

حذف کروم ۶ ظرفیتی از محلول‌های آبی به وسیله کربن هسته سنجد و عناب و مقایسه آن با کربن فعال گرانولی

انسپه فدایی*^۱، علیرضا پورخباز^۲، غلامرضا نبی بیدهندی^۳، محمدجواد امیری^۴،
احمد جمشیدی^۵، هادی والهی^۶

۱. کارشناس ارشد محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، گروه محیط‌زیست دانشگاه بیرجند

۲. استادیار، دانشکده منابع طبیعی، گروه محیط‌زیست، دانشگاه بیرجند Apourkhabbaz@yahoo.com

۳. استاد گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران ghendi@ut.ac.ir

۴. استادیار، دانشکده محیط‌زیست، گروه مدیریت و برنامه‌ریزی محیط‌زیست، دانشگاه تهران mjamiri@ut.ac.ir

۵. دکتری مهندسی آب، دانشکده عمران، گروه مهندسی آب و محیط‌زیست، دانشگاه علم و صنعت ایران

Ajamshidi@iust.ac.ir

۶. کارشناس ارشد مهندسی HSE، پردیس بین‌المللی ارس، دانشگاه تهران hadi3312@yahoo.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۳/۱

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۱/۱۱/۱۸

چکیده

کروم از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی است که باعث آلودگی منابع آب و اختلال در فعالیت‌های متابولیکی موجودات زنده می‌شود. از آنجا که در مبحث حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده، هزینه در مقایسه بین روش‌های مختلف پارامتر مهمی است، استفاده از مواد زائد طبیعی که به علت فراوانی در طبیعت دارای هزینه تهیه و استفاده پایین و دسترسی محلی آسان است، روشی مؤثر و کم‌هزینه برای حذف فلزات سنگین از جریان‌های آلوده به این آلاینده‌هاست. در این مطالعه کربن ساخته‌شده از هسته سنجد و عناب به‌منزله جاذب طبیعی به منظور جذب یون‌های محلول کروم آزمایش شد. برای این منظور آثار زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه کروم در محلول و غلظت جاذب بر میزان جذب این فلز بررسی شد. علاوه بر بررسی جاذب مذکور تمامی آزمایش‌های انجام‌شده با استفاده از کربن فعال دانه‌ای تکرار و نتایج هر سه نوع جاذب با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که میزان جذب کروم به میزان قابل توجهی به pH محلول بستگی دارد و بیشترین میزان جذب زمانی حاصل شد که pH محلول در محدوده ۲ قرار گرفت. همچنین، نتایج نشان داد با افزایش مقدار جاذب، زمان تماس و کاهش غلظت اولیه فلز در محلول راندمان جذب افزایش می‌یابد. نتایج حاکی از آن است که جذب یون محلول کروم از طریق جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش، از مدل ایزوترمی لانگمیر به خوبی تبعیت می‌کند. در شرایط بهینه راندمان حذف کروم از طریق کربن هسته سنجد، کربن هسته عناب و GAC به ترتیب ۶۲ mg/g، ۳۵/۲ mg/g و ۱/۶۶ mg/g خواهد بود.

کلیدواژه

جذب سطحی، کروم ۶ ظرفیتی، کربن هسته سنجد، کربن هسته عناب، کربن فعال گرانولی.

۱. سرآغاز

زیست‌محیطی را در جهت حذف این مواد از منابع آب ضروری می‌کند. فلزات سنگین یکی از آلاینده‌های مهم منابع آب محسوب می‌شوند که به علت ورود پساب‌های صنعتی به اکوسیستم‌های آبی می‌توانند خطرهای جدی برای سلامت موجودات زنده در پی داشته باشند. این قبیل

محدودیت منابع آب، کمبود بارندگی، خطر بحران آب در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب از یک سو و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها از سوی دیگر، یافتن راه‌حل‌های

زیادی برای جداسازی یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد که از آن میان می‌توان به جداسازی شیمیایی، فیلتراسیون، جداسازی غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تبادل یونی، ترسیب شیمیایی، تعویض یونی، جذب سطحی و اسمز معکوس اشاره کرد (Shafaei, et al., 2007; Esalah, et al., 2000; Cardoso, et al., 2004). روش جذب سطحی با کربن فعال با توجه به کارایی و کاربرد آسان آن از پرکاربردترین روش‌ها معرفی شده است (Weirich, et al., 2002; Zhou, et al., 2004). با این حال هزینه بالای تهیه کربن فعال، استفاده از سایر جاذب‌های ارزان‌قیمت و در دسترس را در سال‌های اخیر مطرح کرده است (پروین‌پور، ۱۳۸۷؛ Dabrowski, 2000). بنابراین، نیاز به جاذب‌های جایگزین کم‌هزینه و ارزان به تحقیقات گسترده در زمینه استفاده از جاذب‌های طبیعی منجر شده است (Kumar, 2006; Ho, et al., 2002). جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی موضوع بسیاری از تحقیقات در سال‌های اخیر است. تلاش‌هایی برای تولید و توسعه مواد ارزان‌قیمت برای حذف و کنترل آلودگی ناشی از فلزات سنگین از محلول‌های آبی شکل گرفته است. طیف چنین موادی بسیار گسترده و وسیع است و از یک طرف ضایعات صنعتی و کشاورزی و از سوی دیگر انواع مختلفی از مواد طبیعی و آلی را دربر می‌گیرد (Srivastava, et al., 1997; Demirbas, 2004). علت این امر آن است که این مواد ارزان‌قیمت‌اند و در طبیعت به وفور یافت می‌شوند. همچنین، هزینه بالای مربوط به احیا و استفاده مجدد را که در استفاده از بسیاری از جاذب‌ها مطرح است ندارند و با توجه به کم‌هزینه بودن می‌توان آن‌ها را پس از مصرف دفع نهایی کرد. Jain و همکاران (۲۰۱۳) از دورریز پوست تخمه آفتابگردان به‌منزله جاذب طبیعی برای حذف کروم از پساب‌های صنعتی استفاده کردند. آثار pH، زمان تماس، غلظت اولیه کروم در محلول، مقدار جاذب و زمان تماس بر فرایند جذب آزمایش شد. همچنین، مدل‌های ایزوترمی جذب بررسی شدند. نتایج حاکی از آن است که حداکثر جذب در شرایطی حاصل شد که $\text{pH}=2$ ، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب 4g/l بود. همچنین،

فلزات قادرند در سیستم‌های اکولوژیکی جمع و با افزایش تدریجی غلظت آن‌ها باعث ایجاد آثار سوء و نامطلوب متعددی در آن سیستم‌ها شوند. بنابراین، غلظت این آلاینده‌ها بایستی تا سطح استانداردهای وضع شده کاهش یابد (Namasivayam and Ranganathan, 1995; Budinova, et al., 1994). کروم ۶ ظرفیتی ماده‌ای سرطان‌زا شناخته شده است، که با این عدد اکسیداسیون به سادگی قابل ترسیب نیست. در حالی که کروم ۳ ظرفیتی سمیت کمتری دارد و هیدروکسید آن نامحلول‌تر است. بر این اساس Cr(VI) تا قبل از تبدیل شدن به Cr(III) در آب‌های آلوده به شکل محلول و خطرناک باقی خواهد ماند (Thiruvengkatachari, 2008). اهمیت جلوگیری از ورود فلزات سنگین به محیط‌زیست از آن جهت است که این عناصر برای سیستم‌های زنده حتی در غلظت‌های کم نیز سمی به شمار می‌آیند. فلزات سنگین نمی‌توانند نظیر آلاینده‌های آلی از طریق واکنش‌های شیمیایی یا فرایندهای زیستی در طبیعت تجزیه شوند، بلکه فقط ترکیبات آن‌ها می‌توانند تغییر یابند و فلز هم‌چنان در محیط باقی خواهد ماند. این امر اجازه می‌دهد که آلاینده تا فواصل زیادی در آب یا هوا منتقل شود. تجزیه‌پذیر نبودن فلزات به تجمع فلزات سنگین در بدن موجودات زنده و افزایش غلظت آن در بالای زنجیره غذایی منجر می‌شود. به طوری که می‌توان غلظتی چندین برابر آنچه در محیط (آب یا هوا) یافت می‌شود در بدن موجود زنده مشاهده کرد (Alley, 2002). برای همه فلزات حد مجازی تعریف شده است. این فلزها به طور طبیعی در محیط‌زیست وجود دارند، اما مقدار آن‌ها جزئی و کمتر از حد مجاز است. دستکاری بشر در طبیعت و فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی سبب شده است مقدار این آلاینده‌ها در آب‌های سطحی و زیرزمینی به‌منزله منابع پذیرنده، به حد خطرناکی برسد (Motedayen, 1991). آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا^۱ حد مجاز کروم ۶ ظرفیتی در استاندارد تخلیه به آب‌های سطحی را 0.1 mg/l و برای آب آشامیدنی 0.05 mg/l تعیین کرده است (Alvarez, et al., 2006; Pawlowski, 1992).

باشد. کربن فعال دانه‌ای با کیفیت آزمایشگاهی (GAC) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. تعیین سطح ویژه کربن هسته‌عنانب، کربن هسته‌سنجد و کربن فعال گرانولی با استفاده از روش BET در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام و به ترتیب $890/186 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $112/7 \text{ m}^2/\text{g}$ و $891/174 \text{ m}^2/\text{g}$ تعیین شد. سطح ویژه از پارامترهای تعیین‌کننده توانایی جذب ماده جاذب است، هر چه سطح ویژه بیشتر باشد، جاذب خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جاذب شونده خواهد داشت. برای مشخص شدن فازهای کریستالی جاذب‌ها، آزمایش XRD نیز روی هر جاذب انجام شد که در خصوص جاذب‌های زیستی کربنی تهیه‌شده، آزمایش XRD نتوانست گروه‌های فعال جذبی را نشان دهد و به نظر می‌رسد که بر اثر سوختن تمامی عامل‌های جذبی از بین رفته باشد و تنها عامل جذب خلل و فرج جاذب‌ها و در واقع سطح ویژه آن‌ها باشد. برای تهیه محلول استوک کروم ۶ ظرفیتی از نمک دی کرومات پتاسیم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) با درجه خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک آلمان با استفاده از حل کردن در آب مقطر استفاده شد. برای تنظیم pH از اسید نیتریک و سود ۱ نرمال و از دستگاه شیکر برای اختلاط نمونه‌ها استفاده شد. پس از اختلاط نمونه‌ها غلظت باقیمانده کروم ۶ ظرفیتی به روش ۱ و ۵ دی فنیل کاربازاید از طریق دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (PG Instrument/VIST80⁺) در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین شد (Eaton, 1995). برای تعیین شرایط بهینه در حذف کروم ۶ ظرفیتی از روش طراحی آزمایش یک عامل در یک زمان استفاده شد. فاکتورهایی که در این طراحی در نظر گرفته شد، شامل زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه کروم (بر حسب میلی گرم بر لیتر) و غلظت جاذب (بر حسب گرم در لیتر) بود. برای هر آزمایش به میزان کافی از محلول استوک کروم برداشته و در ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد، سپس مقدار جاذب موردنظر را وزن کردیم و داخل ظرف ریختیم. پس از تنظیم pH، شیکر را روشن می‌کنیم و دور همزن روی 300 rpm قرار می‌دهیم. مقدار عنصر جذب‌شده در واحد

نتایج آزمایش‌ها به خوبی از مدل ایزوترمی لانگمیر تبعیت می‌کرد. Sallau و همکاران (۲۰۱۲) با استفاده از پودر چوب ذرت به حذف کروم ۶ ظرفیتی از محلول‌های آبی معادل ۹۰ درصد غلظت اولیه، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH بهینه ۴ دست یافتند. Chundhury و همکاران (۲۰۱۲) جذب کروم (III) را با استفاده از پوسته بادام زمینی بررسی کردند. پارامترهای مؤثر در جذب (زمان تماس، pH، مقدار جاذب، غلظت فلز در محلول و اندازه ذرات جاذب) در سیستم ناپوسته آزمایش شد. حداکثر جذب کروم (III) در شرایطی که $\text{pH}=7$ و زمان تماس ۳۰ دقیقه بود $87/5$ به دست آمد. تحقیق Khazaei و همکاران (۲۰۱۱) روی پوست بادام و زردآلو به منزله جاذب کروم (VI) نشان داد که فرایند جذب به شدت تحت تأثیر pH محلول است و حداکثر جذب در $\text{pH}=2$ به دست آمد. Sahranavard و همکاران (۲۰۱۱) از پوسته سبز بادام برای حذف یون‌های کروم ۶ ظرفیتی استفاده کردند. حداکثر جذب در $\text{pH}=6$ ، زمان تماس ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه کروم 10 mg/l و مقدار جاذب $94/14,4 \text{ g/l}$ درصد به دست آمد. با توجه به خطرهای جدی فلز سنگین کروم بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده و اهمیت حذف آن از منابع آبی، در تحقیق حاضر استفاده از جاذب طبیعی و ارزان قیمت هسته‌عنانب و سنجد برای حذف کروم ۶ ظرفیتی که سمیت بسیار بالایی دارد بررسی شد. همچنین، نتایج آزمایش‌ها با کربن فعال دانه‌ای (GAC) مقایسه شد. مدل‌های جذب ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ برای بررسی سینتیک جذب کروم ۶ ظرفیتی مطالعه شده‌اند.

۲. مواد و روش‌ها

نمونه‌های هسته‌عنانب و سنجد جمع‌آوری و با آب مقطر شستشو داده شدند. سپس، با دمای 700 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در کوره سوزانده شدند (EL (Hendway, et al., 2001) و کربن حاصل پس از خرد کردن با هاون چینی به کمک الک مش ۱۸ الک شد تا قطر دانه‌های کربن باقیمانده در محدوده $1/8 - 0/5$ میلی‌متر

حقیقت a و b ثابت‌های تجربی‌اند که برای هر سیستم خاص، تعیین می‌شوند.

۲.۲. مدل فروندلیچ

ایزوترم جذب فروندلیچ با در نظر گرفتن این امر، فرض شده است که نواحی روی سطح جسم جاذب یکنواخت نبوده و قدرت جذب و انرژی‌های جذب متفاوتی دارند. رابطه فروندلیچ پایه تئوری ندارد و بر انطباق با اطلاعات تجربی استوار است. این ایزوترم دارای کاربرد گسترده‌ای در توجیه پدیده‌های جذب مورد استفاده در مهندسی محیط‌زیست است. این رابطه تجربی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\log q \cdot \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \log C \quad (5)$$

که در آن: $\frac{x}{m}$ و C_e همان تعاریف قبلی را دارند. n و K_f ثابت‌های تجربی‌اند که برای هر سیستم جذب خاص به دست می‌آیند.

ضرایب ثابت مدل‌ها و ضرایب همبستگی (R^2) از روی مدل‌های خطی منطبق‌شده با نتایج آزمایش‌های جذب با استفاده از نرم‌افزار اکسل به دست آمدند و با یکدیگر مقایسه شدند.

۴. نتایج و بحث

تأثیر زمان تماس روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۲۴۰ دقیقه در $pH=3$ مقدار ماده جاذب $1/5 \text{ gr/l}$ و غلظت اولیه کروم ۶ ظرفیتی $0/5$ میلی‌گرم در لیتر بررسی شد. شکل ۱ تأثیر زمان تماس روی کارایی حذف را نشان می‌دهد. زمان بهینه تماس برای کربن هسته سنجد، کربن هسته عناب و کربن گرانولی به ترتیب ۲۴۰، ۲۱۰ و ۱۵۰ دقیقه به دست آمد. به وضوح مشخص است که جذب در دقایق اول سریع است و شیب تندی در نمودارها دیده می‌شود که مربوط به جذب فیزیکی است. سپس، شیب کمی کاهش می‌یابد، به طوری که پس از

جرم جاذب بر حسب mg/g از فرمول زیر به دست آمد:

$$q_e = V(C_0 - C_v) / m \quad (1)$$

به گونه‌ای که C_0 و C_v غلظت‌های اولیه و نهایی فلز در محلول و V حجم محلول به لیتر و m جرم جاذب است (g).

۳. مدل‌های جذب

برای تحلیل و بررسی نتایج جذب مدل‌های لانگمیر^۲ و فروندلیچ^۳ بررسی شدند. روابط خطی و اصلی آن‌ها به شکل زیر است (Altin, et al., 1998).

۱.۳. مدل لانگمیر

ایزوترم جذب سطحی لانگمیر که بر اساس ملاحظات استدلالی حاصل شده بر مبنای فرضیات زیر معرفی شده است: مناطق جذب واقع بر سطح جسم جاذب، یکنواخت‌اند و همگی قدرت جذب یکسانی دارند. به بیان دیگر انرژی جذب یکسان است و به مقدار ماده جذب‌شده روی جاذب بستگی ندارد و قابلیت جذب همه سایت‌های سطح یکسان و حضور ماده جذب‌شده در هر جایگاه تأثیری در دیگری نخواهد داشت. اتصالات و پیوندهای جذب سطحی برگشت پذیرند.

ماده جذب‌شده، لایه‌ای به ضخامت مولکول است. یعنی جذب به صورت تک‌لایه^۴ انجام می‌شود. صورت کلی رابطه لانگمیر به شکل زیر بیان می‌شود:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{k_1 \cdot qm} + \left(\frac{c}{qm}\right) \quad (3)$$

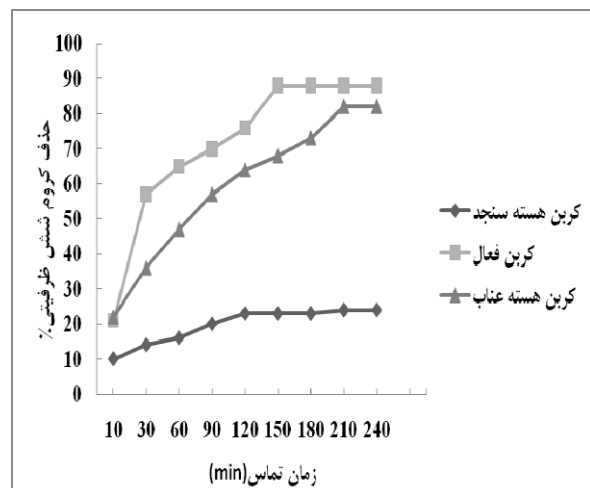
که در آن:

$q_e = \frac{x}{m}$ مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g) = C_e غلظت ماده جذب‌شونده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل (mg/l)، a = ماکزیمم مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب زمانی که سطح سایت‌های فعال با یک جزء جذب‌شونده اشباع شود (mg/g)، در

مخلوط و در نهایت غلظت باقیمانده کروم ۶ ظرفیتی به روش اسپکتروفتومتری تعیین شد.

در شکل ۲ نتایج حاصل از تأثیر pH روی کارایی حذف نشان داده شده است. pH بهینه برای هر سه جاذب ۲ به دست آمد. تغییرات pH روی جذب کروم مؤثر است، زیرا تعیین کننده نوع گونه یونی کروم و شارژ سطح جاذب است. این وضعیت در واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده نیز تأثیر خواهد داشت. به عبارت دیگر در صورت مثبت بودن بار سطحی جاذب تمایل آن برای جذب آنیون‌ها افزایش می‌یابد و جذب الکترواستاتیک اتفاق خواهد افتاد (Gupta, et al., 2001). حال در خصوص کروم ۶ ظرفیتی فرم غالب در pH=۲ و کمتر از آن به صورت HCrO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و جزء عمده آن HCrO_4^- است که به علت انرژی آزاد جذب پایین آن، به خوبی جذب می‌شود. از سوی دیگر در pH بالا شارژ سطح جاذب منفی می‌شود و بنابراین، تمایل به جذب آنیون‌های موردنظر از طریق فرایند الکترواستاتیک کاهش می‌یابد (Huang, 1975; Kobya, 2004). با توجه به افزایش جذب در pHهای کم و اینکه از نمک دی کرومات پتاسیم استفاده شده است و یون‌های کروم به صورت $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و HCrO_4^- در محیط وجود دارند، می‌توان کاهش جذب با افزایش pH را این‌گونه بیان کرد که در pHهای کم به دلیل کم بودن غلظت یون‌های OH^- در محیط گروه‌های OH^- روی جاذب بر اساس اصل لوشاتلیه تمایل دارند که به طرف محیط حرکت کنند. بنابراین، گروه‌های مثبتی روی جاذب به وجود می‌آیند که سبب جذب می‌شوند و با افزایش مقدار pH غلظت گروه‌های OH^- در محیط افزایش می‌یابند و گروه‌های OH^- روی جاذب هیچ تمایلی برای آزاد شدن ندارند. بنابراین، مکان‌های مثبت کمتری به وجود می‌آیند و در نتیجه عمل جذب به مقدار کمتری انجام می‌گیرد (Jain, et al., 2005). Ahalya, et al., 2005). و همکاران (2013)، Khazaei و همکاران (2011) Seyf و همکاران (2010) و Songwang و همکاران (2009) نیز در تحقیق خود به نتیجه مشابهی در حذف کروم به وسیله پوست تخمه آفتابگردان،

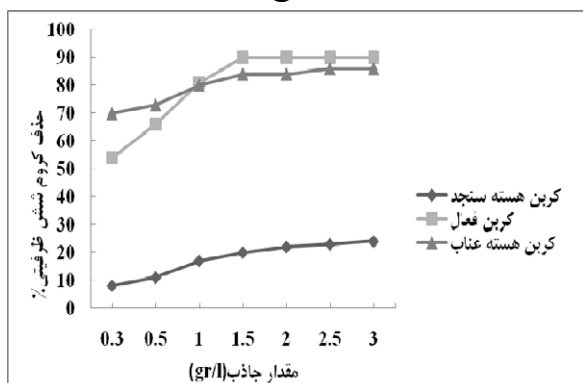
مدتی که مکان‌های خالی از طریق یون‌های فلز اشغال شد، نیروهای دافعه‌ای میان توده سیال و مولکول‌های جذب‌شونده ایجاد می‌شوند و مقدار رشد جذب کاهش می‌یابد در نهایت جذب به حالت اشباع می‌رسد (Bishnoi, et al., 2004; Ajmal, et al., 2001). در مقایسه اثر زمان تماس جاذب‌ها با کروم، همان‌طور که نمودارها نشان می‌دهد، ابتدا کربن فعال، سپس کربن هسته عنب از کربن هسته سنجد به حالت تعادل و اشباع می‌رسد که این امر به علت تفاوت در سطح ویژه جاذب‌هاست. با توجه به مقادیر سطح ویژه به دست آمده برای کربن فعال آزمایشگاهی ($891/17 \text{ m}^2/\text{g}$)، کربن هسته عنب ($112/7 \text{ m}^2/\text{g}$) و کربن هسته سنجد ($890/286 \text{ m}^2/\text{g}$) می‌توان نتیجه گرفت که کربن فعال آزمایشگاهی با داشتن سطح ویژه بالاتر نسبت به دو جاذب دیگر، دارای خلل و فرج و مکان‌های جذبی بیشتری بوده است. در تحقیقات متعددی که روی جذب فلزات سنگین از طریق جاذب‌های مختلف صورت گرفته، زمان تماس به منزله یکی از عوامل مؤثر در فرایند جذب معرفی و بررسی شده است (منتظری و همکاران، ۱۳۸۹؛ پاشازانوسی و همکاران، ۱۳۸۹).



شکل ۱. اثر زمان تماس در بازده حذف کروم برای انواع جاذب

برای تعیین pH بهینه ابتدا محلول‌های موردنظر با pHهای اولیه ۲ تا ۸ از محلول استوک ساخته شد. سپس، نمونه‌های موردنظر در غلظت ثابت ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۱/۵ gr/l در زمان بهینه برای هر جاذب

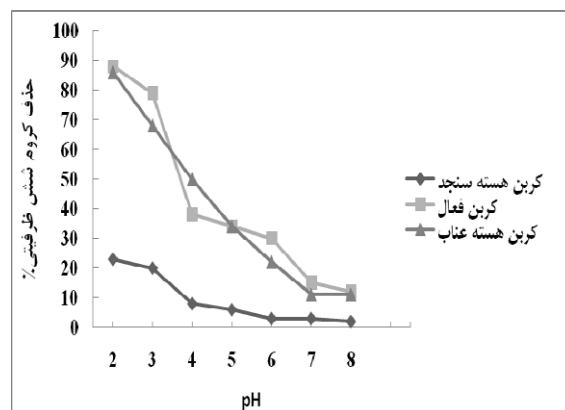
مورد مطالعه با تغییر در میزان جاذب‌ها (۰/۳، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ گرم در ۱۰۰۰ سی‌سی)، $\text{pH} = 2$ و غلظت اولیه کروم ۶ ظرفیتی ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر در زمان تعادل بررسی شد (شکل ۴). مقادیر بهینه برای جاذب‌های کربن هسته سنجد، کربن هسته عناب و کربن فعال گرانولی به ترتیب ۳، ۲/۵ و ۱/۵ گرم بر لیتر به دست آمد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش مقدار وزنی برای هر سه جاذب، مقدار جذب بیشتر می‌شود، این امر دور از انتظار نیست، زیرا با افزایش مقدار جاذب، محل‌های فعال سطحی جذب و امکان برخورد بیشتر بین کروم و ذرات جاذب، همچنین درصد جذب افزایش می‌یابد (شامحمدی و همکاران ۱۳۸۹؛ Khazaei, et al., 2011). مطالعات مشابه صورت گرفته برای حذف کروم از محلول‌های آبی روی پوست تخمه آفتابگردان (Jain, et al., 2013)، پوسته سبز بادام (Sahranavard, et al., 2011) و پوست بادام‌زمینی (Qaiser, et al., 2009)، نشان می‌دهد که به طور معمول با افزایش دوز جاذب جذب کروم نیز افزایش می‌یابد که علت آن افزایش سطح جاذب است.



شکل ۴. اثر تغییرات مقدار جاذب در بازده حذف کروم برای انواع جاذب‌ها

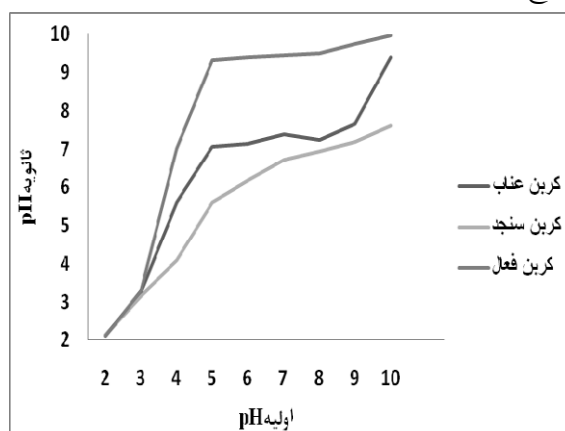
تأثیر غلظت اولیه کروم ۶ ظرفیتی در کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت کروم ۶ ظرفیتی (۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۴، ۶ میلی‌گرم در لیتر) در $\text{pH} = 2$ و مقدار بهینه هر جاذب در زمان تعادل بهینه مطالعه شد. همچنان که در شکل ۵ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه از ۰/۱ به ۶ میلی‌گرم بر لیتر کارایی حذف برای هر

پوست بادام و هسته زردآلو، کربن فعال و کربن حاصل از پوست گردو، دست یافتند و pH بهینه حذف را ۲ به دست آوردند.



شکل ۵. اثر تغییرات pH در بازده حذف کروم برای انواع جاذب

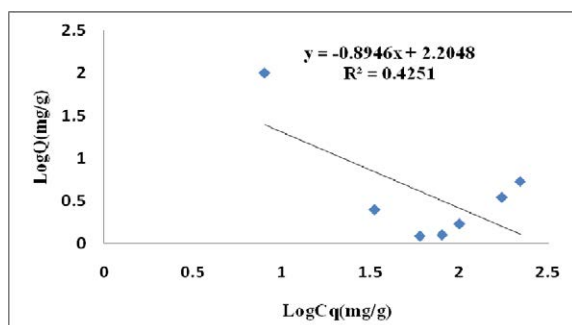
برای تعیین بار سطح جاذب‌ها، آزمایش تعیین pH_{zpc} به این شرح صورت گرفت: محلول ۰/۰۱ مولار نمک طعام را تهیه و در pHهای ۲ تا ۱۰ تنظیم شد. برای هر جاذب مقدار بهینه به دست آمده آن وزن و به محلول اضافه و به مدت ۱۲ ساعت اختلاط انجام شد. پس از پایان زمان تماس pH نمونه‌ها اندازه‌گیری و در نموداری pHهای اولیه و ثانویه رسم شد. در pHهای بالای pH_{zpc} بار سطح جاذب منفی و در pHهای پایین pH_{zpc} بار سطح جاذب مثبت است. همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد برای هر سه جاذب pH_{zpc} برابر ۵ است و مشخص است که بار سطح هر سه جاذب مثبت است.



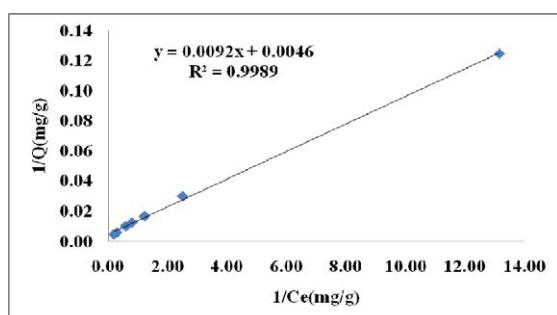
شکل ۳. pH_{zpc} جاذب‌ها

تأثیر غلظت جاذب‌ها روی کارایی حذف در سیستم

سنجد، کربن هسته‌ عنب و کربن فعال گرانولی است و این انطباق خوب ممکن است به علت توضیح همگون سایت‌های جذب روی سطح جذب باشد، زیرا ایزوترم لانگمیر سطح جذب را به صورت همگن فرض می‌کند (Langmuir, 1918). هر چند مدل جذب تک‌لایه‌ای لانگمیر برای توصیف داده‌های تجربی حاصل از آزمایش جذب کروم از طریق جاذب‌های این مطالعه مناسب است، با وجود این فرایند جذب از طریق ایزوترم فروندلیچ نیز نشان می‌دهد که این مدل به خوبی جذب کروم را برای جاذب‌های کربن هسته‌ عنب و کربن فعال گرانولی توصیف می‌کند. این موضوع بر اساس مقادیر ضریب تبیین به‌دست‌آمده برای جذب کروم که به ترتیب برابر ۹۵ و ۹۸ درصد است قابل استنتاج است. در مورد جاذب کربن هسته‌ سنجد با توجه به ضریب تبیین کمتر ایزوترم فروندلیچ (۴۲ درصد) در مقایسه با ایزوترم لانگمیر می‌توان گفت فرایند جذب به نحو مطلوب و مؤثری از ایزوترم مدل لانگمیر تبعیت می‌کند.

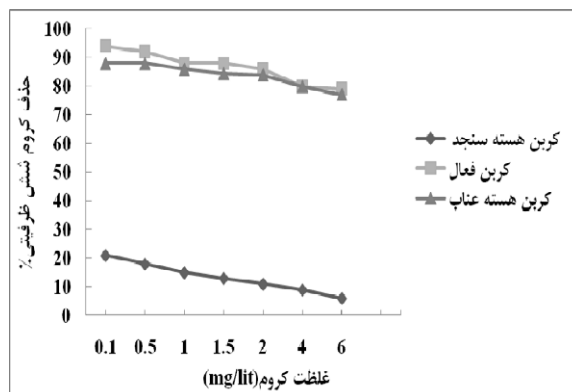


شکل ۶. ایزوترم فروندلیچ در فرایند جذب کروم ۶ ظرفیتی از طریق کربن هسته‌ سنجد



شکل ۷. ایزوترم لانگمیر در فرایند جذب کروم ۶ ظرفیتی از طریق کربن هسته‌ سنجد

سه جاذب کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه فلز کروم در محلول، درصد جذب کاهش می‌یابد.

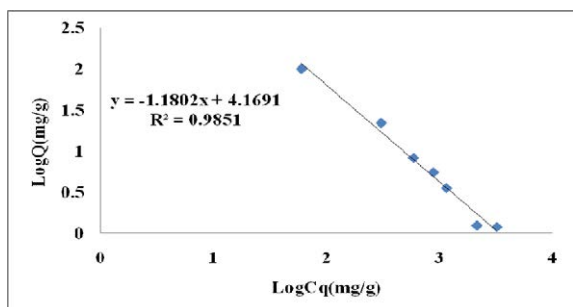


شکل ۵. اثر تغییرات غلظت کروم در بازه حذف کروم برای انواع جاذب‌ها

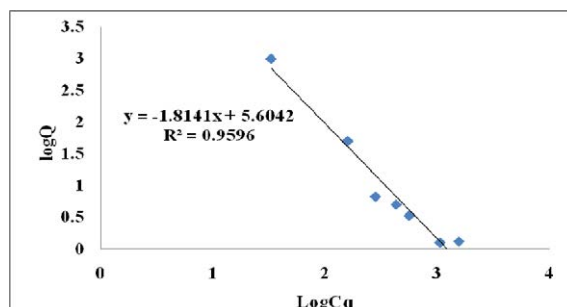
مشاهده را می‌توان این چنین بیان کرد که با افزایش غلظت اولیه و با توجه به ثابت بودن مقدار جاذب، نسبت یون‌ها در محلول به جاذب افزایش می‌یابد و در نتیجه مکان‌های کمتری برای جذب در اختیار آنیون‌ها قرار می‌گیرد، در نتیجه درصد جذب کاهش می‌یابد (Kaiser, et al., 2009 Songwang, et al., 2009). طی مطالعه‌ای که Garg و همکاران (2004) روی جذب کروم از محلول‌های آبی روی خاک اراه اصلاح شده انجام دادند به نتایج مشابهی دست یافتند.

۵. ایزوترم‌های جذب سطحی

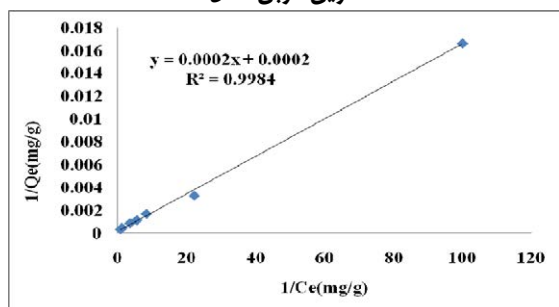
ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب است. در واقع ایزوترم جذب به‌منزله فاکتور اساسی برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه کردن مصرف جاذب مدنظر است (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906). برای هر سه جاذب ایزوترم‌های جذب سطحی فروندلیچ و لانگمیر بررسی شد و نتایج آن در شکل‌های ۶ تا ۱۱ و پارامترهای ایزوترم‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. برای هر سه جاذب به کار برده شده در این مطالعه مقدار ضریب تبیین (R^2) مدل لانگمیر بالاتر از مدل فروندلیچ بود، که نشان‌دهنده تناسب خوب مدل تک‌لایه‌ای لانگمیر برای جذب کروم از طریق کربن هسته



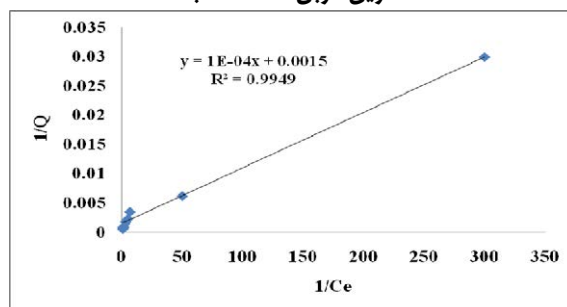
شکل ۱۰. ایزوترم فروندلیچ در فرایند جذب کروم ۶ ظرفیتی از طریق کربن فعال



شکل ۸. ایزوترم فروندلیچ در فرایند جذب کروم ۶ ظرفیتی از طریق کربن هسته‌ی عناب



شکل ۱۱. ایزوترم لانگمیر در فرایند جذب کروم ۶ ظرفیتی از طریق کربن فعال



شکل ۹. ایزوترم لانگمیر در فرایند جذب کروم ۶ ظرفیتی از طریق کربن هسته‌ی عناب

جدول ۱. پارامترهای ایزوترم‌های جذب

جاذب	ثابت‌های لانگمیر				ثابت‌های فروندلیچ			
	K_1	B	R^2	N	K_f	B	R^2	N
کربن هسته‌ی سنجد	۰/۰۱	۰/۰۰۴۶	۰/۹۹۸	۱/۱	۰/۰۶	۲/۲۰۴	۰/۴۲۵	۴/۲۹
کربن هسته‌ی عناب	۰/۸۹	۰/۰۰۱۵	۰/۹۹۴	۱/۶	۰/۱۱۲	۵/۶۰۴	۰/۹۵۹	۶/۵۴
کربن فعال	۲/۴	۰/۰۰۰۲	۰/۹۹۸	۱/۴۷	۰/۲۲	۴/۱۶۹	۰/۹۸۵	۶/۱۷

کروم از طریق کربن هسته‌ی سنجد، کربن هسته‌ی عناب و کربن فعال به ترتیب $1/166 \text{ mg/g}$ ، 35 mg/g و 66 mg/g به دست آمد. از آنجا که هسته‌ی عناب از ضایعات کشاورزی است، خرید آن بدون هزینه یا با هزینه کم انجام می‌شود. همچنین، به علت سطح ویژه بالا، حتی بدون نیاز به فعال‌سازی می‌تواند به ماده‌ای مؤثر برای حذف کروم تبدیل و جایگزین مناسبی برای کربن فعال شود.

یادداشت

- 1-Environmental Protection Agency
- 2-Longmuir
- 3-Freundlich
- 4-Monolayer

۶. نتیجه‌گیری

نتایج آزمایش‌ها بیانگر این نکته است که جذب یون محلول کروم به میزان زیادی به pH محلول بستگی دارد. pH بهینه برای هر سه جاذب برابر ۲ به دست آمد. همچنین، بازدهی حذف یون محلول کروم به غلظت جاذب و غلظت اولیه یون کروم در محلول بستگی دارد. بهترین راندمان حذف برای جاذب کربن فعال زمانی اتفاق می‌افتد که غلظت آن $1/5$ گرم بر لیتر، برای جاذب کربن زیستی تهیه‌شده از هسته‌ی عناب $2/5$ گرم بر لیتر و برای جاذب کربن هسته‌ی سنجد 3 گرم بر لیتر باشد. همچنین غلظت‌های اولیه کمتر فلز در محلول نیز به بیشترین عملکرد حذف کروم منجر خواهد شد. در شرایط بهینه راندمان حذف

منابع

- پاشازانوسی، م. ب؛ رئیسی، م؛ کرد، ب. ۱۳۸۹. «قابلیت حذف یون‌های فلزی از پساب با استفاده از برگ درختان»، فصلنامه علوم و فنون منابع طبیعی، شماره ۳، صص ۹۱-۱۰۰.
- پروین‌پور، ا. ۱۳۸۷. «حذف یون‌های فلزی سرب و مس از فاضلاب به وسیله خاک اره»، فصلنامه مهندسی شیمی، شماره ۱۰، صص ۲۳-۳۰.
- شامحمدی حیدری، ز؛ جمالی ارمندی، ح. ۱۳۸۹. «بررسی همگرایی زمان تعادل و بازده جذب سرب توسط پوسته شلتوک و کربن فعال در غلظت‌های کم»، فصلنامه محیط‌شناسی، شماره ۵۴، صص ۱۹-۲۶.
- منتظری، ن. و همکاران. ۱۳۸۹. «نقش کیوی در حذف آلودگی‌های زیست‌محیطی و بررسی عوامل موثر در آن»، فصلنامه علوم و فنون منابع طبیعی، شماره ۱، صص ۱۱۷-۱۲۸.
- Ahalya, N., R.D., Kanamadi, T.V., Ramachandra. 2005. Removal of hexavalent chromium using coffee husk. *Journal of Environmental and Pollution*. 3(6), 234-245-
- Ajmal, M., et al. 2001. Removal And recovery of heavy metals from wastewater by using kyanit and adsorbent. *Journal of Hazardous Material*. 87, 127-137.
- Alley, E.R. 2002. *Water quality control handbook*. Mc Graw Hill Pub.
- Altin, O., H.O., Ozelge, T., Dogu. 1998. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal- clay mineral interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 198(4), 130-140.
- Alvarez, P., C., Blanco, M., Granda. 2006. The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues. *Journal of Hazardous Material*, 409(6), 60-67.
- Bishnoi, N.R., et al. 2004. Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Journal of Bioresource Technology*, 91,305-307.
- Budinova, T.K., K.M., Gergova, N.V., Petrov. 1994. Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*. 60(2), 177-182.
- Cardoso, V.d.A., et al. 2004. The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper (II) in alkaline and acid-layered titanates Colloid surface. *Journal of Physicochemical Engineering*, 248(8), 145-149.
- Chundhury, T.R., et al. 2012. Adsorption of Cr (III) from aqueous solution by groundnut shell. *Journal of Environmental Science and Water Resources*. 1(6), 144-150.
- Dabrowski, A. 2000. Adsorption-from theory to practice. *Journal of Adventure Colloid Interface Science*, 93,135-224.
- Demirbas, A. 2004. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification. *Journal of Hazardous Material*, 109(4), 221-226.
- Eaton, A.D. 1995. Clesceri, LS. Greenberg, AE. Standard methods for the examination of water and wastewater. American public health association. (APHA).AWWA.WPCF.Washington, DC, 225- 257.
- EL Hendway, A.N.A., S.F., Samra, B.S., Gigis. 2001. Adsorption characteristic of activated carbons obtained from corncobs. *Journal of Colloid. Surface*. 180(3): 209-228.
- Esalah, J.O., M.E., Weber, J.H., Vera. 2000. Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate Canadian. *Journal of Chemistry*, 78, 948-954.
- Freundlich, H.M. 1906. Uber die adsorption in lasungen, Z. *Journal of Physicochemical Engineering*, 57(3), 385- 470.
- Garg, V.K., et al. 2004, Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Journal of Bioresarch Technology* .92, 79-81.

- Gupta, V.K., A.K., Srivastava, N., Jain. 2001. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species. *Journal of Water Research*. 35(17), 4079–4085.
- Ho, Y.S., C.T., Huang, H.W., Huang. 2002. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Journal of Process Biochemistry*, 37(6), 1421–1430.
- Huang, C.P. 1975. Chromium removal by carbon adsorption. *Journal of Water Pollution Control*. 47(2), 2437–2446.
- Jain, M., V.K., Garg, K., Kadirvelu. 2013. Chromium removal from aqueous system and industrial waste water by agricultural waste. *Journal of Bioremediation*. 17(1), 30-39.
- Khazaei, I., M., Aliabadi, H.T., Mosavian. 2011. Use of agricultural waste for removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Journal of Chemistry Engineering*. 8(4), 11-23.
- Kobya, M. 2004. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption on to hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium study. *Journal of Bioresource Technology*. 91 (1), 317-321.
- Kumar, U. 2006. Agricultural products and by-products as low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Journal of Sciences Research*, 1(2), 33- 37.
- Langmuir, I. 1918. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of Chemistry*. 38(4), 2221- 2295.
- Motedayen, G.h. 1991. Removal of Lead and Copper Ions from Waste Waters by Saw Dust. *Journal of chemistry & chemical Engineering*, 10(2), 23-30.
- Namasivayam, C., K., Ranganathan. 1995. Removal of Cd (II) from wastewater by adsorption on waste Fe (III) Cr (III) Hydroxide. *Journal of Water Research*, 29(7), 1737-1744.
- Pawlowski, L. 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater. In: Arnold E. Greenberd, Lenore S. Clesceri, Andrew D. Eaton (eds). *Journal of Water environment t federation*. 18th ed, Alexandria, 1025-1030.
- Qaiser, S., A.R., Saleemi. M., Umar. 2009. Biosorption of lead (II) and chromium (VI) on groundnut hull: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Electronic. Journal of Biotechnology*. 12 (4), 1-17.
- Sahranavard, M., A., Ahmadvpour, M.R., Dosti. 2011. Biosorption of hexavalent chromium ions from aqueous solutions using almond green hull as a low-cost bio sorbent. *Journal of Scientific Research*, 58(2), 392-400.
- Sallau, A.B., S., Aliyu. S., Ukuwa. 2012. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by corncob powder. *Journal of Environmental Bioresearch* 2012; 4(3): 131-140.
- Seyf, M., F., Liu, H., Chen. 2010. Optimization of key parameters for chromium (VI) removal from aqueous solution using activated charcoal. *Journal of. Soil Science and Environmental management*. 1, 55-62.
- Shafaei, A., F.Z., Ashtiani, T., Kaghazchi. 2007. Equilibrium studies of the sorption of Hg (II) ions onto chitosan. *Journal of Chemical Engineering*, 133(3), 311-316.
- Song Wong, X., Z.Z., Li, Sh.R. Tao. 2009. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *Journal of Environmental Management*. 90 (1), 721-729.
- Srivastava, S.K., K.V., Gupta, D., Mohan. 1997. Removal of lead and chromium by activated slag-A blast-Furnace waste. *Journal of Environmental Engineering*, 5(2), 461-468.
- Thiruvengkatachari, R. 2008. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(3): 145-156.
- Weirich, D.B., et al. 2002. Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands. *Journal of Environmental Technology*, 36(3), 328 -336.
- Zhou, D., et al. 2004. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. *Journal of Water Research*, 38(5), 2643-2650.