hui, T.M., and Zhao, X.S., (2005), "Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties", *Carbon*, 43(6), 1156-1164.
- Sulaymon, A.H., Abbood, D.W., and Ali, A.H., (2012), "Removal of phenol and lead from synthetic wastewater by adsorption onto granular activated carbon in fixed bed adsorbers: prediction of breakthrough curves", *Desalination and Water Treatment*, 40(1-3), 244-253.
- Sulaymon, A.H., Mohammed, A.A., and Al-Musawi, T.J., (2013). "Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae", *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 3011-3023.
- Taha, M.R., Leng, T., Mohamad, A.B., and Kadhum, A.A.H., (2003), "Batch adsorption tests of phenol in soils", *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 62(3), 251-257.
- Tan, I., Ahmad, A., and Hameed, B., (2009), "Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 473-482.
- Tang, W., Huang, H., Gao, Y., Liu, X., Yang, X., Ni, H., and Zhang, J., (2015), "Preparation of a novel porous adsorption material from coal slag and its adsorption properties of phenol from aqueous solution", *Materials and Design*, 88, 1191-1200.
- Teng, H., Yeh, T.-S., and Hsu, L.-Y., (1998). "Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation", *Carbon*, 36(9), 1387-1395.
- Terzyk, A.P., (2003), "Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, 268(2), 301-329.
- Thakur, C., Mall, I., and Srivastava, V., (2014), "Competitive adsorption of phenol and resorcinol onto rice husk ash", *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 48(1), 60-70.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), (1985), *Technical support document for water quality-based toxics control*, Office of Water Enforcement and Permits, Office of Water Regulations and Standards, US Environmental Protection Agency.
- Valderrama, C., Barios, J.I., Caetano, M., Farran, A., and Cortina, J.L., (2010). "Kinetic evaluation of phenol/aniline mixtures adsorption from aqueous solutions onto activated carbon and hypercrosslinked polymeric resin (MN200)", *Reactive and Functional Polymers*, 70(3), 142-150.
- Varghese, S., Vinod, V., and Anirudhan, T., (2004). "Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water