Archive of SID.ir

Technical Strategies in Water Systems
https://sanad.iau.ir/journal/tsws
ISSN (Online): 2981-1449
Winter 2024: Vol 2, Issue 4, 363-380
https://doi.org/10.30486/TSWS.2024.1200740

Research Article

Evaluation of organic, inorganic, and hybrid adsorbents for COD reduction in petrochemical wastewater: A kinetic modeling approach

Atefeh Barahimi[1], Mozhgan Ahmadi Nadoushan[1, 2*], Aliasghar Besalatpour[3], Mitra Ataabadi[4]

1 Department of Environmental Sciences, Institute of Agriculture, Water, Food, and Nutraceuticals, Isf.C., Islamic Azad University, Isfahan, Iran.

2 Waste and Wastewater Research Center, Isf.C., Islamic Azad University, Isfahan, Iran.

3 Inter 3 GmbH - Institut für Ressourcenmanagement, Berlin, Germany.

4 Department of Soil Sciences, Institute of Agriculture, Water, Food, and Nutraceuticals, Isf.C., Islamic Azad University, Isfahan, Iran.

Corresponding Author email: m.ahmadi@khuisf.ac.ir

© The Author (s) 2025

Received: 10 Mar 2025 Revised: 10 May 2025 Accepted: 24 May 2025 Published: 28 May 2025

Extended Abstract

Introduction

Petrochemical industries represent one of the primary sources of industrial wastewater, containing complex and hazardous compounds such as aromatic hydrocarbons, phenols, and heavy metals, with chemical oxygen demand (COD) typically ranging from 500 to 74,800 mg/L. These pollutants not only pose a severe threat to aquatic ecosystems but also render conventional treatment methods like sedimentation and filtration ineffective. In recent years, adsorption has emerged as a promising technique due to its operational cost-effectiveness, flexibility, and environmental compatibility. However, selecting an appropriate adsorbent based on wastewater physicochemical characteristics and operational conditions remains a critical challenge. This study aims to evaluate the performance of organic (pomegranate peel-derived activated carbon), inorganic (nanosilica), and hybrid adsorbents in reducing COD from petrochemical wastewater, coupled with kinetic modeling of the adsorption process.

Materials and Methods

In this study, organic adsorbents were prepared from pomegranate peels activated with 98% sulfuric acid, while inorganic adsorbents (nanosilica, ≥99.3% purity) were procured from Merck. The hybrid adsorbent was synthesized at a 1:1 ratio of organic to inorganic components. Adsorbent characteristics were determined using BET and EDX analyses, revealing specific surface areas of 748 m^2/g for the organic adsorbent and 140 m^2/g for the nanosilica. Batch adsorption experiments were conducted at laboratory scale with adsorbent doses of 2 and 4 g/L, contact times of 20, 40, and 60 minutes, and neutral pH (7.0). Key parameters including COD, turbidity, nitrate, sulfide, TSS, and TDS were measured following ASTM standard methods. Data were analyzed using SAS software and ANOVA. Three kinetic models—pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich—were employed to elucidate the adsorption mechanism.

Results and Discussion

The hybrid adsorbent CA4 demonstrated superior performance with 48% COD removal efficiency, attributed to the synergistic effects of the organic component (high adsorption capacity) and inorganic component (structural stability). Increasing contact time from 20 to 60 minutes enhanced removal efficiency by 1.5-fold. The pseudo-first-order kinetic model ($R^2 = 0.94$) exhibited the best fit with experimental data, suggesting a physiochemical adsorption mechanism. pH studies revealed neutral conditions (pH 7) as optimal due to minimized ionic competition and adsorbent stability, while

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

Technical Strategies in Water Systems
https://sanad.iau.ir/journal/tsws
ISSN (Online): 2981-1449
Winter 2024: Vol 2, Issue 4, 363-380
https://doi.org/10.30486/TSWS.2024.1200740

acidic (H_3O^+ competition) and alkaline (OH^- electrostatic repulsion) environments reduced efficiency. EDX analysis confirmed the critical roles of silicon (22.8%) in the inorganic adsorbent and carbon (72.3%) in the organic adsorbent. Comparative analysis indicated that the hybrid CA4, despite its low production cost, achieved comparable performance to commercial activated carbon.

Conclusion

This study highlights the hybrid adsorbent CA4 as a viable solution for petrochemical wastewater treatment, achieving 48% COD removal under optimized conditions (pH 7, 60 minutes, 4 g/L). The use of waste-derived materials (pomegranate peels) significantly reduced production costs, while the adsorbent retained 80% of its initial efficiency after five regeneration cycles, underscoring its economic feasibility for industrial applications. Limitations include variability in adsorbent physicochemical properties and the need for comprehensive economic-environmental assessments. Future research should focus on nanostructural optimization, temperature/salinity effects, and functional group modifications to enhance performance. Integrating CA4 with advanced processes like Fenton oxidation could further improve compliance with discharge standards.

Keywords: Petrochemical wastewater, COD, Hybrid adsorbent, Adsorption kinetics, Elovich model.

Conflicts of interest

The authors of this article declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.

Data availability statement

The datasets are available upon a reasonable request to the corresponding author.

Authors' contribution

Atefeh Barahimi: Investigation & Data Collection, Methodology, Software, Analysis, Writing; **Mozhgan Ahmadi Nadoushan**: Methodology, Supervision, Writing, Editing; **Aliasghar Besalatpour**: Validation, Supervision, Editing; **Mitra Ataabadi:** Analysis, Editing.

Citation: Barahimi, A., Ahmadi Nadoushan, M., Besalatpour, A., & Ataabadi, M. (2024). Evaluation of organic, inorganic, and hybrid adsorbents for COD reduction in petrochemical wastewater: A kinetic modeling approach. Technical Strategies in Water Systems, 2(4), 363-380. https://doi.org/10.30486/TSWS.2024.1200740

Publisher: Islamic Azad University, Isfahan Branch

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

مجله راهبردهای فنی در سامانه‌های آبی
https://sanad.iau.ir/journal/tsws
شاپا الکترونیکی: ۱۴۴۹-۲۹۸۱
زمستان ۱۴۰۳، دوره دو، شماره ۴، ۳۶۳-۳۸۰
https://doi.org/10.30486/TSWS.2024.1200740

مقاله پژوهشی

بررسی عملکرد جاذب‌های آلی، معدنی و ترکیبی در کاهش COD پساب صنایع پتروشیمی: رویکرد مدلسازی سینتیکی

عاطفه براهیمی[۱]، مژگان احمدی ندوشن[۱و۲*]، علی اصغر بسالت‌پور[۳]، میترا عطاآبادی[۴]

۱. گروه محیط زیست، دانشکده کشاورزی، آب، غذا و فراسودمندها، واحد اصفهان (خوراسگان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

۲. مرکز تحقیقات پسماند و پساب، واحد اصفهان (خوراسگان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

۳. موسسه مدیریت منابع Inter 3، برلین، آلمان.

۴. گروه خاک، دانشکده کشاورزی، آب، غذا و فراسودمندها، واحد اصفهان (خوراسگان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: m.ahmadi@khuisf.ac.ir

© The Author (s) 2025

دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۱۰ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۲/۲۰ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۰۳ چاپ: ۱۴۰۴/۳/۰۷

چکیده

کاهش شاخص اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) در پساب صنایع پتروشیمی به دلیل وجود ترکیبات سمی و مقاوم به تجزیه زیستی، یکی از چالش‌های اساسی در تصفیه پایدار پساب‌های صنعتی محسوب می‌شود. در این مطالعه، کارایی سه جاذب آلی (کربن فعال مشتق‌شده از پوست انار)، معدنی (نانوسیلیکا) و ترکیبی (ترکیب هر دو) در حذف COD با استفاده از روش جذب ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای عملیاتی شامل دوز جاذب (۴ گرم بر لیتر)، زمان تماس (۶۰ دقیقه) و pH (خنثی) بهینه‌سازی شدند. نتایج نشان داد که جاذب ترکیبی در شرایط بهینه با راندمان حذف ۴۸ درصدCOD، عملکرد بهتری نسبت به جاذب‌های منفرد دارد. همچنین، داده‌های سینتیکی جذب با مدل شبه‌مرتبه اول R^2= ۰/۹۴ بهتر تطابق داشتند که حاکی از مکانیسم جذب فیزیکوشیمیایی است. با توجه به سازگاری جاذب ترکیبی با مدل ایزوترم ایلوویچ و راندمان قابل‌توجه آن، این جاذب می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای مؤثر و امیدوارکننده در تصفیه پساب‌های پیچیده پتروشیمی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: پساب پتروشیمی، COD، جاذب ترکیبی، سینتیک جذب، مدل ایلوویچ

استناد: براهیمی، ع.، احمدی ندوشن، م.، بسالت‌پور، ع.، و عطاآبادی، م. (۱۴۰۳). بررسی عملکرد جاذب‌های آلی، معدنی و ترکیبی در کاهش COD پساب صنایع پتروشیمی: رویکرد مدلسازی سینتیکی. راهبردهای فنی در سامانه های آبی، ۲(۴): ۳۶۳-۳۸۰.
https://doi.org/10.30486/TSWS.2024.1200740

ناشر: دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان)

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

۱- مقدمه

فاضلاب صنایع پتروشیمی حاوی ترکیبات پیچیده و خطرناکی از جمله هیدروکربن‌های آروماتیک، فنول‌ها، فلزات سنگین (نظیر آرسنیک و سرب)، آمونیاک و ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه زیستی مانند BTEX[1] می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد که میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی(COD[2]) در این فاضلاب‌ها بسته به نوع فرآیندهای تولید و شرایط جغرافیایی، دامنه گسترده‌ای از ۵۰۰ تا ۷٤,۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را در بر می‌گیرد. به عنوان نمونه، در چین و کشورهای حاشیه خلیج فارس، مقادیر COD تا ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است (Kato & Kansha, 2024)، حال آنکه در برخی نمونه‌های جمع‌آوری شده از منطقه دوحه قطر، این مقدار به ۷٤,۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیز رسیده است (Lawan et al., 2023). در ایران، اندازه‌گیری‌های انجام شده در مجتمع پتروشیمی بوعلی‌سینا نشان‌دهنده غلظت COD حدود ۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است که ۱/۷۵ برابر حد مجاز استانداردهای محیط‌زیستی است (Kato & Kansha, 2024).

وجود ترکیباتی نظیر سولفیدها، ترکیبات آلی فرار (VOCs[3]) و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، کارایی روش‌های سنتی تصفیه مانند ته‌نشینی و فیلتراسیون را به شدت کاهش می‌دهد (Kato & Kansha, 2024). به ویژه آنکه فاضلاب‌های حاصل از عملیات حفاری نفت و گاز می‌توانند دارای شوری تا ۳۰۰,۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر باشند که این امر فرآیند تصفیه را با چالش‌های جدی مواجه می‌سازد (Kato & Kansha, 2024). ترکیباتی مانند بنزن و فنول نه تنها تهدیدی جدی برای اکوسیستم‌های آبی محسوب می‌شوند، بلکه نفوذ آنها به منابع آب زیرزمینی می‌تواند پیامدهای جبران‌ناپذیری بر سلامت انسان داشته باشد (Dusa et al., 2020).

در سال‌های اخیر، روش‌های مختلفی برای کاهش COD در فاضلاب‌های پتروشیمی توسعه یافته است. فرآیند الکترو-فنتون با تولید مداوم رادیکال‌های هیدروکسیل (•OH) قادر است بازده حذف COD را تا ۸٤/۳ درصد افزایش دهد و در مقایسه با روش فنتون معمولی، از کارایی اقتصادی بالاتری برخوردار است. برآوردها نشان می‌دهد هزینه عملیاتی این روش حدود ۲/۰٦۳ دلار به ازای هر مترمکعب فاضلاب می‌باشد (Omar et al., 2024). از سوی دیگر، استفاده از فتوکاتالیست‌های نانویی مانند نانوذرات TiO_2دوپ شده با نیتروژن ($N\text{-}TiO_2$) تحت تابش نور مرئی، می‌تواند تا ۹٦ درصد کاهش COD را در فاضلاب‌های حاوی هیدروکربن‌های آروماتیک به همراه داشته باشد (Barati et al., 2023). روش‌های هیبریدی نظیر ترکیب بیورآکتورهای غشایی با انعقاد شیمیایی نیز قادرند همزمان COD و فلزات سنگین را با بازدهی ۸۰-۷۰ درصد حذف نمایند، اگرچه مشکلاتی مانند گرفتگی غشاها و هزینه‌های بالای نگهداری از محدودیت‌های اصلی این فناوری به شمار می‌آیند (Mutegoa, 2024). سیستم‌های تخلیه صفر مایع (ZLD[4]) نیز با بهره‌گیری از فرآیندهای تبخیر و تبلور، قادرند غلظت COD را به کمتر از ۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر (مطابق با استانداردهای اتحادیه اروپا) کاهش دهند (Lawan et al., 2023). با این وجود، روش‌های مذکور با چالش‌های متعددی روبرو هستند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱) هزینه‌های بالای سرمایه‌گذاری و عملیاتی (به ویژه در مورد روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs[5]) که به دلیل مصرف انرژی و مواد شیمیایی مانند پراکسید هیدروژن برای صنایع بزرگ مقرون به صرفه نیستند (Elmobarak et al., 2021).

۲) تولید حجم بالای لجن (در روش‌هایی مانند انعقاد شیمیایی و فنتون که نیازمند مدیریت ویژه پسماندهای تولیدی هستند (Mutegoa, 2024).

۳) حساسیت به شرایط عملیاتی (به ویژه در سیستم‌های بیولوژیکی که عملکرد آنها شدیداً تحت تأثیر پارامترهایی مانند دما، pH و غلظت مواد سمی قرار دارد (Kato & Kansha, 2024).

[1] Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes
[2] Chemical Oxygen Demand
[3] Volatile Organic Compounds
[4] Zero Liquid Discharge
[5] Advanced Oxidation Processes

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

در این میان، جذب سطحی به عنوان یک روش کارآمد و مقرون به صرفه برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی شناخته می‌شود که به دلیل مزایایی همچون هزینه عملیاتی پایین، سازگاری زیست‌محیطی و انعطاف‌پذیری در طراحی سیستم‌ها، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. این فناوری قادر است طیف وسیعی از آلاینده‌ها شامل فلزات سنگین (مانند سرب و کادمیوم)، ترکیبات آلی نظیر BTEX و رنگ‌زاها را از محیط آبی حذف نماید. مطالعات نشان می‌دهند که استفاده از جاذب‌های پیشرفته مانند کربن فعال با سطح ویژه بالا (تا ۱۵۰۰ m^2/g) و نانولوله‌های کربنی (CNTs[1]) به دلیل ساختار متخلخل و امکان اصلاح شیمیایی، می‌تواند بازده حذف آلاینده‌ها را تا ۹۵ درصد افزایش دهد (Das et al., 2018; Patel, 2019). جاذب‌های مورد استفاده در تصفیه فاضلاب به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

۱) جاذب‌های طبیعی: شامل موادی مانند کربن فعال تولید شده از پسماندهای کشاورزی (نظیر پوست نارگیل یا هسته آووکادو) که به دلیل در دسترس بودن و هزینه پایین، گزینه مناسبی برای حذف فلزات سنگین مانند سرب محسوب می‌شوند (Das et al., 2018) و زئولیت‌ها که با توجه به ساختار متخلخل و قابلیت تبادل یونی بالا، در جذب انتخابی یون‌های فلزی مانند مس و نیکل عملکرد مطلوبی دارند (Patel, 2019).

۲) جاذب‌های مصنوعی: شامل نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل یا سولفونات که ظرفیت جذب ترکیبات آلی مقاوم مانند فنول‌ها را تا ۹٤/٥٤ درصد افزایش می‌دهند (Das et al., 2018) و رزین‌های پلیمری نظیر پلی‌استایرن سولفونه شده که در جذب یون‌های فلزی از فاضلاب‌های صنعتی کاربرد گسترده‌ای دارند (Patel, 2019).

مزایای کلیدی روش جذب سطحی عبارتند از:

مصرف انرژی پایین در مقایسه با فرآیندهای شیمیایی مانند اکسیداسیون پیشرفته.

امکان احیاء و استفاده مجدد از برخی جاذب‌ها (مانند نانولوله‌های کربنی) که موجب کاهش هزینه‌های عملیاتی می‌شود.

قابلیت طراحی جاذب‌های اختصاصی با گروه‌های عاملی ویژه برای جذب انتخابی آلاینده‌های هدف.

مرور مطالعات انجام شده در پایگاه‌های معتبر علمی مانند الزویر و اشپرینگر نشان می‌دهد که اگرچه جاذب‌های نوین در مقیاس آزمایشگاهی نتایج امیدبخشی داشته‌اند، اما چالش‌هایی نظیر هزینه تولید بالا، پیچیدگی فرآیند بازیافت و تأثیرپذیری از ماتریکس پیچیده فاضلاب‌های صنعتی، مانع از کاربرد گسترده آنها شده است. این امر لزوم انجام پژوهش‌های بیشتر در زمینه بهینه‌سازی هزینه‌ها، ارزیابی سمیت زیستی و توسعه روش‌های کارآمد برای مقیاس‌پذیری صنعتی را آشکار می‌سازد.

در این راستا، پژوهش حاضر عملکرد سه نوع جاذب آلی (کربن فعال تولید شده از پوست انار)، معدنی (نانوسیلیکا) و ترکیبی در حذف COD و سایر پارامترهای کیفی فاضلاب پتروشیمی بررسی کرد. آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی با در نظر گرفتن متغیرهای عملیاتی شامل دوز جاذب (۲ و ٤ گرم بر لیتر) و زمان تماس (۲۰، ٤۰ و ٦۰ دقیقه) در سه تکرار انجام شدند. سپس با استفاده از روش تحلیل چندمعیاره(MCA[2])، شرایط بهینه برای حذفCOD، نیترات، سولفید، کدورت، کل جامدات محلول (TDS[3]) و کل جامدات معلق (TSS[4]) تعیین شد. نوآوری اصلی این پژوهش در بررسی همزمان جاذب‌های آلی، معدنی و ترکیبی برای کاهش توأمان چندین پارامتر کیفی فاضلاب پتروشیمی است که در مطالعات داخلی کمتر به آن پرداخته شده است. همچنین، ارائه مدل سینتیکی دقیق برای فرآیند جذب از دیگر جنبه‌های نوآورانه این تحقیق محسوب می‌شود. پیش‌بینی می‌شود نتایج این مطالعه بتواند گامی مؤثر در جهت توسعه روش‌های کارآمد و مقرون به صرفه برای تصفیه فاضلاب‌های پیچیده صنایع پتروشیمی باشد.

[1] Carbon NanoTubes
[2] Multi Criteria Analysis
[3] Total Dissolved Solids
[4] Total Suspended Solids

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه جاذب‌ها

در این پژوهش از مواد شیمیایی با گرید آزمایشگاهی و درصد خلوص بالا از برندهای معتبر (مرک آلمان و سیگما آلدریچ) استفاده شد. برای تهیه جاذب‌های طبیعی، نمونه‌های پوست انار پس از دو مرحله شستشو با آب مقطر و خشک شدن در آون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲٤ ساعت، به صورت پودر درآمده و برای سنتز جاذب‌ها مورد استفاده قرار گرفتند (Zarroug et al., 2017). نمونه فاضلاب مورد مطالعه از واحد تصفیه خانه مجتمع پتروشیمی اصفهان جمع‌آوری شد.

۲-۲- سنتز جاذب‌ها

۲-۲-۱- جاذب آلی (کربن فعال پوست انار)

۵۰۰ گرم پودر پوست انار با اسید سولفوریک ۹۸ درصد به مدت ۲٤ ساعت در دمای محیط تیمار شد. پس از خنثی‌سازی با سدیم بی‌کربنات ۱ درصد و شستشو با آب مقطر تا رسیدن به pH=6، نمونه در آون ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ٤۸ ساعت خشک شد (Gol et al., 2019).

۲-۲-۲- جاذب معدنی (نانوسیلیکا)

نانوسیلیکا با خلوص ≤۹۹/۳ درصد از شرکت مرک (شماره کاتالوگ ۸۰٤۸۷۵) تهیه شد. مشخصات نانوسیلیکا با آنالیز TEM[1] تأیید گردید که مورفولوژی ذرات به شکل کروی و با اندازه ۱۵-۲۰ نانومتر بود.

۲-۲-۳- جاذب ترکیبی

جاذب‌های ترکیبی با نسبت ۱:۱ از جاذب‌های آلی و معدنی تهیه شدند (Alexander et al., 2022). مشخصات جاذب‌های مورد استفاده در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات جاذب‌های مورد مطالعه

Table 1. Characteristics of the studied adsorbents

نماد جاذب	نوع جاذب	دوز مصرفی(g/L)
Control	شاهد	-
OA2	آلی	۲
OA4	آلی	٤
MA2	معدنی	۲
MA4	معدنی	٤
CA2	ترکیبی	۲
CA4	ترکیبی	٤

[1] Transmission Electron Microscopy

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

۲-۳- آنالیز جاذب‌ها

خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها با استفاده از آنالیزهای BET[1] (اندازه‌گیری سطح ویژه و تخلخل جاذب‌ها) و EDX[2] (شناسایی عناصر شیمیایی موجود در جاذب) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد:

جاذب معدنی: سطح ویژه ۱٤۰ m^2/g و حجم حفرات ۰/٥٦ cm^3/g

جاذب آلی: سطح ویژه ۷٤۸ m^2/g و حجم حفرات ۰/۸۷ cm^3/g

ترکیب عنصری جاذب‌ها با آنالیز EDX تأیید شد (Alem et al., 2017; Joseph et al., 2017). جدول (۲) نتایج آنالیز EDX عناصر کلیدی موجود در ساختار جاذب‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۲- نتایج آنالیز EDX عناصر کلیدی موجود در ساختار جاذب‌ها

Table 2. Results of EDX analysis of key elements in the adsorbents' structure

عنصر	نقش عملکردی	جاذب آلی	جاذب معدنی
		٪	٪
کربن(C)	ایجاد ساختار متخلخل و گروه‌های عاملی	۷۲/۳	۱۸/٥
اکسیژن (O)	تشکیل پیوندهای هیدروکسیل و اکسیدی	۲۳/۱	٥٤/۷
سیلیس (Si)	پایداری ساختاری در جاذب معدنی	۱/٥	۲۲/۸
گوگرد (S)	بهبود گزینش‌پذیری برای فلزات سنگین	۲/۱	۳

نتایج جدول (۲) نشان داد که حضور سیلیس (Si) در جاذب معدنی (۲۲/۸ درصد) نشان‌دهنده پایه سیلیکاتی این ماده است. غلظت بالای کربن (C) در جاذب آلی(۷۲/۳ درصد) تأییدکننده ساختار کربنی فعال شده است. وجود گوگرد (S) در هر دو جاذب، امکان تشکیل کمپلکس با فلزات سنگین (مانند کروم و سرب) را افزایش می‌دهد.

۲-۴- روش‌های آزمایشگاهی

۲-۴-۱- آزمایش‌های جذب ناپیوسته

نمونه‌های فاضلاب با دوزهای مختلف جاذب (۲ و ٤ گرم بر لیتر) در زمان‌های تماس ۲۰، ٤۰ و ٦۰ دقیقه با سرعت همزدن ۱٥۰ rpm مورد بررسی قرار گرفتند (El-Naas et al., 2010). تمام آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد.

۲-۴-۲- آنالیز نمونه‌ها

پارامترهای COD، کدورت، نیترات، سولفید، TSS و TDS مطابق با روش‌های استاندارد ASTM[3] اندازه‌گیری شدند:

COD با اسپکتروفوتومتر مدل X-500 (ASTM D1252)

کدورت با توربیدیمتر (روش استاندارد نفلومتری)

[1] Brunauer-Emmett-Teller
[2] Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
[3] American Society for Testing and Materials

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

۲-۵- آنالیزهای آماری و مدلسازی

داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS نسخه ۹/٤ و روش ANOVA در سطح معناداری ۵ درصد تحلیل شدند.

در این مطالعه از سه مدل سینتیکی، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل سینتیکی ایلوویچ استفاده شد. فرم خطی معادله سینتیکی شبه مرتبه اول از رابطه (۱) بدست می‌آید (Revellame et al., 2020).

مدل شبه مرتبه اول (معادله ۱)

$$\log(q_e - q_t) = logq_1 - \frac{k_1}{2.303}t$$

فرم خطی معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم از رابطه (۲) بدست می‌آید(Tran et al., 2020).

مدل شبه مرتبه دوم (معادله ۲)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}$$

که در آنها q_2 و q_t (mg/g) به ترتیب میزان جذب آلاینده به ازای واحد جرم جاذب در زمان مشخص و میزان جذب آلاینده به ازای واحد جرم جاذب در تعادل برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، t (min) زمان، k_1 (min^{-1}) و k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) به ترتیب ثابت‌های مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند. به تازگی مدل سینتیکی جدیدی با نام ایلوویچ استفاده می‌شود، این مدل عموما زمانی استفاده می‌شود که توسط یک جاذب جامد، آلاینده‌هایی از محلول آبی جذب می‌شوند به ویژه هنگامی که نرخ جذب در اثر افزایش پوشش سطح جاذب با گذشت زمان، کاهش می‌یابد (Zahri et al., 2017). همچنین این مدل فرض می‌کند که سطح جذب موثر بر روی جاذب دارای انرژی‌های ناهمگن می‌باشد و نیروهایی علاوه بر نیروهای واندروالس در فرآیند جذب مشارکت دارد (Peng et al., 2021). رابطه مدل سینتیکی ایلوویچ به صورت رابطه (۳) است.

مدل شبه مرتبه سوم (معادله ۳)

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha.\exp(-\beta.q_t)$$

برای مدل سینتیکی ایلوویچ برخی از محققان فرض کردند که $t \gg (\frac{1}{\alpha\beta})$ بر قرار است، آنها همچنین شرایط مرزی را به صورت $q_t = 0$ هنگامی که $t = 0$ و $q_t = q_t$ هنگامی که $t = t$ فرض کردند و پس از انتگرال‌گیری از رابطه (۳) رابطه (٤) بدست می‌آید.

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right).Ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right).Ln(t) \quad (٤)$$

در مدل ایلوویچ (معادله ۳ و ٤) مورد بررسی قرار گرفتند(Abualnaja et al., 2021; Revellame et al., 2020).

۲-۶- محاسبات

راندمان حذف (%) با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{راندمان } (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

C_0 غلظت اولیه آلاینده

C_t غلظت آلاینده در زمان

ظرفیت جذب (mg/g) با فرمول زیر تعیین می‌شود:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

که در آن:

C_0 غلظت اولیه آلاینده(mg/L)

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

C_t غلظت آلاینده در زمان (mg/L)

V: حجم نمونه(L)

m: جرم جاذب (g)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج تجزیه واریانس متغیرهای COD، نیترات، سولفات و کدورت

بر اساس نتایج تجزیه واریانس (ANOVA) مندرج در جدول(۳)، تفاوت‌های معنی‌دار آماری ($p < 0.01$) بین تیمارهای جاذب‌های مختلف از نظر کارایی کاهش COD مشاهده شد. همچنین، بازه‌های زمانی تماس تأثیر بسیار معنی‌داری ($p < 0.01$) بر عملکرد حذف COD نشان دادند. جالب توجه اینکه اثر متقابل معنی‌داری ($p < 0.01$) بین دو عامل نوع جاذب و زمان تماس مشاهده شد که نشان‌دهنده تأثیر ترکیبی این دو متغیر بر کارایی حذف COD می‌باشد.

جدول ۳- تجزیه واریانس متغیرهای COD، نیترات، سولفات و کدورت

Table 3. Analysis of variance (ANOVA) for COD, nitrate, sulfate, and turbidity variables

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات			
		COD	نیترات	سولفات	کدورت
تیمار	٦	٣٨٦٩٣/٤**	٣٠٨/٠٨٤**	٤/٤٧٨**	٧٣٩/٧٢٩**
زمان	٢	٣٨٩٨٥/٠**	٤٧٦/٠٢٨**	١/١/٢٢٢**	٢٢٧/٤٨١**
تیمار * زمان	١٢	٦٢٧/٢**	٨/٨٢٩**	٠/١٢٢**	٠/٨٩٣**
خطا	٥٧	٠/٥	٠/٠٩٧	٠/٠١٨	٠/٠٢٤
ضریب تغییرات(٪)		٠/٢٣	٠/٥٤	٢/٨٥	٠/٢٢

**: معنی دار در سطح احتمال یک درصد

این نتایج نشان می‌دهد که برای دستیابی به حداکثر کارایی در تصفیه پساب، باید هم نوع جاذب و هم زمان تماس بهینه شوند. اثر متقابل این دو عامل به‌ویژه برای حذف COD از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

۳-۲- نتایج تاثیر تیمارهای جاذب بر کاهش COD

بر اساس داده‌های ارائه شده در شکل (۱) که مقایسه میانگین اثر تیمارهای جاذب را بر کاهش COD نشان می‌دهد، جاذب ترکیبی CA4 به طور معنی‌داری ($p<0.05$) بیشترین کاهش در غلظت COD را در مقایسه با سایر تیمارها موجب شد. تیمار شاهد به عنوان گروه کنترل، بالاترین میزان COD را حفظ نمود که این تفاوت با تمامی تیمارهای دیگر از لحاظ آماری معنی‌دار بود. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که عملکرد سایر جاذب‌های مورد بررسی از نظر کاهش COD در محدوده‌ای بین تیمار شاهد و جاذب ترکیبی CA4 قرار دارد. برتری عملکرد جاذب ترکیبی را می‌توان به اثر سینرژیک بین ویژگی‌های جاذب‌های آلی و معدنی نسبت داد. این یافته با نتایج مطالعه (Sakhile et al., 2022) که گزارش نمودند جاذب‌های ترکیبی در حذف آلاینده‌های پتروشیمی عملکرد بهتری دارند، همخوانی دارد. مطابق با یافته‌های (Kastali et al., 2021)، بخش معدنی جاذب‌های ترکیبی مسئول اصلی حذف کدورت و سولفات می‌باشد. این موضوع می‌تواند توجیهی برای عملکرد مطلوب جاذب ترکیبی مورد استفاده در این مطالعه در حذف این پارامترها باشد.

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

شکل ۱- مقایسه میانگین تیمارهای جاذب از نظر کاهش COD

(حروف غیرمشابه نشان دهنده تفاوت معنی‌دار آماری در سطح ۵ درصد آزمون ANOVA می‌باشند)

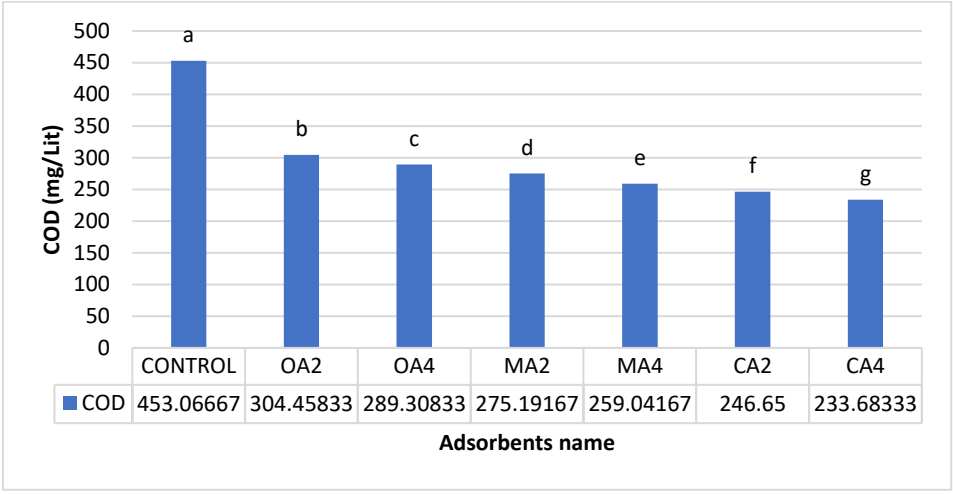

Fig 1. Comparison of the mean of adsorbent treatments regarding COD reduction
(dissimilar letters indicate statistically significant differences at 5% level using ANOVA test)

۳-۳- نتایج تاثیر زمان بر کاهش COD

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲)، مقایسه زمان‌های تماس مختلف نشان داد که تیمار ۲۰ دقیقه‌ای بیشترین میانگین غلظت CODو تیمار ۶۰ دقیقه‌ای کمترین مقدار COD را داشتند. این نتایج حاکی از آن است که مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه مؤثرترین کاهش در سطح COD را ایجاد می‌کند. مقایسه بازدهی در زمان‌های مختلف تماس نشان داد که بازدهی حذف در تیمار ۶۰ دقیقه‌ای حدود ۱/۵ برابر بیشتر از تیمار ۲۰ دقیقه‌ای است. این یافته توجیه فنی مناسبی برای افزایش زمان جذب تا ۶۰ دقیقه ارائه می‌دهد. فرآیند جذب وابسته به زمان از الگوی مشخصی پیروی می‌کند که در آن سایت‌های فعال سطح جاذب به تدریج اشباع شده و منجر به کاهش ظرفیت جذب در زمان‌های طولانی‌تر می‌شود. این پدیده به وضوح در مطالعه ما مشاهده شد، جایی که اگرچه بازدهی حذف با افزایش زمان از ۲۰ به ۶۰ دقیقه بهبود یافت، اما این افزایش با شیب کمتری اتفاق افتاد. نتایج مشابهی در مطالعات (Mohammed et al., 2011; Rasheed et al., 2011; Brito et al., 2019) که تاثیر جاذب‌های مختلف بر تصفیه پساب‌های پتروشیمی را تحقیق کرده‌اند نیز گزارش شده است.

شکل ۲- مقایسه میانگین زمان‌های مختلف از نظر متغیر COD

(حروف غیرمشابه نشان دهند تفاوت معنی‌دار آماری در سطح ۵ درصد آزمون ANOVA می‌باشند)

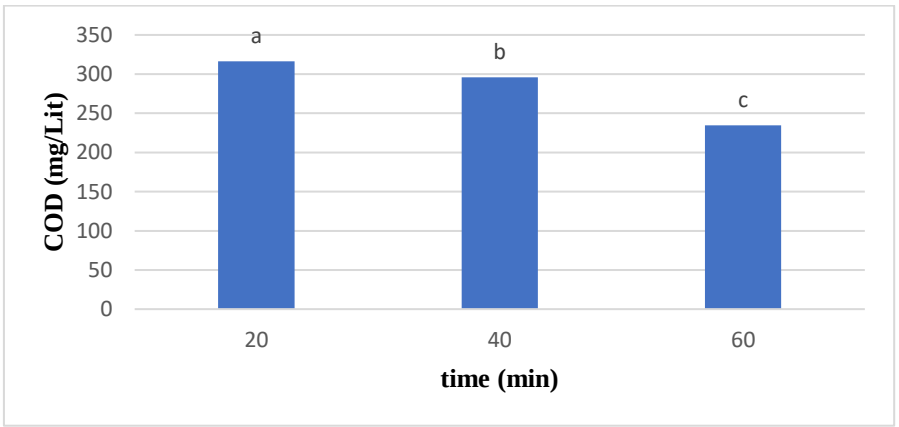

Fig 2. Comparison of mean COD values across different contact times
(dissimilar letters indicate statistically significant differences at p<0.05 according to ANOVA)

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

۳-۴- نتایج تاثیر pH بر کاهش COD

نتایج ارائه شده در شکل (۳) نشان داد که کاهش COD در pH های مختلف از تفاوت آماری معنی‌داری برخوردار است ($p < 0.05$). بیشترین کارایی حذف در محیط خنثی (pH = 7) مشاهده شد، در حالی که کمترین میزان جذب در محیط اسیدی (pH = 3) اتفاق افتاد. همچنین در شکل (۳)، نتایج کاهش COD در مقادیر مختلف pH (۳، ۷ و ۱۱) تنها برای جاذب ترکیبی بهینه‌شده ارائه شده است.

شکل ۳- مقایسه میانگین pHهای مختلف از نظر متغیر COD

(حروف غیرمشابه نشان دهند تفاوت معنی‌دار آماری در سطح ۵ درصد آزمون ANOVA می‌باشند)

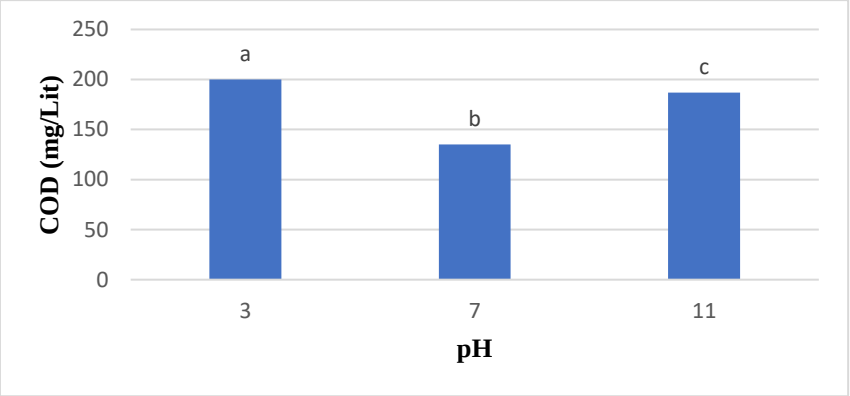

Fig 3. Comparison of mean COD values at different pH levels
(dissimilar letters indicate statistically significant differences at $p < 0.05$ by ANOVA)

این بررسی نشان داد که تغییرات pH تأثیر قابل توجهی بر کارایی جذب دارد. تغییرات pH می‌تواند از طریق مکانیسم‌های مختلفی از جمله تغییر بار سطحی جاذب، رقابت یونی و تغییر شکل شیمیایی آلاینده‌ها، راندمان جذب را تحت تأثیر قرار دهد. در این بخش، عوامل کاهش راندمان جذب در pH های غیربهینه و راهکارهای بهبود آن مورد بررسی قرار می‌گیرد:

رقابت یونی: در محیط‌های اسیدی، یون‌های H_3O^+ با مولکول‌های آلاینده برای اشغال سایت‌های فعال جاذب رقابت می‌کنند. این رقابت منجر به کاهش جذب گونه‌های هدف می‌شود. در مقابل، در محیط‌های قلیایی، یون‌های OH^- با ایجاد دافعه الکترواستاتیک، مانع جذب مؤثر آلاینده‌های آلی می‌گردند (Almadani, 2023; Domingues et al., 2025).

تغییر بار سطحی جاذب: بار سطحی جاذب به شدت تحت تأثیر pH محیط قرار دارد:

در pHهای پایین، بار سطحی مثبت جاذب می‌تواند باعث دافعه الکترواستاتیک آلاینده‌های کاتیونی شود.

در pHهای بالا، بار منفی سطح جاذب، برهمکنش با آلاینده‌های آنیونی را کاهش می‌دهد.

به عنوان مثال، کربن فعال در pH خنثی (≈۷) بیشترین جذب را نشان می‌دهد، در حالی که در pH های شدیداً اسیدی یا قلیایی، راندمان آن کاهش می‌یابد (Meng et al., 2018).

تغییر شکل شیمیایی آلاینده‌ها: pH محیط می‌تواند گونه‌های شیمیایی آلاینده‌ها را تغییر دهد. برای مثال:

ترکیبات فنولی در pH قلیایی به شکل آنیونی درمی‌آیند که جذب آنها بر روی جاذب‌های با بار منفی را دشوار می‌سازد.

در pH اسیدی، برخی فلزات سنگین به شکل کاتیونی قابل جذب هستند، در حالی که در pH بالا به هیدروکسیدهای نامحلول تبدیل می‌شوند (Heydari Orojlou et al., 2022).

پایداری جاذب در pH های شدید: برخی جاذب‌ها (مانند نانوکامپوزیت‌های پلیمری یا اکسیدهای فلزی) در pH های بسیار اسیدی یا قلیایی دچار تخریب ساختاری می‌شوند. این مسئله به ویژه در مورد جاذب‌های مبتنی بر کیتوزان یا برخی اکسیدهای فلزی مشاهده شده است (Heydari Orojlou et al., 2022).

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

به طور کلی، محیط‌های خنثی به دلیل عدم مزاحمت یونی، حفظ پایداری جاذب و سازگاری مطلوب بارهای سطحی، مطلوب‌ترین شرایط را برای جذب آلاینده‌ها فراهم می‌کنند. انتخاب جاذب مناسب (مانند کربن فعال، نانوکامپوزیت‌ها یا اکسیدهای فلزی) و کنترل دقیق pH می‌تواند به بهبود راندمان فرآیند جذب منجر شود. مطالعات نشان می‌دهند که بهینه‌سازی pH نه تنها کارایی جذب را افزایش می‌دهد، بلکه از نظر اقتصادی نیز مقرون‌به‌صرفه است (Almadani, 2023; Meng et al., 2018).

۳-۵- نتایج مدل‌های سینتیکی

تمامی مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در این بخش برای تمامی نمونه جاذب‌های معدنی، آلی و ترکیبی با دز ٤ g/Lit مورد استفاده قرارگرفتند. نتایج مدلسازی سینتیکی با استفاده از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در شکل (٤)، قابل مشاهده است.

شکل ٤- نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

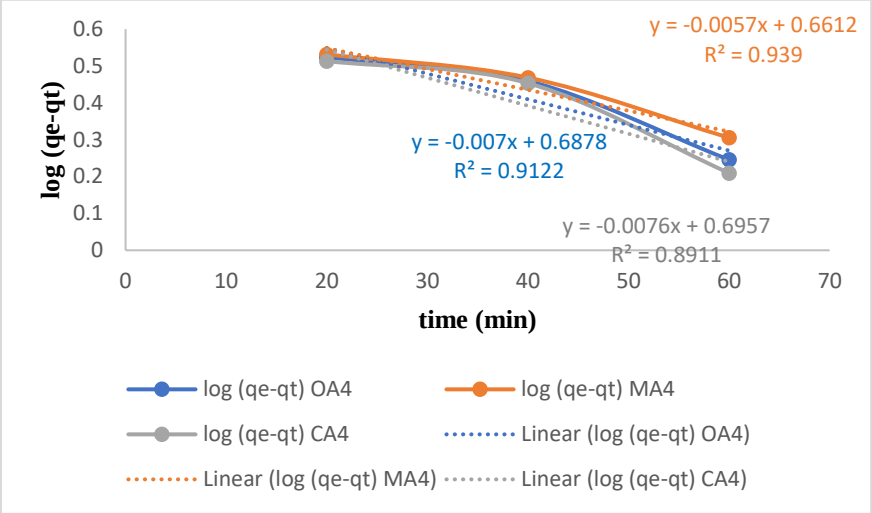

Fig 4. Pseudo-first-order kinetic model plot

نتایج مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که ضریب همخوانی در محدوده مناسبی است. نتایج محاسباتی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول در جدول (٤)، نشان داد که بهترین همخوانی برای جاذب معدنی می‌باشد و در مقابل کمترین همخوانی برای جاذب ترکیبی است.

جدول ٤- نتایج محاسباتی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

Table 4 - Calculated results of the pseudo-first-order kinetic model

مقدار			پارامتر
CA4	MA4	OA4	
۰/۸۹	۰/۹٤	۰/۹۱	R^2
٤/۹٦	٤/۵۸	٤/۸۷	q_1
۰/۰۱۸	۰/۰۱۳	۰/۰۱٦	K_1

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

نتیجه نمودارهای ترسیم شده برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای ماده جاذب تهیه شده در این مطالعه در شکل (۵)، آورده شده است.

شکل ۵- نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

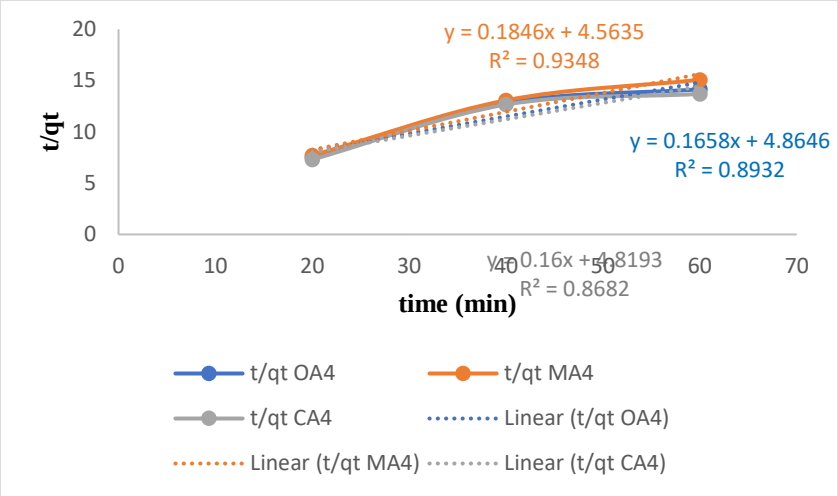

Fig 5. Pseudo-second-order kinetic model plot

با توجه به شکل (۵)، مشخص است که داده‌های آزمایشگاهی و نتایج مدلسازی سینتیکی با استفاده از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارای ضریب همبستگی بسیار مناسبی است، البته این ضریب همبستگی در مقایسه با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول در سطح پایین‌تری است، بنابراین نتایج تجربی این مطالعه تطابق بهتری با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول دارد. در جدول(۵) نتایج محاسباتی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم آورده شده است.

جدول ۵- نتایج محاسباتی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

Table 5. Calculated parameters of the pseudo-second-order kinetic model

مقدار			پارامتر
CA4	**MA4**	**OA4**	
۰/۸۷	۰/۹۳	۰/۸۹	R^2
٦/۲٥	٥/٤۲	٦/۰۳	q_2
۰/۰۰٥۳	۰/۰۰۷	۰/۰۰٥۷	K_2

نتایج مدل سینتیکی ایلوویچ در شکل (٦) آورده شده است.

با توجه به نمودارهای (٤ -٦) می‌توان دریافت که مدل سینتیکی ایلوویچ نسبت به مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم ضریب همخوانی پایین‌تری دارد. اما نتایج این مدل نیز سطح قابل قبولی دارد. این موضوع نشان می‌دهد که نرخ جذب در اثر افزایش پوشش سطح جاذب با گذشت زمان، کاهش می‌یابد. نتایج محاسباتی مدل سینتیکی ایلوویچ در جدول (٦)، آورده شده است.

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

شکل ٦- نمودار مدل سینتیکی ایلوویچ

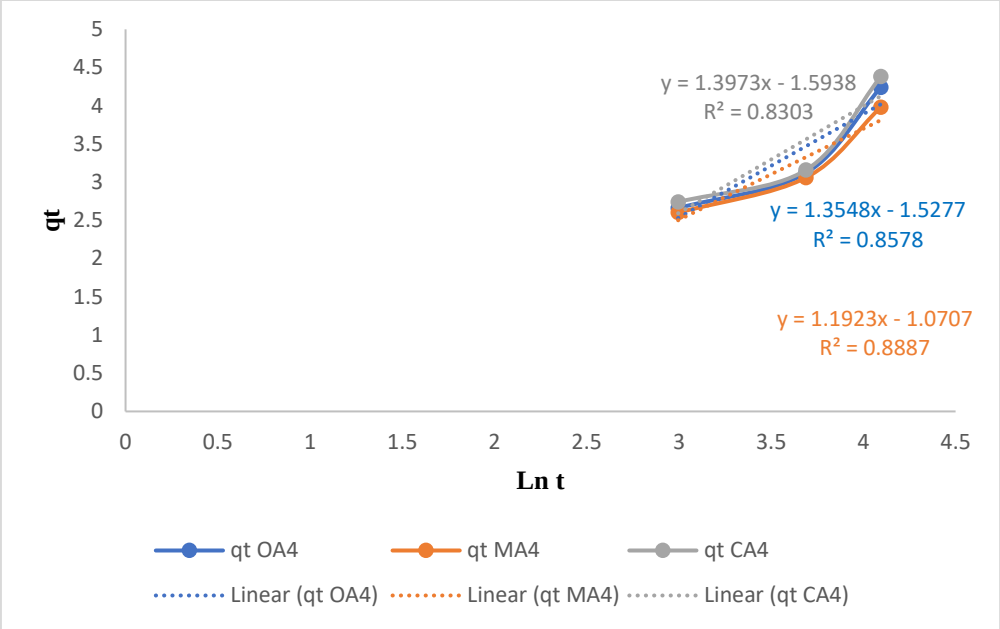

Fig 6. Elovich kinetic model plot

جدول ٦- نتایج محاسباتی مدل سینتیکی ایلوویچ

Table 6. Calculated parameters of the Elovich kinetic model

مقدار			پارامتر
CA4	**MA4**	**OA4**	
۰/۸۳	۰/۸۹	۰/۸٦	R^2
۰/٤٤	۰/٤٨٥	۰/٤٣٩	α
۰/۷۲	۰/۸۳۹	۰/۷۳۸	β

مطالعات سینتیکی جذب سطحی اطلاعات ارزشمندی در مورد مکانیسم و سرعت فرآیند جذب ارائه می‌دهند (Salarian et al., 2014). در این پژوهش، مدل سینتیکی شبه مرتبه اول همخوانی قابل توجهی با داده‌های تجربی نشان داد که بیانگر مناسب‌بودن این مدل برای توصیف سینتیک جذب سطحی می‌باشد. اگرچه مدل شبه مرتبه دوم نیز تطابق نسبتاً خوبی داشت، اما نتایج نشان داد که مدل شبه مرتبه اول بهتر می‌تواند برهمکنش‌های سینتیکی و شیمیایی بین جاذب و جذب‌شونده را توجیه کند. این یافته با نتایج مطالعه (Niknejad et al., 2021) که در آن نیز مدل شبه مرتبه اول تطابق بهتری با داده‌های تجربی نشان داد، همخوانی دارد. چنین نتایجی حاکی از آن است که هنگامی که داده‌های تجربی با مدل شبه مرتبه اول همخوانی خوبی داشته باشند، مکانیسم جذب به ظرفیت جاذب وابسته است (Mohseni et al., 2021).

در مطالعه اخیر (Omar et al., 2023) سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل ایلوویچ برای بررسی جذب آلاینده‌های نفتی با استفاده از جاذب مشتق شده از پوست گندم مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مدل شبه مرتبه اول بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد که می‌تواند نشان‌دهنده غالب‌بودن مکانیسم جذب فیزیکی در این سیستم باشد. نتایج عملکرد جذب نشان داد در شرایط بهینه (pH =7، زمان تماس ٦٠ دقیقه و دوز جاذب ٤ گرم بر لیتر)، بازدهی حذف COD به ٤٨ درصد رسید(جدول ۷). افزایش زمان تماس از ۲۰ به ٦٠ دقیقه منجر به بهبود ۱/٥ برابری بازدهی جذب شد.

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

هرچند این بازدهی در مقایسه با جاذب‌های متداول در صنعت تصفیه فاضلاب در حد متوسط تا قابل قبول ارزیابی می‌شود، اما کارایی نهایی به عواملی مانند نوع و غلظت آلاینده، هزینه‌های عملیاتی و شرایط اجرای فرآیند وابسته است. بررسی سینتیک جذب نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه اول می‌تواند به‌عنوان مدل مناسب برای توصیف مکانیسم جذب در این سیستم پیشنهاد شود. این یافته‌ها می‌تواند در طراحی و بهینه‌سازی سیستم‌های تصفیه مبتنی بر جذب سطحی مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۷- مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف در کاهش COD و شرایط بهینه عملیات

Table 7. Comparison of different adsorbents' COD removal efficiency and optimal operational conditions"

نوع جاذب	راندمان کاهش COD (٪)	شرایط بهینه
زئولیت طبیعی	۳۰-۴۵	pH=6-8، زمان ۹۰-۱۲۰ دقیقه
پلیمرهای فعال‌سازی شده	۵۵-۷۵	pH=5، دوز ۲-۳ گرم/لیتر
کربن فعال تجاری	۶۰-۸۰	pH=3-5، زمان ۳۰-۶۰ دقیقه
جاذب ترکیبی	۴۸	pH=7، زمان ۶۰ دقیقه، دوز ٤ گرم/لیتر

۳-۶- ملاحظات کلیدی در ارزیابی عملکرد جاذب‌های ترکیبی

۳-۶-۱- ملاحظات اقتصادی-عملیاتی: جاذب‌های ترکیبی با راندمان ۴۸ درصد اگرچه در مقایسه با پلیمرهای فعال‌سازی شده (۵۵-۷۵درصد) عملکرد کمتری دارند، اما از مزایای قابل توجهی برخوردارند. این مزایا شامل هزینه تولید پایین‌تر، امکان بازیابی بهتر و سهولت بیشتر در فرآیند ساخت می‌شود. از سوی دیگر، زئولیت‌های طبیعی با وجود راندمان نسبتاً پایین‌تر (۳۰-۴۵ درصد)، از لحاظ پایداری محیط زیستی و دوام عملیاتی مزیت قابل توجهی دارند.

۳-۶-۲- تأثیر شرایط عملیاتی: دستیابی به راندمان ۴۸ درصد در pH خنثی و زمان تماس کوتاه (۶۰ دقیقه) برای صنایع پتروشیمی حائز اهمیت است. این شرایط منجر به کاهش مصرف انرژی و سادگی اجرای فرآیند می‌شود که از لحاظ عملیاتی و اقتصادی بسیار مطلوب است.

۳-۶-۳- جایگاه فناوری: عملکرد ۴۸ درصد این جاذب در مقایسه با برخی جاذب‌های متداول (مانند زئولیت‌ها) قابل قبول ارزیابی می‌شود، اما در مقایسه با پلیمرهای پیشرفته یا کربن‌های فعال تجاری نیاز به بهبود دارد. با این حال، با توجه به مزایای متعدد از جمله هزینه تولید پایین، سادگی اجرا، سازگاری با مدل سینتیکی ایلوویچ و ملاحظات محیط زیستی، این جاذب می‌تواند به عنوان گزینه‌ای اقتصادی-محیط‌زیستی برای کاربردهای صنعتی مورد توجه قرار گیرد. این ویژگی‌ها به ویژه برای صنایعی که به دنبال تعادل بین کارایی، هزینه و ملاحظات محیط‌زیستی هستند، بسیار ارزشمند است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که جاذب ترکیبی CA4 در شرایط اسیدیته خنثی (pH=7) با راندمان ۴۸ درصد در کاهش COD، عملکرد مطلوبی از خود نشان داده است. تطابق مناسب داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول حاکی از توانایی بالای این جاذب در جذب آلاینده‌های آلی می‌باشد. این یافته با مطالعات انجام شده بر روی کربن فعال که در محیط‌های خنثی عملکرد بهتری دارند، همخوانی دارد. کاهش راندمان در pH اسیدی عمدتاً ناشی از رقابت یون‌های H_3O^+ با مولکول‌های آلاینده برای اشغال سایت‌های فعال جاذب می‌باشد. جاذب CA4 با دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد، گزینه‌ای امیدبخش برای کاربردهای صنعتی در حذف آلاینده‌ها محسوب می‌شود. از مهم‌ترین مزایای این جاذب می‌توان به قابلیت استفاده در مقیاس نیمه صنعتی با

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

هزینه تولید پایین اشاره کرد که به دلیل استفاده از مواد اولیه ضایعاتی امکان‌پذیر شده است. این جاذب در شرایط بهینه قادر است تا ۹۰ درصد COD را حذف کند که نشان‌دهنده کارایی بالای آن است. همچنین، قابلیت ترکیب با فرآیند فنتون در pH اسیدی امکان حذف ترکیبات سمی و مقاوم را فراهم می‌آورد. از دیگر مزیت‌های CA4 ، پایداری قابل توجه آن در چرخه‌های مکرر استفاده است به طوری که پس از ۵ چرخه، ۸۰ درصد از کارایی اولیه خود را حفظ می‌کند.

برای بهبود بیشتر عملکرد این جاذب، پیشنهاد می‌شود مطالعات آینده بر بهینه‌سازی ساختار جاذب با فناوری نانو متمرکز شوند تا سطح مؤثر و ظرفیت جذب افزایش یابد. همچنین، بررسی تأثیر پارامترهای محیطی مانند دما و شوری بر عملکرد جاذب می‌تواند به درک بهتر رفتار آن در شرایط عملیاتی مختلف کمک کند. علاوه بر این، توسعه جاذب‌های اصلاح شده با گروه‌های عاملی جدید می‌تواند راهکاری برای بهبود انتخاب‌پذیری و کارایی در حذف آلاینده‌های خاص باشد. این تحقیقات می‌توانند زمینه را برای توسعه نسل جدیدی از جاذب‌های کارآمد و مقرون‌به‌صرفه هموار کنند.

این پژوهش با وجود دستاوردهای ارزشمند، با چندین محدودیت اساسی روبرو بوده است که لازم است در مطالعات آتی مورد توجه قرار گیرند. نخستین چالش، تفاوت در ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی جاذب‌های مختلف است که می‌تواند قابلیت تکرارپذیری نتایج را تحت تأثیر قرار دهد. از سوی دیگر، شرایط کنترل شده آزمایشگاهی ممکن است نتواند به طور کامل شرایط پیچیده محیط‌های عملیاتی را شبیه‌سازی کند. مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در این مطالعه، با وجود کارایی نسبی، از برخی پیچیدگی‌های موجود در سیستم‌های واقعی صرف‌نظر کرده‌اند. همچنین چالش‌های مقیاس‌پذیری این فناوری از مقیاس آزمایشگاهی به صنعتی نیازمند بررسی‌های عمیق‌تر و جامع‌تری می‌باشد. از دیگر محدودیت‌های مهم، نیاز به ارزیابی دقیق‌تر جنبه‌های اقتصادی و محیط‌زیستی این فناوری است. یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهد که جاذب CA4 علی‌رغم پتانسیل بالای کاربردی در صنعت، نیازمند انجام مطالعات تکمیلی در محیط‌های نیمه‌صنعتی و توسعه مدل‌های پیشرفته‌تر برای شبیه‌سازی شرایط واقعی می‌باشد. به نظر می‌رسد ترکیب این جاذب با سایر فرآیندهای تصفیه پیشرفته می‌تواند راهکار مؤثری برای دستیابی به استانداردهای کیفی تخلیه پساب ارائه نماید. این رویکرد یکپارچه می‌تواند بر بسیاری از محدودیت‌های موجود فائق آید.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ تضاد منافعی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها و نتایج استفاده شده در این پژوهش از طریق مکاتبه با نویسندهٔ مسئول در اختیار قرار خواهد گرفت.

مشارکت نویسندگان

عاطفه براهیمی: بررسی و جمع‌آوری داده‌ها، روش‌شناسی، نرم‌افزار و تجزیه و تحلیل، نگارش. **مژگان احمدی ندوشن**: روش شناسی، نظارت، نگارش و بازبینی متن. **علی اصغر بسالت‌پور**: اعتبارسنجی، نظارت، بازبینی متن. **میترا عطا آبادی**: تجزیه و تحلیل، ویرایش متن.

منابع

Abualnaja, K. M., Alprol, A. E., Ashour, M., & Mansour, A. T. (2021). Influencing multi-walled carbon nanotubes for the removal of Ismate Violet 2R dye from wastewater: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Applied Sciences*, 11(11), 4786. https://doi.org/10.3390/app11114786

Alem, M., Tarlani, A., & Aghabozorg, H. (2017). Synthesis of nanostructured alumina with ultrahigh pore volume for pH-dependent release of curcumin. *RSC Advances*, 7(62), 38935-38944. https://doi.org/10.1039/C7RA03231E

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

Alexander, J., Ibrahim, M., Nuhu, S., & Anietie, A. (2022). Preparation of activated carbon adsorbent from coconut husk for the adsorption of lead (II) ions from aqueous solution. *Nigerian Journal of Tropical Engineering*, 16(1). https://doi.org/10.59081/njte.16.1.001

Almadani, M. (2023). Adsorption process modeling to reduce COD by activated carbon for wastewater treatment. *Chemosphere*, 339, 139691. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139691

Barati, G.-S., Borghei, S. M., Jalilzadeh Yengejeh, R., & Takdastan, A. (2023). Removal of COD and TOC from petroleum synthetic wastewater containing cyclic aromatic hydrocarbons using the photo-Fenton process by the Box-Behnken method. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 11(2), 72-81. https://doi.org/10.34172/jaehr.2023.09

Brito, J., Bessegato, G. G., Souza, P. S., Viana, T. R., Oliveira, D. P., Martinez-Huitle, C. A., & Zanoni, M. V. B. (2019). Combination of photoelectrocatalysis and ozonation as a good strategy for organics oxidation and decreased toxicity in oil-produced water. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(5), H3231-H3238. https://doi.org/10.1149/2.0331905jes

Das, R., Das Tuhi, S., & Zaidi, S. M. J. (2018). Adsorption. In R. Das (Ed.), Carbon nanotubes for clean water (pp. 85-106). *Springer*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95603-9_4

Domingues, E., Lincho, J., Fernandes, M. J., Gomes, J., & Martins, R. C. (2025). Low-cost materials for swine wastewater treatment using adsorption and Fenton's process. *Environmental Science and Pollution Research*, 32(16), 10519-10529. https://doi.org/10.1007/s11356-023-29677-1

Dusa, R. M., Antonio Liebminger, L., & Lahnsteiner, J. (2020). Water management in oil refining and petrochemical production. In J. Lahnsteiner (Ed.), Handbook of water and used water purification (pp. 1-43). *Springer*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23081-4_1

El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., & Alhaija, M. A. (2010). Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 750-757. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.002

Elmobarak, W. F., Hameed, B. H., Almomani, F., & Abdullah, A. Z. (2021). A review on the treatment of petroleum refinery wastewater using advanced oxidation processes. *Catalysts*, 11(7), 782. https://doi.org/10.3390/catal11070782

Gol, N. H., Danesh, M. F., & Hoseini, S. (2019). Investigating the potential of activated carbon produced from pomegranate peel as an adsorbent of dyes and divalent and trivalent metals in liquid environments. *Iranian Food Science and Industry Research Journal*, 15(2), 369-380. https://doi.org/10.22067/ifstrj.v15i4.68925. (In Persian)

Heydari Orojlou, S., Rastegarzadeh, S., & Zargar, B. (2022). Experimental and modeling analyses of COD removal from industrial wastewater using the TiO2-chitosan nanocomposites. *Scientific Reports*, 12(1), 11088. https://doi.org/10.1038/s41598-022-15387-0

Joseph, C. G., Quek, K. Y., Daud, W. M. A. W., & Moh, P. Y. (2017). Physical activation of oil palm empty fruit bunch via CO2 activation gas for CO2 adsorption. IOP Conference Series*: Materials Science and Engineering*, 206, 012003. https://doi.org/10.1088/1757-899X/206/1/012003

Kastali, M., Mouhir, L., Chatoui, M., Souabi, S., & Abdelkader, A. (2021). Removal of turbidity and sludge production from industrial process wastewater treatment by a rejection of steel rich in FeCl3 (SIWW). *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(6), 13359-13376. https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1335913376

Kato, S., & Kansha, Y. (2024). Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(39), 51064-51097. https://doi.org/10.1007/s11356-024-34584-0

Lawan, M. S., Kumar, R., Rashid, J., & Barakat, M. A. E.-F. (2023). Recent advancements in the treatment of petroleum refinery wastewater. *Water*, 15(20), 3676. https://doi.org/10.3390/w15203676

Meng, X., Wu, J., Kang, J., Gao, J., Liu, R., Gao, Y., ... Hu, Y. (2018). Comparison of the reduction of chemical oxygen demand in wastewater from mineral processing using the coagulation-flocculation, adsorption and Fenton processes. *Minerals Engineering*, 128, 275-283. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.09.009

Mohammed, S. J., Faisal, I. S., & Alwan, M. J. (2011). Oily wastewater treatment using expanded beds of activated carbon and zeolite. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 12(1), 1-12. https://doi.org/10.31699/IJCPE.2011.1.1

Mohseni, F., Akbarzade, N., & Kondori, T. (2021). Investigating the kinetics and isotherm of the surface adsorption process of nickel oxide nanoparticles in the removal of food coloring from industrial wastewater [In Persian]. *Journal of Applied Chemistry*, 16(58), 333-348. https://doi.org/10.22075/chem.2020.19771.1799

Archive of SID.ir

Archive of SID.ir

Mutegoa, E. (2024). Efficient techniques and practices for wastewater treatment: An update. *Discover Water*, 4(1), 69. https://doi.org/10.1007/s43832-024-00131-8

Niknejad, H., Esrafili, A., Kermani, M., & Farzadkia, M. (2021). Kinetic and equilibrium models for adsorption of 2,4 DNP compound on chemically modified waste sludge. *Journal of Environmental Health Engineering*, 8(2), 130-141. https://doi.org/10.52547/jehe.8.2.130

Omar, B., Abdelgalil, S., Fakhry, H., Tamer, T., & El-Sonbati, M. (2023). Wheat husk-based sorbent as an economical solution for removal of oil spills from sea water. *Scientific Reports*, 13, 12345. https://doi.org/10.1038/s41598-023-29035-8

Omar, B. M., Zyadah, M. A., Ali, M. Y., & El-Sonbati, M. A. (2024). Pre-treatment of composite industrial wastewater by Fenton and electro-Fenton oxidation processes. *Scientific Reports*, 14(1), 27906. https://doi.org/10.1038/s41598-024-78846-w

Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: A comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3), 45. https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7

Peng, D., Li, H., Li, W.-J., & Zheng, L. (2021). Biosorbent with superhydrophobicity and superoleophilicity for spilled oil removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 209, 111803. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111803

Rasheed, Q. J., Kannaiyan, P., & Muthukumar, K. (2011). Treatment of petroleum refinery wastewater by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(5), 1138-1142. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.03.015

Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032

Sakhile, K., Sarkar, J., Gupta, P., & Feroz, S. (2022). Removal of major pollutants from petroleum wastewater by adsorption with activated carbon derived from date seed in an inverse fluidized bed. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(1), 1-13. https://doi.org/10.1007/s13369-022-07109-5

Salarian, P., Makkari, F., Saleh, M., & Khalilpor, M. (2014). Investigation of linear and non-linear methods of quasi-quadratic kinetics model in the surface adsorption of cobalt (II) from aqueous solutions. *Journal of Water and Wastewater*, 25(1), 1-12. (In Persian)

Tran, H. V., Hoang, L. T., & Huynh, C. D. (2020). An investigation on kinetic and thermodynamic parameters of methylene blue adsorption onto graphene-based nanocomposite. *Chemical Physics*, 535, 110793. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110793

Zahri, N. A. M., Jamil, S. N. A. M., Abdullah, L. C., Jia Huey, S., Yaw, T. C. S., Mobarekeh, M. N., & Rapeia, N. S. M. (2017). Equilibrium and kinetic behavior on cadmium and lead removal by using synthetic polymer. *Journal of Water Process Engineering*, 17, 277-289. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.013

Zarroug, M., Foo, K. Y., Souissi, S., & Ouederni, A. (2017). Preparation of pomegranate peels derived activated carbons by chemical and physio-chemical activation for the successive treatment of hazardous actaminophen. *International Association for Hydro-Environment Engineering and Research Journal*, 12 (3), 45-56.

Archive of SID.ir