

بررسی جذب فلزات سنگین توسط خاک اره*

* دکتر غلامرضا نبی

** مهندس حسین فاضلی پیشه

کلمات کلیدی:

راکتور ناپیوسته، فلزات سنگین، خاک اره، جذب سطحی، آبکاری، کربن فعال

چکیده:

در این مطالعه جذب یونهای فلزات (Zn(II) و Cd(II)، Cr(III)، Ni(II)، Pb(II) توسط خاک اره در راکتور ناپیوسته بررسی شد. در این روش جذب سریعاً صورت گرفت و در طی مدت نیم ساعت نیز تعادل برقرار گردید. عواملی مثل نوع فلز مورد نظر، غلظت اولیه آنها و pH محلول در میزان جذب مؤثر بودند و در pH پایین تر از ۳ میزان جذب کم بود. با افزایش غلظت اولیه، میزان جذب نیز افزایش یافت و پدیده جذب با ایزوترم جذب سطحی فرنرندلیچ بیان گردید که این مدل به خوبی با داده‌های آزمایش مطابقت داشت. جهت انجام آزمایش بر روی خاک اره پیش تصفیه‌هایی انجام گردید. که بهترین آن توسط Na OH انجام شد و موجب افزایش جذب گردید که در مقایسه با کربن فعال قابل ملاحظه بود. در پایان نیز جهت کاربردی‌تر کردن این روش، آزمایش ستون با پساب ساختگی و آب شستشوی مراحل آب نیکل کاری انجام شد.

* - استاد یار دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران.

** - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران - دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران.

۱ - این طرح از محل اعتبارات معاونت پژوهشی دانشگاه تهران در سال ۱۳۷۷ مطالعه شده است.

مقدمه:

توسط الکهای ۴۰ و ۳۰ مش (۰/۵nm) انجام شد. سپس در دمای ۵۰°C رطوبت گیری شد.

جهت تهیه پساب ساختگی محلول ذخیره نترات با غلظت ۵۰۰ ppm از نمک های سولفات و نترات قابل حل در آب استفاده شد این نمک ها عبارتند از:

$\text{pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

که از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

در انجام آزمایش به صورت راکتور ناپیوسته ابتدا پساب لازم از آب مقطر و محلول ذخیره فلز مورد نظر در غلظت ۱۰ ppm ساخته شد (معمولاً فرآیندهای تبادل یونی و جذب برای پسابهای رقیق بکار می روند) و سپس pH آن در محدوده مورد نظر توسط سود و اسید کلریدریک یک نرمال تنظیم شد. مخلوط ۰/۵ گرم خاک اره و ۱۰۰ میلی لیتر از پساب ساختگی را در بشر ۲۵۰ cc ریخته و در مدت معینی بوسیله همزن مغناطیسی با اختلاط ۱۰۰ rpm مخلوط گردیدند. با استفاده از کاغذ واتمن ۴۱ در ظروف نمونه برداری پلی اتیلنی صاف و pH آن اندازه گیری شد. جهت کاهش pH ۰/۱ میلی لیتر اسید نیتریک ۵۰٪ اضافه شد و غلظت باقی مانده فلز توسط دستگاه جذب اتمی مدل Unicam-919 اندازه گیری شد و مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جاذب محاسبه گردید.

از آنجائیکه ظروف شیشه ای فلزات را جذب می نمایند (۷)، لذا در تعیین مقدار آن و یا مقدار فلز جذب شده توسط کاغذ صافی و یا فلز موجود در رسوب، شاهدهی برای هر مرحله از آزمایش در نظر گرفته شد، بطوری که تمام مراحل آزمایش بدون اضافه کردن جاذب انجام شود. جهت اطمینان از تمیزی ظروف نیز ضمن شستشو و قرار دادن آنها در محلول اسید کلریدریک به مدت ۲۴ ساعت، سه بار نیز با آب مقطر آبکشی گردیدند. آزمایشها سه تا پنج بار تکرار شده و آنالیز در دمای اطاق انجام شده است.

خاک اره با سود و اسید کلریدریک یک نرمال پیش تصفیه شد. ۴۰ گرم خاک اره دانه بندی شده را دز ۲۵۰ میلی لیتر سود یا اسید کلریدریک یک نرمال ریخته و مخلوط گردید و بعد از مدت یک ساعت با آب شیر آزمایشگاه شسته و با آب مقطر آب کشی شد و در دمای ۵۰°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک گردید.

فلزات سنگین از اجزاء تشکیل دهنده پوسته زمین هستند امروزه به دلیل استفاده وسیع در بسیاری از صنایع، جزء جدی ترین آلاینده های پساب خروجی به شمار می روند زیرا برای اکثر سیستمهای زنده سمی و در زنجیره غذایی، تغلیظ شده و مخاطرات بهداشتی را برای انسان مطرح می نمایند. مهمترین جنبه ای که فلزات سنگین را از سایر مواد زائد خطرناک متمایز می سازد عدم تجزیه پذیری آنها است. بنابراین برای جلوگیری از زیانهای زیست محیطی، لازم است از تخلیه در آبهای پذیرنده جلوگیری شود (۸ و ۳).

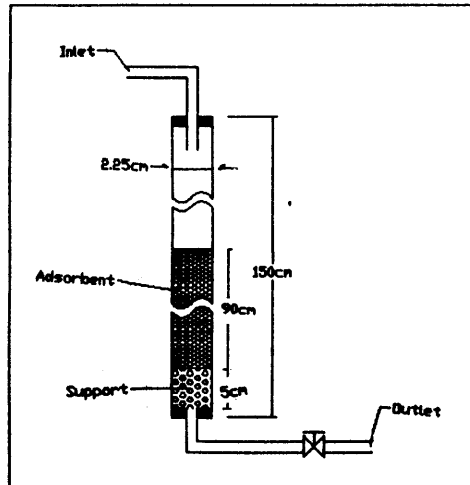
فرآیندهای معمول حذف فلزات سنگین نظیر ته نشینی شیمیایی، تبادل یونی، الکترولیز، فرآیندهای غشایی، فرآیند تبخیر و جذب سطحی توسط کربن فعال، یا کارآبی لازم را ندارند (بطوریکه جوابگوی قوانین سخت زیست محیطی وضع شده نیستند). یا هزینه آنها بالا است (بخصوص وقتی برای محلولهای رقیق بکار می روند) این دو عامل موجب شده است تا در دهه اخیر تحقیقات وسیعی جهت توسعه و اصلاح روشهای موجود یا روشی که مشکلات فوق را حل نماید صورت گیرد (۵ و ۶).

از چند دهه پیش جذب فلزات سنگین توسط توده های زیستی شناخته شده است. اما در سالهای اخیر مطالعات زیادی روی آن صورت گرفته است. توده زیستی شامل باکتریها، قارچها، جلبکها، مخمرها و محصولات جانبی صنایع و کشاورزی است. اگر چه از جنبه کاربردی بیشتر مطالعات روی توده زیستی میکروارگانیسمها انجام می گیرد، اما محصولات جانبی صنایع و کشاورزی بطور فراوان و ارزان قابل دسترس است و می توانند فلزات سنگین را جذب نمایند (۸ و ۷ و ۵).

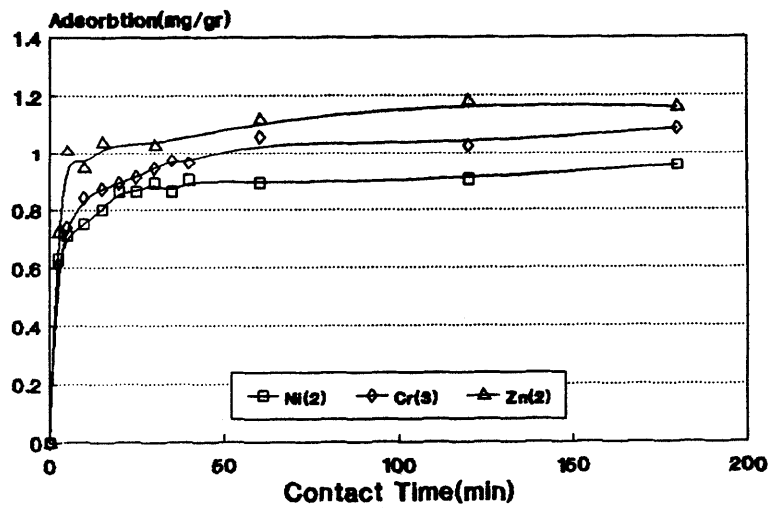
خاک اره از ضایعات صنایع چوب است که می توان با انجام مراحل مختلف و کم هزینه آنرا به کربن فعال تبدیل کرد. در این تحقیق هدف، بررسی جذب فلزات توسط خاک اره به عنوان جاذبی ارزان و فراوان است.

مواد و روشها:

خاک اره از کارگاه چوب بری تهیه گردید. عمل دانه بندی



شکل شماره ۱ - نمای کلی ستون مورد آزمایش



شکل شماره ۲ - اثر زمان تماس روی جذب فلزات از محلول هر فلز (غلظت اولیه ۱۰ ppm، pH اولیه به ترتیب ۵/۸، ۳/۶ و ۴/۵)

افزایش جذب کمتر است. همچنین pH نهایی (pH محلول بعد از انجام عمل جذب) روندی مطابق افزایش جذب با افزایش pH داشت افزایش pH اولیه از $pH=6/5$ به بعد موجب افزایش pH نهایی نشد. عامل دیگری که روی جذب فلزات توسط توده‌های زیستی مؤثر است، غلظت اولیه یون فلزی است که تاثیر این عامل در اکثر مطالعات انجام شده به اثبات رسیده است. در این تحقیق اثر غلظت روی جذب نیکل و جذب مخلوطی از فلزات توسط خاک بررسی شد که نتایج آن در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است، که افزایش غلظت اولیه موجب افزایش جذب می‌شود. میزان جذب بستگی به نوع فلز داشت، بطوریکه میزان جذب توسط خاک اره از محلول هر فلز در pH بین ۴-۵ و مدت زمان ۳۰ دقیقه به ترتیب عبارتند از:

$Cd(II) > Pb(II) > Zn(II) > Cr(III) > Ni(II) > Cr(VI)$
 بطوریکه مقدار جذب به همان ترتیب $0/1$ ، $0/89$ ، $0/94$ ، $1/03$ ، $1/43$ و $1/5$ میلی گرم در هر گرم خاک اره بود. در شکل شماره ۶ - جذب فلزات از محلول هر فلز و محلول مخلوط آنها باهم مقایسه شده است که تنوع محلهای جذب را نشان می‌دهد. بعضی از محلهای جذب اختصاصی است و بعضی بین یونهای فلزی مشترک است بطوریکه هر فلز که میل ترکیبی بیشتری داشت به آن اتصال می‌یابد.

یکی از مهمترین خصوصیات جاذب کمیت جرمی است که می‌تواند جذب نماید. مدل‌های مختلفی برای توصیف آن وجود دارد. بهترین آنها مدل ایزوترم فرندلیچ است. مدل فرندلیچ یک مدل تجربی است، که معادله آن به این شرح است.

$q_e = Kc_e^{1/n}$
 بطوریکه متغیر q_e جرم ماده جذب شونده به جرم جاذب در حال تعادل (mg/gr) است، c_e غلظت ماده جذب شونده در حال تعادل (mg/l) و K و n ثوابت فرندلیچ هستند (۲). در این مطالعه مدل ایزوترم فرندلیچ بررسی شد. ثوابت حاصل از رسم منحنی خطی آن در جدول شماره ۱ - آمده است که نشان دهنده پیروی جذب از این مدل ایزوترم است. ثابت K نشان دهنده ظرفیت جاذب برای ماده جذب شونده و ثابت $1/n$ تابعی از قدرت جذب است. مقدار بالای $1/n$ نشان دهنده جذب سطحی ضعیف و برگشت پذیر بودن آن و مقدار پایین، حاکی از ظرفیت پایین خاک اره است.

در پیش تصفیه حرارتی (ذغال سازی) مقدار معینی خاک اره را در ظرف سربسته که فقط منفذ کوچکی برای خروج گاز داشت ریخته و بر روی شعله حرارت داده شد تا خروج گازهای فرار از منفذ تقریباً قطع گردد. سپس ذغال حاصله را شسته و در دمای $50^{\circ}C$ تا رسیدن به وزن ثابت قرار داده شد.

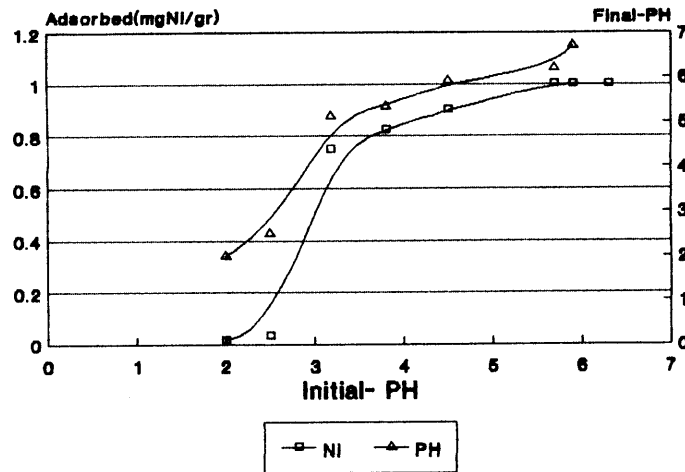
جهت مقایسه عمل جذب از گرانول کربن فعال تجاری شرکت مرک آلمان استفاده شد که اندازه گرانولهای آن $2/5mm$ بود. بنابراین ثرانول با هاون چینی خرد گردید و مجدداً دانه بندی شد و در دمای $50^{\circ}C$ رطوبت گیری شد.

به منظور انجام آزمایش ستون، از ستون پیشنهادی ASTM برای رزینها استفاده شد (۱) شکل شماره ۱ - نمای کلی ستون مورد نظر را نشان می‌دهد. ستون با 45 گرم خاک اره پیش تصفیه شده با سود پر گردید. آزمایش ستون فقط برای جذب فلز نیکل انجام شد. ستون با پساب ساخته شده از آب مقطر و آب شیر آزمایشگاه در غلظت 10 میلی گرم بر لیتر و پساب مرحله شستشوی صنعت آب نیکل کاری بارگذاری شد و با عبور حجم معینی متناوباً از خروجی ستون نمونه برداری و غلظت فلز در آن اندازه گیری گردید.

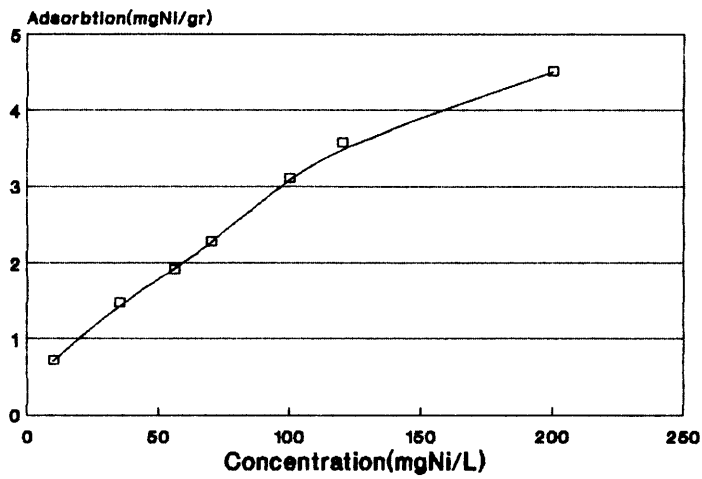
نتایج و بحث:

نتایج نمونه‌های شاهد نشان داد که مقداری از فلز به صورت رسوب بر روی کاغذ صافی باقی مانده است. این مقدار بستگی به pH و نوع فلز داشت.

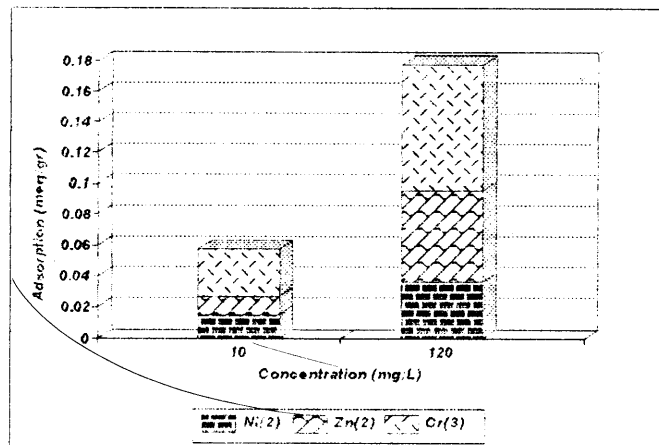
اثر زمان تماس روی جذب فلزات توسط خاک اره از محلول هر فلز در شکل شماره ۲ - آمده است که نشان می‌دهد جذب توسط خاک اره سریع است بطوریکه در 5 دقیقه، بیش از 50 درصد جذب صورت گرفته و تقریباً بعد از 30 دقیقه میزان افزایش جذب با افزایش زمان تماس کاهش یافته است. لذا این زمان به عنوان زمان تماس مناسب برای انجام آزمایشات دیگر در نظر گرفته شد. مطالعات انجام شده روی جذب فلزات توسط توده‌های زیستی نشان می‌دهد که pH روی جذب فلزات تأثیر دارد (۷). شکل شماره ۳ - نشان می‌دهد که جذب فلز نیکل با افزایش pH افزایش یافته بطوریکه در pH زیر ۳، جذب ناچیز است ولی با افزایش آن جذب افزایش می‌یابد و در pH بالای $5/5$



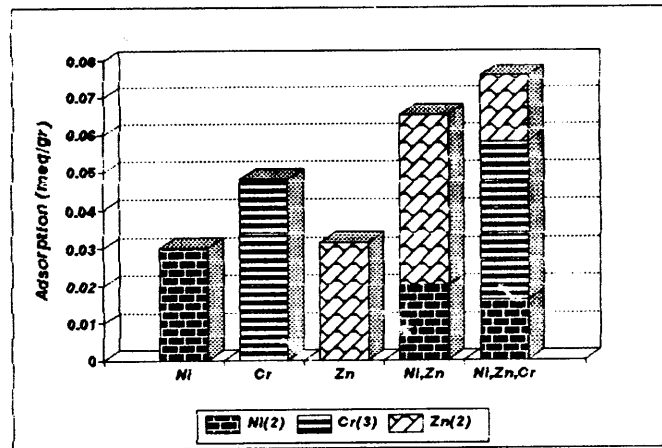
شکل شماره ۳ - اثر افزایش pH اولیه بر روی جذب نیکل و pH نهایی (غلظت اولیه ۱۰ ppm، زمان تماس ۳۰ min)



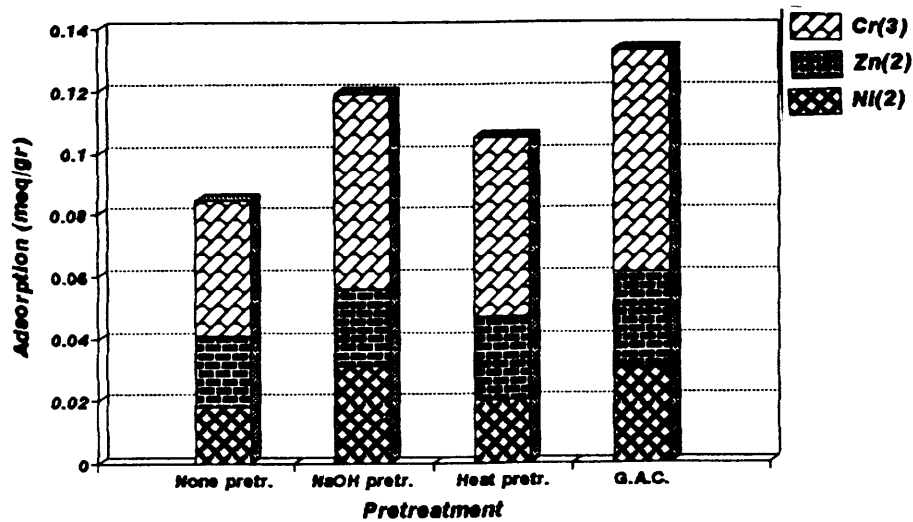
شکل شماره ۴ - اثر غلظت اولیه Ni روی جذب آن توسط خاک اره (pH=4.5، زمان تماس ۳۰ min)



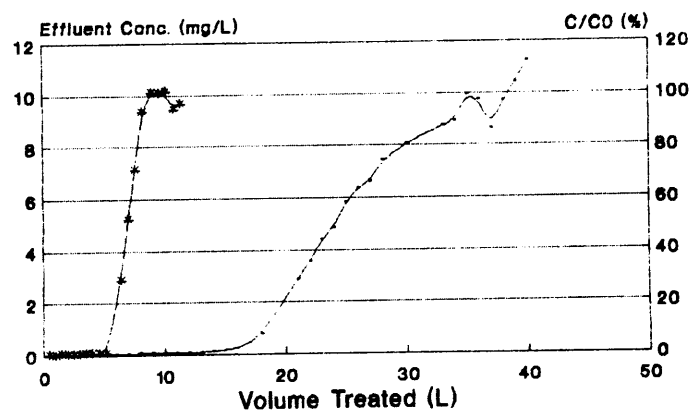
شکل شماره ۵ - اثر غلظت اولیه روی جذب فلزات از محلول مخلوط آنها (pH=4، زمان تماس ۳۰ min)



شکل شماره ۶ - مقایسه جذب از محلول مخلوط فلزات و محلول هر فلز (غلظت اولیه ۱۰ ppm، pH=۴-۵، زمان تماس ۳۰ min)

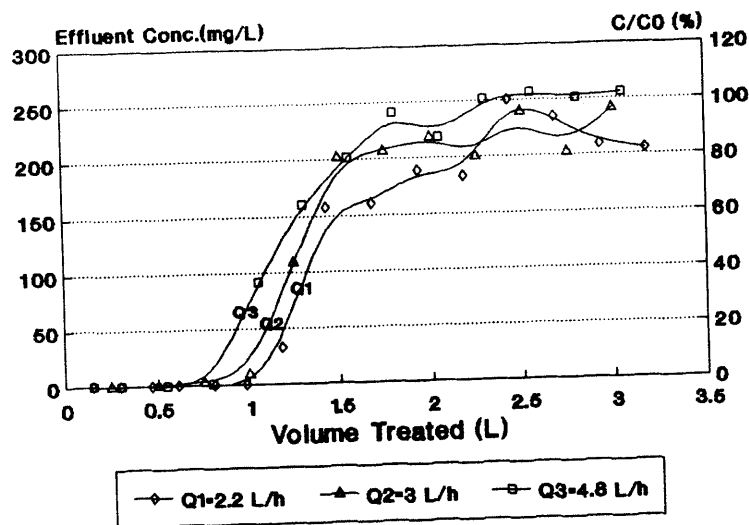


شکل شماره ۷ - مقایسه میزان جذب با کربن فعال (غلظت اولیه ۱۰ ppm، pH=۴-۵، زمان تماس ۳۰ min)



شکل شماره ۸ - منحنی شکست ناگهانی ستون بارگذاری شده با پساب ساخته شده از آب مقطر و آب شیر

(غلظت اولیه ۱۰ ppm، دبی عبوری ۵/۴ L/h، pH=۶-۷)



شکل شماره ۹ - منحنی شکست ناگهانی ستون بارگذاری شده با فاضلاب واقعی صنعت آب نیکل کاری (غلظت اولیه ۲۵۰ ppm، pH=۷/۵)

جدول شماره ۱ - بررسی مدل ایزوترم فرنلیچ

نوع فلز	ثابت 1/n	ثابت K (l/gr)	معادله ریاضی
Ni(II)	۱/۰۲	۰/۱۷	$q_e = 0.17 C_e^{1/0.2}$
Cr(III)	۰/۹۷	۰/۱۱	$q_e = 0.11 C_e^{0.97}$
Zn(II)	۱/۲	۰/۱۱۲	$q_e = 0.112 C_e^{1/2}$

کاربرد عملی جاذب به صورت ستون با بستر ثابت بررسی شد. منحنی شکست ناگهانی ستون بارگذاری شده با پساب ساخته شده از آب مقطر و آب شیر در شکل شماره ۸ - ارائه شده است. سطح بالای منحنی نشان دهنده جرم جذب شده در توده جاذب است. این مقدار برای بارگذاری با پساب ساخته شده از آب مقطر در حدود ۴/۴ mg/gr و در بارگذاری با پساب ساخته شده از آب شیر ۱/۵ mg/gr وزن خشک جاذب است که نشان دهنده تأثیر یونهای موجود در پساب ساخته شده از آب شیر روی جذب فلز است. ضمناً میزان جذب نسبت به آزمایش به صورت راکتور ناپیوسته بیشتر است که ممکن است به دلیل گرفته شدن مقداری از فلز به صورت رسوب باشد.

احیاء ستون با اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال (یعنی پایین آوردن pH به زیر دو) به خوبی انجام شد و میزان دفع تقریباً ۱۰۰ درصد بود. از محلول کربنات سدیم ۰/۰۱ نرمال جهت خنثی سازی بستر استفاده شد (باید توجه داشت pH بستر از ۸/۵ بالاتر نرود زیرا مواجهه با پساب رنگی خواهد شد) عمل احیاء خاک اره پیش تصفیه شده با سود تأثیری روی ظرفیت جذب آن در بارگذاریهای بعدی نداشت.

آزمایش ستون با نمونه‌ای از پساب آب شستشوی صنعت

جهت بهبود عمل جذب و شرایط فیزیکی جاذب پیش تصفیه‌هایی روی آن انجام شد. در پیش تصفیه با NaOH جذب افزایش یافت و برعکس در پیش تصفیه با HCl میزان جذب کاهش یافت. بطور کلی ترتیب جذب به این شرح بود.

پیش تصفیه با < پیش تصفیه حرارتی (زغال) < بدون پیش تصفیه < پیش تصفیه با

HCl NaOH

میزان جذب فلزات سنگین توسط خاک اره‌های پیش تصفیه شده با میزان جذب کربن فعال تجاری در دانه بندی یکسان مقایسه شد. نتایج آزمایش در شکل شماره ۷ - ارائه شده است. میزان جذب خاک اره پیش تصفیه شده با سود در مقایسه با کربن فعال قابل ملاحظه است. اگر چه خاک اره پیش تصفیه شده با سود جذب کمتری دارد، ولی هزینه تهیه آن در مقایسه با کربن فعال قابل توجه است.

- 2 - AWWA. 1991. Water quality and treatment. McGraw-hill.
- 3 - Colder and Reeves. 1994. Biosorption of nickel in complex aqueous waste streams by cyanobacteria. Appl. Biochem. Biotech: Vol. 45-46.
- 4 - Dipak, R. et al. 1993. Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls. J. Environ. Sci Health. A28 (1), 37-50.
- 5 - Gadd G. M. 1992. Biosorption, J. Chem. technol. Biotech, 55/13, 302-304.
- 6 - Kapoor A. and Virarghavan T. 1995. Fungal biosorption an alternative treatment option for heavy metal bearing waste water: A. Review, Bioresource technology, 53. 194-206.
- 7 - Marshall. W. E. and Champagne E. T. 1995. Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solution and in manufacturing waste water; J. Environ. Sci. Health., A30(2), 24-261.
- 8 - Sen Gupta. A. K., 1995. A new class of heavy metal selective ionexchangers, Technomic.
- آبکاری نیکل انجام گرفت که، غلظت اولیه فلز نیکل در آن ۲۵۰ میلی گرم در لیتر بود. ستون جاذب با دبی های مختلف بارگذاری و منحنی شکست ناگهانی آن در شکل شماره ۹ - نشان داده شده که افزایش بار وارد بر ستون موجب کاهش جذب شد.
- نتیجه گیری:**
- تحقیقات وسیعی روی جذب فلزات سنگین توسط مواد زیستی (آلی) جهت دستیابی به فن آوری کارا و کم هزینه برای حذف و یا باز یافت فلزات از پساب صنایع صورت گرفته است. بیشتر این مطالعات روی توده زیستی میکروارگانیسمها است. اما خاک اره حاصل از ضایعات صنایع چوب را که بطور فراوان و ارزان قابل دسترسی است، به آسانی می توان برای جذب یونهای فلز بکار برد. اگر چه جذب آن نسبت به توده زیستی میکروارگانیسمها و رزینهای کلاته کننده کم است، اما وقتی با سود پیش تصفیه شود جذب آن نسبت به کربن فعال تجاری قابل ملاحظه است. بنابراین خاک اره اصلاح شده با سود را می توان به صورت ستون با بستر ثابت برای حذف فلزات از پسابهای رقیق بکار برد.
- 1 - Astm, D2187-92 a. 1994. Standard test methods for physical and chemical properties of particulate ion-exchag.