

مطالعه کارائی زیست فیلتر ستونی چای کمپوست برای حذف برخی یون‌های فلزی

سنگین از محلول‌های آبی

الهامه محمدپور^۱، محمدرضا یافتیان^۲، عباسعلی زمانی^۳، پروین غربانی^{۴*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۰۷، ش.ص ۸۰-۶۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۲/۱۸)

چکیده

در مطالعه حاضر، یک بیوفیلتر جدید با استفاده از چای کمپوست تهیه و در مطالعه حذف یون‌های Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} به کار برده شد. در این تحقیق تاثیر عامل pH در محدوده ۲ تا ۶ بر روی فرآیند حذف فلزها نشان داد که بهترین pH برای حذف این یون‌ها برابر $\text{pH}=5$ می‌باشد. تاثیر زمان و مقدار جذب شده در روی فرآیند حذف مطالعه شد و نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و مقدار جاذب، درصد حذف افزایش می‌یابد. بررسی سرعت عبور محلول حاوی یون‌های فلزی در محدوده ۲ تا ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه نشان داد که با افزایش سرعت عبور محلول از ستون کارآیی حذف کاهش می‌یابد. از بین سه ایزوترم مورد استفاده لانگمویر، فرونولیچ و تمکین، داده‌های تجربی با مدل ایزوترم فرونولیچ تطابق بهتری نشان دادند. همچنین مدل سینتیکی شبه درجه دوم نسبت به مدل‌های شبه درجه اول، معادله ساده ایلویچ و تابع توان مطابقت بیشتری نشان داد. داده‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی توماس، بور-آدامز و یان نشان داد که داده‌های تجربی با هر دو مدل سینتیکی توماس و بور-آدامز تطابق داشتند. نتایج نشان داد که بیوفیلتر ستونی تهیه شده با چای کمپوست کارائی بالائی در حذف فلزات سنگین کبات، مس، نیکل و سرب دارد و قادر است بیش از ۹۵٪ از فلزات مذکور را در مدت زمان ۳۰ دقیقه حذف کند.

واژه‌های کلیدی: چای کمپوست، جاذب طبیعی، فلزات سنگین، جذب سطحی.

^۱- کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، ایران

^۲- استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

^۳- استادیار، گروه علوم محیط زیست، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

^۴- استادیار، گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: p-gharbani@iau-ahar.ac.ir

پیشگفتار

دهه اخیر، جذب فلزهای سنگین بر روی جاذبهای طبیعی به سبب ارزان بودن این جاذبهای کاربرد آسان و کارآمد در جadasازی و خالص‌سازی فلزهای سنگین از محلول‌های آبی، اهمیت زیادی پیدا کرده است [۱۴-۸]. واژه جذب زیستی به حالت‌های مختلف جدا کردن فلز به کمک زیست توده^۵ که می‌تواند مرده نیز باشد، اطلاق می‌گردد. جadasازی فلز با استفاده از قسمت‌های مختلف سلول، می‌تواند طی سازوکارهای مختلفی صورت گیرد. در روش جذب زیستی، از زیست توده به عنوان ماده اولیه استفاده می‌گردد. این فرایند می‌تواند به صورت سیستم بسته^۶ یا جریان پیوسته انجام گیرد. برای یک سیستم جریان پیوسته یک ستون حاوی جاذب ثابت شده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مواد از منابع گیاهی و همچنین از دورریز برخی از فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی به دست می‌آیند. از جمله بیومواد گیاهی می‌توان به چای کمپوست اشاره کرد. به عصاره به دست آمده از محلول آب و ورمی، عصاره کمپوست می‌گویند که نوعی کود زیستی مایع بوده و دارای عناصر ریز مغذی فراوان است. به بیان علمی‌تر چای کمپوست، عبارتست از مایعی که از کمپوست تخمیر شده خارج می‌گردد یا به عبارتی آبی است که به واسطه فعالیت ارگانیسم‌ها از کمپوست حاصل می‌شود. هدف تولید چای کمپوست در واقع تکثیر و افزایش باکتری‌ها، قارچها، نماتدها، پروتوزواهای مفید موجود در کمپوست یا ورمی کمپوست می‌باشد. این محصول که یک ساختار محلول آبی دارد به سادگی از کمپوست کرمی استخراج می‌شود. کلمه چای از آن جهت به این فرآورده اطلاق شده است که فرآوری آن از کرمی کمپوست در برخی قسمت‌ها شبیه به تهیه چای است و به علاوه رنگ آن نیز شبیه به چای می‌باشد [۱۵]. کاه گندم برای جذب زیستی مس (II) و کادمیم (II) با استفاده از یک سیستم بسته و یک سیستم جریان پیوسته در یک ستون به کار گرفته شده است و به ترتیب درصد حذفی برابر با ۸۵٪ و ۷۸٪ به دست آمد [۱۶]. از پر مرغ به عنوان یک جاذب برای حذف فلزهای سنگین روی از محلول‌های آبی در هر دو سیستم بسته و جریان پیوسته استفاده شده است [۱۷]. در تحقیقی حذف و تثبیت فلزات سنگینی مانند آهن، منگنز و نیکل با

گسترش تمدن در دهه گذشته، باعث افزایش آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین در محیط زیست شده است که یک خطر جدی برای حیات موجودات زنده به‌شمار می‌آید. به همین سبب کنترل سطح این آلودگی و حذف آن‌ها از منابع آب اهمیت زیادی در بین زمینه‌های مختلف محیط زیستی دارد [۱]. در حال حاضر فعالیت‌های بشری و کاربردهای فراوان فلزهای سنگین و بهره‌برداری از منابع و معادن جهان، باعث شده است که عناصر شیمیایی از خاک خارج شده و در محیط زیست پخش شوند که بیش‌ترین سهم را در پخش فلزهای سنگین در آب و خاک دارند [۲]. سرب، کادمیم، روی، جیوه، نیکل، آرسنیک، الومینیوم، آهن، پلاتین، اورانیم و مس نمونه‌هایی از فلزهای سنگین هستند. بیش‌تر این عنصرها، نقش مهمی در فعالیت زیستی موجودات زنده بازی می‌کنند و در مقدارهای کم ضروری هستند. در حالی‌که وجود مقدار زیاد بعضی از آن‌ها (مانند سرب، کادمیم، جیوه، نیکل یا نقره) می‌تواند منجر به مسمومیت یا مرگ شود [۲]. با توجه به اهمیت کنترل و حذف این عنصرها در محیط زیست مطالعه‌های زیادی در زمینه اندازه‌گیری و حذف آن‌ها در منابع مختلف انجام شده است. از آن‌جا که این فلزها نمی‌توانند از طریق شیمیایی یا فرآیندهای زیستی در طبیعت تجزیه گردد اگر وارد زنجیره غذایی شوند، تجزیه نشده و فقط بر مقدارشان افزوده خواهد شد. وجود این فلزها در منابع آبی حساسیت بیش‌تری دارد و مقدار مجاز هر کدام از فلزها در آب متفاوت است [۳]. حذف فلزهای سنگین از نمونه‌های آب با روش‌های متعددی از قبیل استخراج حلالی، استخراج فاز جامد، تهشینی در اثر نیروی جاذبه، تهشینی با صاف کردن غشایی، الکترودیالیز، تبادل یون، اسمز معکوس، رسوب شیمیایی، جadasازی غشایی، شناورسازی، روش‌های الکتروشیمیایی، جذب سطحی و ... صورت می‌گیرد [۴-۵]. فن آوری جذب به دلیل سادگی و موثر بودن در حذف فلزات سنگین، به عنوان یک روش موثر در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی اهمیت زیادی پیدا کرده است [۶]. ویژگی یک فرایند جذب زیستی به‌وسیله معادله‌های ایزوترم جذب ارزیابی می‌شوند. ایزوترم‌ها همچنین ابزارهای مفیدی در تفسیر سازوکار جذب زیستی هستند [۷]. در

^۵-Biomass

^۶-Batch

در این تحقیق از چای کمپوست حاصل از پوست بادام زمینی به عنوان جاذب طبیعی برای حذف برخی فلزهای سنگین از قبیل سرب، کبالغ، مس و نیکل در سیستم جریان پیوسته استفاده شده است. در این راستا تاثیر pH، غلظت اولیه فلز، مقدار جاذب، سرعت جریان خروجی و مدت زمان تماس نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

چای کمپوست که در اثر فعالیت‌های زیستی کرم‌های خاکی بر روی پسماندهای کشاورزی تهیه می‌شود از شرکت شیمی کودسازان معراج لاهیجان تهیه شد. سرب نیترات، کبالغ نیترات، مس نیترات و نیکل نیترات، هیدروکسید سدیم و هیدروکلریک اسید از شرکت مرک خریداری شدند.

آماده کردن جاذب

جادب چای کمپوست استفاده شده در این آزمایش، در اثر فعالیت‌های زیستی کرم خاکی بر روی پوست بادام زمینی تهیه شده است که یک نوع کود زیستی مایع است. جاذب سه مرتبه و هر بار به مدت ۳۰ دقیقه در ۵۰۰ سی سی آب مقطر با همزن مکانیکی مدل Heidolph RZR2021 هم زده و شسته شد. سپس با قرار دادن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (آون خلا PFR-1000، EYELA) در آزمایش‌های جاذب به کار گرفته شد.

تعیین pH نقطه صفر بار (pHZPC) جاذب

برای تعیین pH نقطه صفر بار (pHZPC) چای کمپوست مورد استفاده، ۲۰ میلی لیتر از محلول NaOH (۱ N) در بشرهای ۵۰ میلی لیتری ریخته شده و pH آن‌ها با استفاده از سود یا هیدروکلریک اسید ۱/۰ نرمال بین ۲ تا ۱۲ تنظیم شد. سپس ۰/۵ گرم از چای کمپوست به داخل هر محلول اضافه شد. بعد از ۲۴ ساعت pH آن‌ها اندازه‌گیری و در برابر pH اولیه رسم شد. نقطه تلاقی به عنوان pH_{pzc} در نظر گرفته شد [۲۵].

استفاده از کمپوست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که کمپوست در محدوده pH=۲-۴، نسبت کمپوست به خاک ۶۰ به ۴۰ گرم و همچنین مدت زمان ۲۱ روز بیشترین مقدار جاذب را دارد. در این شرایط بهینه درصد جاذب فلزات آهن، منگنز و نیکل به ترتیب در حدود ۶۰/۵۰، ۸۰/۳۱ و ۸۰/۸۰ درصد به دست آمد [۱۸]. در تحقیقی کارایی حذف فلزات سنگین و رنگ از آب و پساب با استفاده از پسماندهای کشاورزی مطالعه شد. در مورد فلزات سنگین بیشترین کارایی حذف مربوط به سبوس برنج، پوست سبز پسته و پوست پرتقال با کارایی بیش از ۹۹ درصد جاذب و کمترین آن مربوط به پوست انار بود [۱۹]. در سال ۲۰۱۲، از پسماندهای میوه و گیاهی به عنوان بیو جاذب در حذف فلزات سنگین استفاده کردند که کارایی در حدود ۷۹٪ نشان داد [۲۰]. در مطالعه دیگری از جاذب‌های زیستی برای حذف فلزات سنگین استفاده شد و ظرفیت آن‌ها برای حذف فلزات مختلف محاسبه شد [۲۱]. در پژوهشی تغییرات غلظت فلزات سنگین طی فرایند ورمی کمپوست از پسماندهای کشاورزی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که ورمی کمپوست تهیه شده قابلیت استفاده در کاربردهای کشاورزی را دارد [۱۵]. در تحقیقی جاذب یون‌های فلزی Ni(II) از محلول آبی توسط زغال تهیه شده از چای، به عنوان جاذبی ارزان قیمت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که جاذب کربنی تهیه شده، جاذبی با ظرفیت بالا برای حذف یون‌های Ni(II) از محلول‌های آبی آلوده است [۲۲]. در تحقیقی جداسازی فلزات سنگین کروم و کادمیوم از پساب‌های صنعتی با استفاده از ضایعات کشاورزی بررسی شد. در زمینه حذف کروم موادی مانند خاک اره درخت راجی، پوست برنج، زائدات چای، تفاله نیشکر و پوست درخت اکالیپتوس بیشترین میزان حذف را داشتند (حذف بالای ۹۰٪) و در مورد حذف فلز کادمیوم، گرانول مرجان آهکی، پوست برنج، ساقه ذرت، خاک اره و بیومس گیاه رازیانه بالاترین میزان حذف این فلز را به خود اختصاص دادند [۲۳]. ضایعات کشاورزی مانند سبوس برنج و پوسته بادام زمینی و ... نیز برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفتند و توانستند ۸۹٪ از فلزات را حذف کنند [۲۴].

ایزوترم جذب

ایزوترم‌های جذب معادله‌های ریاضی هستند که رابطه بین مقدار جذب یک یون بهوسیله فاز جامد و غلظت آن در محلول در حال تعادل را در دمای ثابت نشان می‌دهند و به عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش‌بینی میزان جذب، نوع و شدت برهم‌کنش جاذب و جذب شونده می‌باشند. از معروف‌ترین آن‌ها می‌توان معادله‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین را نام برد [۲۶]. ایزوترم جذب چند لایه برای سطوح ناهمگن توسط ایزوترم فروندلیچ بیان می‌شود؛ اما در مدل جذب لانگمویر فرض می‌شود که جذب تک‌لایه‌ای است و سطح جاذب دارای مکان‌های با انرژی مساوی است که هر مولکول جذب شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می‌شود. در ایزوترم تمکین نیز فرض می‌شود که به دلیل برهم‌کنش‌های جاذب/جذب‌شونده گرمای جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد. شکل عمومی این سه ایزوترم به ترتیب در رابطه (۳)، (۴) و (۵) بیان شده است [۲۶]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}b} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}(\log C_e) \quad (4)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(aC_e) \quad (5)$$

در این روابط، q_e مقدار میلی‌گرم جذب شونده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلز (میلی‌گرم در لیتر)، Q_{max} بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی (میلی‌گرم بر گرم)، b ثابت تعادلی جذب لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم) و ثابت تمکین و شاخص گرمای جذب (کیلوژول بر مول)، K_f و $1/n$ ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب شاخص‌های ظرفیت و شدت جذب، R ثابت گاز (کیلوژول بر مول بر کلوین) و a ثابت تمکین (لیتر بر گرم) می‌باشد [۲۶].

سینتیک

علاوه بر مطالعه‌های تعادل، سینتیک جذب نیز در فرآیند جذب از اهمیت زیادی برخوردار است. معادله‌های مختلفی به منظور بررسی رفتار سینتیکی جذب استفاده

تهیه محلول فلزهای سنگین

برای تهیه محلول‌های اولیه فلزهای سنگین از نمک سرب نیترات، کبالت نیترات، مس نیترات و نیکل نیترات استفاده شد. برای تهیه محلول سرب، کبالت، مس و نیکل در ابتدا یک محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک آن‌ها تهیه شد. در آزمایش‌های بعدی از محلول‌های رقیق شده آن‌ها استفاده شد.

روش انجام آزمایش جذب به صورت پیوسته

حجم مشخصی از محلول یون‌های فلزی با غلظت معین جهت آزمایش‌های جذب به کار برد شد. در ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر از این محلول برای تعیین غلظت ابتدایی جدا شد و باقی‌مانده محلول از داخل ستونی به طول ۱۵ سانتی‌متر و قطر ۳ سانتی‌متر حاوی مقدار مشخصی از جاذب، عبور داده شد و سرعت خروجی از طریق پمپ خلا تنظیم گردید. غلظت محلول عبوری از ستون با دستگاه جذب اتمی Varian 220 AA اندازه‌گیری شد. این کار در مقادیر مختلفی از pH، غلظت اولیه فلز، مقدار جاذب، سرعت جريان خروجی و مدت زمان تماس بررسی شد و نتایج بر حسب درصد جذب به دست آمد.

محاسبات درصد جذب

پس از اندازه‌گیری مقدار فلزهای سنگین مورد مطالعه بهوسیله دستگاه جذب اتمی، ظرفیت جذب یا مقدار ماده جذب شده بر سطح جاذب بر حسب میلی‌گرم ماده جذب شده بر گرم جاذب (q_t) و درصد جذب (Up) از رابطه‌های زیر به دست آمد:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

$$Up = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

C_t غلظت فلز در هر لحظه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، C_0 غلظت اولیه آن بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و W جرم جاذب به کار برد شده بر حسب گرم است.

$$\ln\left(\frac{c_i}{c} - 1\right) = \frac{K_Y c_i}{F} \ln(V) - \frac{K_Y c_i}{F} \ln\left(\frac{K_Y c_i M}{F}\right) \quad (12)$$

در روابط فوق، c غلظت محلول ورودی به ستون حاوی جاذب (میلی گرم بر لیتر)، c غلظت محلول خروجی از ستون حاوی جاذب (میلی گرم بر لیتر)، N_0 ظرفیت جذب (میلی گرم بر لیتر)، q_t ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)، K_{BA} ، K_{TH} ، K_y به ترتیب ثابت توماس، ثابت بور-آدامز، ثابت یان، F سرعت جريان محلول (میلی لیتر بر دقیقه)، M مقدار جاذب (گرم) و V حجم محلول (میلی لیتر) می‌باشد.

شده است که پرکاربردترین آن‌ها، معادله شبه درجه اول و شبه درجه دوم است. در این کار از معادله‌های سینتیکی دیگری از جمله معادله ساده ایلویچ^۷ وتابع توان^۸ نیز استفاده شده است [۲۷ - ۲۹]. معادله‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم، معادله ساده ایلویچ وتابع توان به ترتیب در معادله‌های (۶) تا (۹) نشان داده است [۲۹]:

$$\log(q - q_e) = \log q_e - \frac{K_{1ads}}{2.303} t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_{2ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

$$q = a + 2.303 b \log t \quad (8)$$

$$\log q = \log a + b \log t \quad (9)$$

که در این روابط، q_e و q به ترتیب، میزان جذب یون فلزی بر روی جاذب در حالت تعادل و در هر یک از زمان‌های مورد مطالعه بر حسب میلی گرم بر گرم، K_1 ثابت معادله شبه درجه اول، K_2 ثابت معادله شبه درجه دوم، a و b ثابت‌های معادله ساده ایلویچ وتابع توان می‌باشند. هر دو ویژگی تعادلی و سینتیکی ماده جاذب برای ارزیابی کمی عملکرد آن و برای طراحی فرآیند ضروری هستند. علاوه بر این، معادله‌های سینتیکی توماس^۹، بور-آدامز^{۱۰} و یان^{۱۱} به منظور بررسی رفتار سینتیکی جذب یون‌های فلزی توسط جاذب استفاده شد که به ترتیب در معادله‌های (۱۰) تا (۱۲) نشان داده شده است [۳۰]:

$$\ln\left(\frac{c_i}{c} - 1\right) = \frac{K_{TH} q_T M}{F} - \frac{K_{TH} c_i V}{F} \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{c_i}{c} - 1\right) = K_{BA} N_0 \frac{Z}{V} - K_{BA} C_i t \quad (11)$$

% N	pH	C/N	Ec ($\mu\text{s}/\text{m}^2$)	% P	روطوبت
۱/۹-۲/۵	۷	۲۲	۲/۶	۱/۶	۲۱/۷
% C	% K	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	
۴۶	۱/۲۵	۸۴۰	۲۱۵	۲۴۰	

برای شناسایی گروه‌های عاملی قبل و بعد از فرایند جذب از ساختار چای کمپوست، طیف FT-IR گرفته شد (شکل ۱).

⁷ Simple Elovich

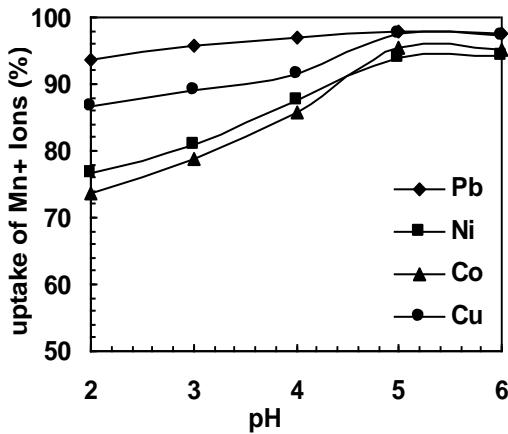
⁸ Power function

⁹ Thomas

¹⁰ Bohart-Adams

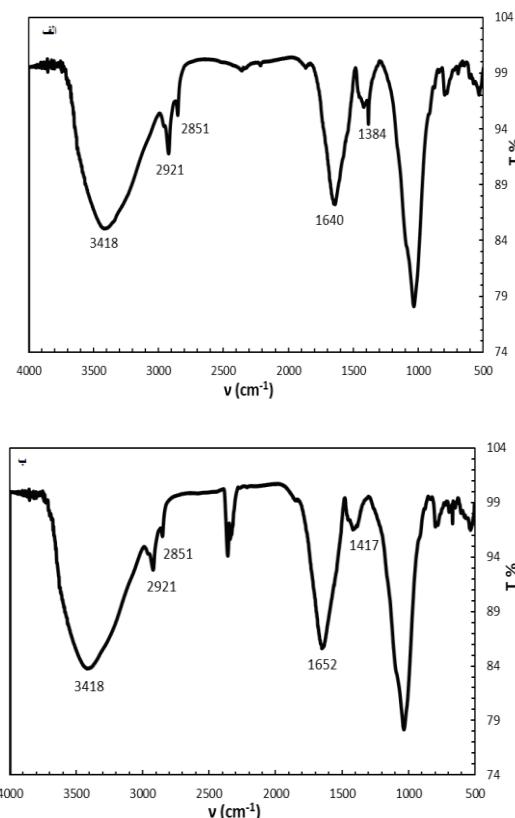
¹¹ Yan

بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- اثر pH در جذب یون‌های فلزی توسط چای کمپوست. شرایط آزمایش: مقدار جاذب ۸ g، زمان ۸ min، غلظت اولیه یون‌های فلزی ۵۰ mg/L، حجم محلول ۹۰ mL، سرعت جریان محلول ۱/۸ ml/min، دمای محیط

برای این منظور ۹۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون‌های فلزی در گستره pH ۲ تا ۶ از ستون حاوی ۸ گرم از جاذب چای کمپوست در مدت زمان ۳۰ دقیقه عبور داده شد و سپس بازدهی جذب یون‌های فلزی با اندازه‌گیری غلظت محلول قبل و بعد از جذب محاسبه شد. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، میزان جذب در pH بالاتر از ۴ برای هر چهار یون بیشترین مقدار می‌باشد که به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی مابین یون‌های فلزی با بار مثبت و جاذب با بار منفی می‌باشد. طبق آزمایشات pHzpc چای کمپوست در حدود ۴ به دست آمد. در واقع چای کمپوست در pH=۴ بدون بار سطحی، در pH<۴ دارای بار سطحی مثبت و در pH>۴ دارای بار سطحی منفی است. از آنجایی که یون‌های فلزات در محلول دارای بار مثبت هستند لذا در pH<۴ دافعه الکترواستاتیکی، باعث کاهش جذب و در pH>۴ جاذبه الکترواستاتیکی، باعث افزایش جذب خواهد شد. از طرفی به دلیل اینکه بیشتر این یون‌های فلزی در pH>۶ رسوب می‌کنند [۳۱]. لذا در



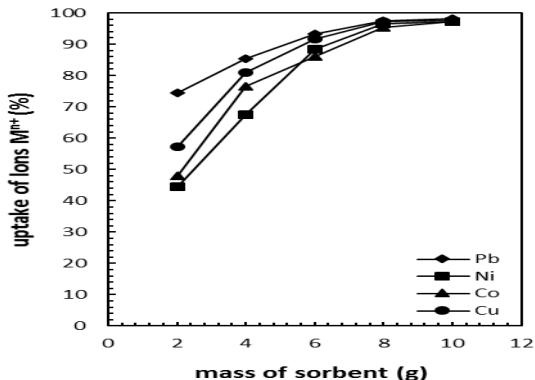
شکل ۱- طیف FT-IR چای کمپوست (الف) قبل از جذب (ب) بعد از جذب

در شکل الف، پیک مشاهده شده در ۳۴۱۸ cm⁻¹ حاکی از وجود گروه OH و NH است. نوار موجود در ۲۹۲۱ cm⁻¹ =C-H مربوط به کششی، ۲۸۵۱ cm⁻¹ به C-H ۱۶۴۰ cm⁻¹ مربوط به C=C و C=N ۱۳۸۴ cm⁻¹ مربوط به C-O می‌باشد. در طیف ب که بعد از فرایند جذب گرفته شده است، تفاوت چشمگیری در مقایسه با شکل الف دیده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب به صورت فیزیکی انجام گرفته یعنی فلزات فقط به صورت فیزیکی به سطح جاذب چسبیده و وارد ساختار آن نشده‌اند. به همین دلیل طیف FT-IR پس از جذب تفاوت چندانی با قبل از جذب نداشته است. در این قسمت نتایج اثر پارامترهای اصلی در جذب سطحی فلزات سنگین آورده شده است.

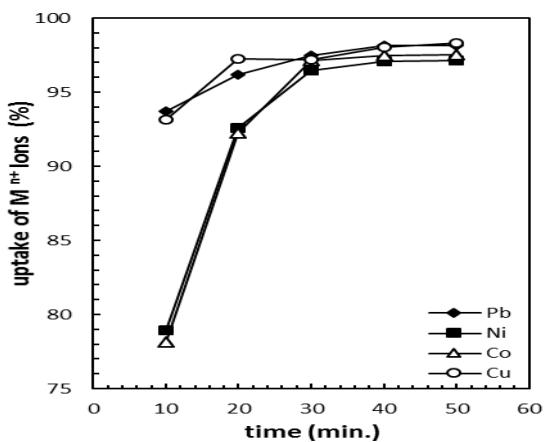
اثر pH

pH یک عامل بسیار مهم در فرایند جذب سطحی می‌باشد. لذا در این تحقیق در pHهای مختلف در صد حذف یون‌های فلزی با استفاده از چای کمپوست مورد

تعداد جایگاه‌های در دسترس چای کمپوست جهت جذب یون‌های فلزی بر روی آن‌ها بسیار زیاد بوده؛ اما به تدریج و با گذشت زمان، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب کنترل می‌شود[۳۲]. در لحظه تعادل یعنی ۳۰ دقیقه درصد حذف هر چهار یون فلزی مابین ۹۵-۹۷٪ بود.



شکل ۳- اثر مقدار جاذب در جذب یون‌های فلزی توسط چای کمپوست. شرایط آزمایش: مقدار جاذب ۵ g، زمان ۳۰ min، غلظت اولیه یون‌های فلزی ۵.۰ mg/L، حجم محلول ۹۰ mL، pH ۵.۰، سرعت ۵ ml/min، دمای محیط ۲۰-۳۰°C.



شکل ۴- اثر زمان در جذب یون‌های فلزی توسط چای کمپوست. شرایط آزمایش: مقدار جاذب ۸ g، غلظت اولیه یون‌های فلزی ۵.۰ mg/L، حجم محلول ۹۰ mL، pH ۵.۰، دمای محیط ۲۰-۳۰°C.

pH میزان جذب تغییر چندانی نمی‌کند. بنابراین برای ادامه کار pH=۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. از طرفی، کم بودن میزان جذب در pHهای اسیدی به رقابت یون‌های H⁺ و یون‌های فلزی برای جذب، روی سطح نسبت داده می‌شود. از آنجائی که پیروز رقابت، یون‌های H⁺ است لذا درصد جذب کاهش می‌یابد[۳۱]. مطابق شکل با افزایش pH از ۲ تا ۵ درصد حذف نیکل، کبالت، مس و سرب به ترتیب از ۷۶ به ۷۴٪، ۸۶ به ۸۵٪ و ۹۳ به ۹۸٪ افزایش یافت. در واقع تغییر pH در مورد کبالت و نیکل موثرتر بوده است.

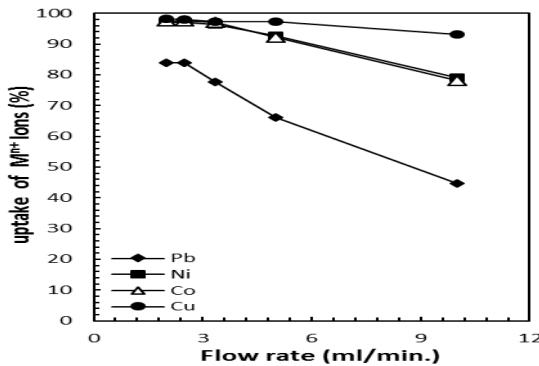
اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب بر میزان جذب یون‌های فلزی توسط جاذب چای کمپوست مطالعه شد. برای این منظور، مقدادیر ۲ تا ۱۰ گرم از جاذب و غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از مخلوط یون‌های سرب(II)، کبالت(II)، مس(II) و نیکل(II) استفاده شد و پس از ۳۰ دقیقه عبور از سه‌تون حاوی مقدارهای مختلف جاذب، غلظت یون‌های محلول قبل و بعد از جذب اندازه‌گیری و بازده جذب محاسبه شد. مطابق شکل ۳ با افزایش مقدار جاذب میزان حذف یون‌های فلزی افزایش می‌یابد چرا که با افزایش مقدار جاذب مکان‌های در دسترس برای جذب یا در واقع تعداد جایگاه‌های فعال افزایش می‌یابد و کارآیی جذب بالا می‌رود. در نهایت برای بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر روی میزان جذب یون‌های فلزی، مقدار ۸ گرم از چای کمپوست به عنوان جاذب انتخاب شد. تغییرات درصد حذف با افزایش مقدار جاذب برای مس، نیکل، سرب و کبالت به ترتیب از ۴۶ تا ۹۹٪، از ۴۴ تا ۹۹٪، از ۷۴ تا ۹۹٪ و از ۴۶ تا ۹۹٪ به دست آمد.

اثر مدت زمان تماس

برای بررسی مدت زمان تماس تعادلی در زمان‌های مختلف، میزان جذب یون‌های فلزی بررسی شد و نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، به دلیل امکان تماس بیشتر مواد جذب شونده با جاذب، مقدار جذب افزایش می‌یابد. البته با افزایش زمان تماس مقدار جذب ثابت باقی می‌ماند. مطابق شکل ۴ یعنی بعد از زمان ۳۰ دقیقه مقدار جذب ثابت می‌شود. در واقع در لحظات اولیه،

آزمایش‌هایی برای ۹۰ میلی‌لیتر محلول یون‌های فلزی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در ستون حاوی ۸ گرم از چای کمپوست به صورت جدأگانه انجام شد. جریان خروجی از طریق شیری که در دهانه پمپ خلا قرار داشت، تنظیم شد و آزمایش در سرعت‌های مختلف صورت گرفت. همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت جریان خروجی، میزان جذب توسط جاذب کاهش می‌یابد؛ چون با افزایش سرعت، زمان عبور محلول از ستون و در پی آن زمان تماس محلول با جاذب کاهش می‌یابد، در نتیجه کارآیی جذب یون‌های فلزی توسط جاذب کم می‌شود.



شکل ۶- تاثیر سرعت خروجی محلول یون‌های سرب، کبالت، مس و نیکل توسط جاذب چای کمپوست. شرایط آزمایش: pH ۵، محلول ۵ mg/L، مقدار یون‌ها ۵۰ mg/L، مقدار جاذب ۸ g، سرعت جریان محلول ۱/۸ ml/min، حجم محلول ۹۰ mL.

بررسی ایزوتوپ متعادلی

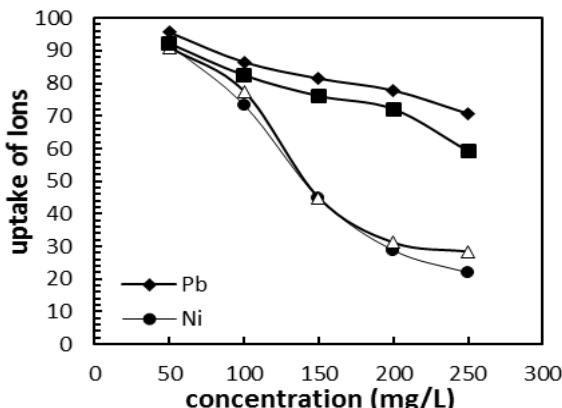
در این تحقیق، مدل‌های لانگمیر، فرونالدیچ و تمکین به منظور تعیین کمی سیستم‌های جذب سطحی متعادلی و ناهمگن به کار رفتند. با توجه به ضرایب همبستگی، داده‌های تجربی با ایزوتوپ فرونالدیچ مطابقت بهتری را نشان دادند (جدول ۲).

بررسی سینتیک واکنش

برای بررسی سینتیک واکنش معادله‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم، معادله ساده ایلویچ وتابع توان مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که داده‌های آزمایش با سینتیک شبه درجه دوم هم‌خوانی بیشتری دارند (جدول ۳).

اثر غلظت اولیه یون‌های فلزی

برای مطالعه اثر غلظت ابتدایی یون‌های سرب(II)، کبالت(II)، مس(II) و نیکل(II)، غلظت‌های ۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در حضور مقدار ۸ گرم از چای کمپوست بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه از ۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یون فلز، کارآیی حذف کاهش می‌یابد (شکل ۵) به گونه‌ای که به ترتیب برای کبالت، مس، نیکل و سرب از ۹۰ به ۳۰٪، ۹۰ به ۶۵٪، ۹۰ به ۲۲٪ و ۹۶ به ۷۰٪ حاصل شد.



شکل ۵- اثر غلظت اولیه یون‌های فلزی در جذب یون‌های فلزی توسط چای کمپوست. شرایط آزمایش: زمان ۳۰ min، حجم محلول ۹۰ mL، pH ۵، محلول ۵ mg/L، مقدار جاذب ۸ g، سرعت جریان محلول ۱/۸ ml/min، دمای محیط

علت این است که با افزایش مواد جذب شونده روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب روی جاذب اشباع می‌شود [۳۲]. از دیگر عوامل مؤثر در کاهش راندمان جذب سطحی در غلظت‌های بالا به دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های جذب شده بر روی چای کمپوست و یون‌های فلزی موجود در محلول می‌توان اشاره کرد که به نحو مؤثری مانع از افزایش درصد جذب سطحی می‌شوند [۳۳]. می‌توان برای جلوگیری از کاهش میزان حذف یون‌های فلزی مقدار جاذب را در ستون افزایش داد.

اثر سرعت جریان خروجی

برای اندازه‌گیری تاثیر سرعت عبور محلول در حذف یون‌های فلزی، محلول اولیه حاوی یون‌های فلزی با سرعت‌های متفاوتی از فیلتر عبور داده شد. برای این کار،

جدول ۳ - پارامترهای مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، ساده ایلویچ و تابع توان در فرآیند حذف یون‌های فلزی با استفاده از بیوفیلتر چای کمپوست

پارامترهای معادله شبه درجه اول		
M ⁿ⁺	K ₁	R ²
Pb ²⁺	۰/۲۰۹۱	۰/۸۲۶۱
Ni ²⁺	۰/۲۰۸۶	۰/۹۶۹۸
Co ²⁺	۰/۲۰۰۴	۰/۹۸۴۳
Cu ²⁺	۰/۰۸۵۷	۰/۸۹۲۶

پارامترهای معادله شبه درجه دوم		
M ⁿ⁺	K ₂	R ²
Pb ²⁺	/۴۶۷۴	۱/۰
Ni ²⁺	/۰۰۰۳	۰/۹۹۹۲
Co ²⁺	/۶۶۷۴	۰/۹۹۸۹
Cu ²⁺	/۶۴۱۵	۱/۰

پارامترهای معادله ساده ایلویچ			
M ⁿ⁺	a	b	R ²
Pb ²⁺	/۵۵۳۹	۰/۰۱۸۴	۰/۹۶۹۰
Ni ²⁺	/۲۷۲۹	۰/۰۵۶۶	۰/۸۷۵۱
Co ²⁺	/۲۷۵۱	۰/۰۶۴۶	۰/۸۸۰۸
Cu ²⁺	/۵۳۶۰	۰/۰۱۸۸	۰/۸۶۸۵

پارامترهای معادله تابع توان			
M ⁿ⁺	a	b	R ²
Pb ²⁺	/۵۵۶۲	۰/۰۳۰۲	۰/۹۶۷۶
Ni ²⁺	/۲۹۸۷	۰/۱۲۹۸	۰/۸۶۵۰
Co ²⁺	/۳۰۶۸	۰/۱۴۰۰	۰/۸۷۱۰
Cu ²⁺	/۵۳۸۳	۰/۰۳۱۹	۰/۸۶۵۸

جدول ۲ - ثابت‌های بدست آمده از هم‌دانای جذب بیون‌های سرب، نیکل، کبالت و مس توسط جاذب چای کمپوست

[M ⁿ⁺]	نمکین	فرندیچ	نگ‌موبر
Pb ²⁺	۲/۴۵۹	۰/۳۳۵۵	۰/۰۴۷۹
Ni ²⁺	۱۵/۹۴۰	۱۷/۷۵۴	۰/۹۳۵۵
Co ²⁺	۰/۸۵۵	۰/۹۴۴۵	۰/۹۷۳۴
Cu ²⁺	۰/۶۳۹	۰/۹۴۶۳	۰/۹۷۷۱

جدول ۴ - پارامترهای مدل توماس، بور-آدامز و یان برای جذب یون‌های فلزی توسط جاذب چای کمپوست

پارامترهای مدل توماس				
M ⁿ⁺	K _{TH} (ml mg ⁻¹ min. ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)	Experi mental (mg g ⁻¹)	R ²
Pb ²⁺	۰/۲۸۴	/۵۳۲ ۲	۰/۴۸	۰/۹۷۹
Ni ²⁺	۰/۵۰۰	/۱۸۱ ۱	۰/۱۶	۰/۹۹۴
Co ²⁺	۰/۳۸۶	/۳۰۱ ۱	۰/۱۴	۰/۹۷۹
Cu ²⁺	۰/۳۶۵	/۹۹۵ ۱	۰/۷۰	۰/۹۸۹
پارامترهای مدل بور-آدامز				
M ⁿ⁺	K _{BA} (ml mg ⁻¹ min. ⁻¹)	N ₀ (mg ml ⁻¹)	R ²	
Pb ²⁺	۰/۲۹۵	۶/۵۴۲	۰/۹۷۶	
Ni ²⁺	۰/۵۳۰	۳/۰۱۹	۰/۹۹۵	
Co ²⁺	۰/۴۲۸	۳/۱۶۷	۰/۹۷۲	
Cu ²⁺	۰/۳۸۵	۵/۰۹۸	۰/۹۸۷	
پارامترهای مدل یان				
Mn ⁺ⁿ	K _y (ml mg ⁻¹ min. ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)	R ²	
Pb ²⁺	۳۵/۴۱۵	۰/۰۰۶	۰/۹۹۷۹	
Ni ²⁺	۵۹/۳۳۳	۰/۰۰۴	۰/۹۴۵	
Co ²⁺	۴۹/۲۶۲	۰/۰۰۵	۰/۹۸۸	
Cu ²⁺	۴۳/۳۴۱	۰/۰۰۵	۰/۹۴۶	

بر اساس نتایج آزمایشگاهی و با توجه به ضرایب همبستگی و ظرفیت جاذب به دست آمده از معادله‌های سینتیکی توماس، بور-آدامز و یان [۱۷]، داده‌های تجربی با هر دو مدل سینتیکی توماس و بور-آدامز تطابق داشتند. هر چند بر طبق ضرایب همبستگی که برای چهار فلز سرب، کبات، مس و نیکل که از مدل یان به دست آمد داده‌های آزمایشگاهی با این مدل نیز مطابقت داشتند؛ ولی ظرفیت جذبی که با استفاده از مدل یان محاسبه شد، نشان داد که این مدل برای بررسی سینتیکی این پژوهش مناسب نمی‌باشد. داده‌های مربوط به این مدل‌های سینتیکی در جدول ۴ مشاهده می‌شود.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر با استفاده از بیوفیلتر ستونی چای کمپوست، حذف یون‌های سرب، کبات، نیکل و مس pH=۵ بررسی شد و بهترین pH برای حذف این یون‌ها ۳۰ تعیین شد و جذب سطحی بر روی این جاذب در دقیقه به تعادل رسید. در بررسی سه ایزووترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین با توجه به مقادیر ضرایب همبستگی، ایزووترم فروندلیچ مطابقت بهتری را با داده‌های حاصل نشان داد. همچنین داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم مطابقت بیشتری را نشان دادند. داده‌های تجربی با هر دو مدل سینتیکی توماس و بور-آدامز تطابق داشتند. با توجه به نتایج، بیوفیلتر تهیه شده با استفاده از چای کمپوست حاصل از پوست بادام زمینی، پتانسیل خوبی در بازیافت یون‌های فلزی و همچنین پیش‌تغليظ آن‌ها دارد.

References:

- 1- K. Upendra, M. Bandyopadhyay, "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk", *Bioresource Technology*, Vol., 97, pp. 104–109, 2006.
- 2- B. Benguella, H. Benaissa, "Cadmium removal from aqueous solutions by chitin kinetic and equilibrium studies", *Water Research*, Vol., 36 , pp. 2463–2474, 2002.
- 3- E. Margarita Ramirez Carmona, A. Monica Pereira da Silva, G. Selma Ferreira Leite, H. Oscar Vasco Echeverri, Carlos Ocampo-Lopez, "Packed bed redistribution system for Cr(III) and Cr(VI) biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol., 43, pp. 428–432, 2012.
- 4- N.R.Bishnoi, M. Bajaj, N. Sharma, A. Gupta, "Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina", *Bioresource Technology*, Vol., 91, pp.305–307, 2004.
- 5- K. Kadiverlu, K.Thamaraiselvi, C. Namasivayam, "Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste", *Bioresources Technology*, Vol., 76, pp. 63-65 , 2001.
- 6- B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, "The Removal of Heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of lead and comparison of its adsorption with copper, " *Journal of Hazardous Materials*, Vol., 84, pp.83-94, 2001.
- 7- I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of American Chemical Society*, Vol., 40, pp.1361–1403, 1918.
- 8- A. Ozcan, A.S. Ozcan, S.Tunali, T. Akar, I. Kiran, "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*", *Journal of Hazardous Materials*, Vol., 124, pp. 200-208, 2005.
- 9- Y. Chang, D. Chen," Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-boundFe3O magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol., 283, pp. 446-451, 2005.
- 10- M. Prasad, S. Saxena, "Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral 4adsorbent", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*, Vol., 43, pp. 1512-1522, 2004.
- 11- Y.S. Ho, D.A. Jhonwase, C.F. Forster, "Batch nickel removal from aqueous solution by Sphagnum moss peat", *Journal of Water Resources*, Vol., 29, pp.1327-1332, 1995.
- 12- F.N.Acar, E.Malkoc, "The removal of chromium (VI) from aqueous solution by *Fagus orientalis L*, Bioresour", *The Journal of Technology Transfer* , Vol., 94, pp.13-15, 2004.
- 13- E.Malkoc, Y. Nuhoglu, "Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on fixed bed column", *Journal of Hazardous Materials*, Vol., 135, pp.328-336, 2006.
- 14- M. Malkoc, Y. Nuhoglu, "Investigation of Ni(II) removal from aqueous solution using tea factory Waste", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.,127, pp.120-128, 2005.

۱۵- س. م. خزایی، ح. یونسی و ج. عابدینی طربه، "تغییرات غلظت فلزات سنگین طی فرایند تولید ورمی

- کمپوست از پسماندهای آلی، "محیط شناسی، جلد ۱، شماره ۴، ص. ۲۱۰-۱۹۹. ۱۳۹۳.
- 16- H. Muhamad, H. Doan, A. Lohi, "Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺", Chemical Engineering Journal, Vol., 158 pp.369-377, 2010.
- 17- I.A. Aguayo-Villarreal, b.A.Bonilla-Petriciolet, V. Hernandez-Montoyaa, M. A. Montes-Moranc, H. E. Reynel-Avilaa, "Batch and column studies of Zn²⁺ removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents", Chemical Engineering Journal, Vol., 167, pp.67-76, 2011.
- ۱۸- ا. اسراری و و. خسروی، "حذف فلزات سنگین از خاک های آلوده با استفاده از کمپوست،" هفتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، ۱۳۹۳.
- ۱۹- م. نیکنام، ا. شهبازی و ج. فرجلو، "کاربرد و کارائی پسماندهای کشاورزی در حذف فلزات سنگین و رنگ از آب و پساب: مطالعات جذب بهینه،" فصلنامه انسان و محیط زیست، شماره ۳۱، ص ۳۸-۲۳، زمستان ۱۳۹۳.
- 20- S. Patel, "Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: summarizing the recent studies," Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, Vol 11 , pp. 365-380, 2012.
- 21- J. Wang, C. Chen, "biosorbent for heavy metals removal and their future , biotechnology advances ,," Biotechnology Advances, Vol 27, pp.195-226, 2009.
- ۲۲- م. کونانی و س. مشهدی ، "زغال فعال تهیه شده از چای به عنوان جاذب برای حذف Ni (II) از محلول‌های آبی،" اولین همایش ملی دانشجویی بیوتکنولوژی، ۱۳۹۱.
- ۲۳- س. م. ر. طیبان، ا. اترابی، ع.ا.، نجف پور، ح. علیدادی، م.ع.، ززلوی، "بررسی روش‌های بیوجذب فلزات سنگین کروم و کادمیوم از پساب های صنعتی با استفاده از زائدات کشاورزی،" فصلنامه علمی پژوهشی کمیته تحقیقات دانشجویی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مشهد، دوره ۱۶، شماره ۵۸، ص. زمستان ۱۳۹۱.
- ۲۴- م. سعیدفرجی، "حذف فلزات سنگین از آب با استفاده از ضایعات کشاورزی،" بیستمین کنگره ملی علوم و صنایع غذایی، تهران، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۹۰.
- ۲۵- م. م. باغملایی، م. صفری، ا. ابراهیمی، ر. کفایی و ب. رماوندی، بررسی جذب مس از محلول آبی توسط برگ علف پاگازه، مجله علمی پژوهان، دوره ۱۳، شماره ۱، ص. ۵۱-۴۲. پاییز ۱۳۹۳.
- 26- B.Kiran, A.Kaushik, "Cyanobacterial biosorption of Cr(VI): Application of two parameter and Bohart Adams models for batch and column studies", Chemical Engineering Journal, Vol., 144, pp. 391-394, 2008.
- 27- M. Namdeo, S. K. Bajpai, "Investigation of hexavalent Chromium uptake by synthetic magnetite nanoparticles", EJEAF Chemistry, Vol., 7 pp. 3082-3094,2008.
- 28- M. Namdeo, S. K. Bajpai, "Chitosan-magnetite nanocomposites (CMNs) as magnetic carrier particles for removal of Fe(III) from aqueous solution", Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects, Vol., 320 pp.161-168, 2008.
- 29- H. Jiang, Y. Xu, J. Zhang, L. Zhang, R. Han, "Pseudo second order kinetic model for the biosorption of lead on waste yeast: a comparison of linear and nonlinear methods and error analysis", Life Science Journal, Vol., 4 pp. 42-45, 2007.
- 30- H. Muhamad, H. Doan, A. Lohi, "Batch and continuous fixed-bed column

biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺", Chemical Engineering Journal, Vol., 158, pp. 369–377, 2010.

31- D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur, "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-a review", Bioresource Technology, Vol.99, pp.6017-6027, 2008.

-۳۲- م. عمامی، س. شیخعلی، ن. کراچی، " بررسی سینتیک و مدل‌های ایزوترمی جذب رنگهای آلی به وسیله نانوذرات مغناطیسی " مجله مواد نوین، دوره ۵، شماره ۴، تابستان، ص. ۲۶-۴۱. ۱۳۹۴

33- M. Nadeem Zafar, R. Nadeem, M. Asif Hanif, "Biosorption of nickel from protonated rice bran", Journal of Hazardous Materials, Vol., 143, pp. 478–485, 2007.

