مقاله اصیل پژوهشی

بررسی کارایی کربن فعّال تهیه‌شده از هسته خرما در جذب سیانید از فاضلاب سنتتیک

بهمن رماوندی[۱]، بهنام باریک‌بین[۲]، قربان عسگری[۳]، حسین قائدی[۴]

چکیده

زمینه و هدف: هسته خرما به دلیل در دسترس بودن و هزینه بسیار کم یک ماده اولیه مفید در تهیه کربن فعال می‌باشد. سیانید، به دلیل داشتن خواصّ سمی برای انسان و موجودات آبزی، یکی از معضلات مهم بهداشتی محسوب می‌شود. هدف از انجام این تحقیق، بررسی حذف سیانید از محیط آبی و پارامترهای مؤثر بر آن، به وسیله کربن فعال تهیه‌شده از هسته خرما بود.

روش تحقیق: در این مطالعه تجربی، کربن فعال، با استفاده از کوره الکتریکی در دمای ۷۵۰°C و زمان ۱۰۰ دقیقه تهیه شد. تأثیر pH (۲-۱۲)، غلظت سیانید (۱۰۰ تا ۳۰۰mg/L) و دوز کربن فعال (۰/۲۵ تا ۲g/L) بر فرآیند جذب سیانید مورد بررسی قرار گرفت. هر یک از آزمایشات، سه بار تکرار و میانگین درصد حذف ارائه شد.

یافته‌ها: جذب با مدل لانگمویر، با حداکثر ظرفیت جذب ۵۰/۲۱mg/g هم‌خوانی بیشتری داشت. ارزیابی سینتیکی نشان داد که جذب سیانید به جاذب، به طور واضح، از واکنش درجه دو کاذب تبعیت می‌نماید. جذب سیانید به جاذب مورد مطالعه، وابسته به pH بود و حداکثر جذب، از محلول با pH برابر ۹ به دست آمد. در pH بهینه ۹، بیش از ۹۷٪ سیانید، از محلول با غلظت ۱۰۰mg/L و دوز جاذب ۱/۲۵g/L طیّ زمان تماس ۴۰ دقیقه حذف گردید.

نتیجه‌گیری: کربن فعال تهیه‌شده از هسته خرما، یک جاذب کارآمد و کم هزینه برای حذف غلظت‌های مختلف سیانید از آب و فاضلاب است.

واژه‌های کلیدی: سیانید، جذب، هسته خرما، ایزوترم، سینتیک.

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۱؛ ۱۹ (۴): ۳۹۹- ۴۰۸

دریافت: ۱۳۹۱/۰۷/۰۵ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۱۷

[۱] استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران.

[۲] عضو مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، استادیار گروه بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

[۳] نویسنده مسؤول، استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
آدرس: همدان- روبروی پارک مردم- دانشگاه علوم پزشکی همدان- دانشکده بهداشت- گروه مهندسی بهداشت محیط.
تلفن: ۲۶-۰۸۱۱۸۳۸۰۰۲۵ نمابر: ۰۸۱۱ ۸۳۸۰۵۰۹ پست الکترونیکی: Asgari@umsha.ac.ir

[۴] مربی، گروه بهداشت عمومی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

مقدمه

سیانید، یک ترکیب بسیار سمّی است که از طریق پساب صنایعی نظیر آبکاری فلزی، الکترونیک، کود شیمیایی و استخراج معادن، وارد محیط زیست می‌شود (۱، ۲). سیانید، جزء آلاینده‌های مقدّم لیست‌شده توسط Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) است (۳) و دارای اثرات زیانباری بر انسان و سایر موجودات زنده است (۴)؛ بنابراین مقررّات زیست‌محیطی، ایجاب می‌نماید که مقدار سیانید فاضلاب‌ها قبل از تخلیه به محیط، به کمتر از ۰/۲mg/L کاهش یابد (۲).

مهمترین روش‌های مورد استفاده برای حذف سیانید از محیط‌های آبی شامل: تصفیه بیولوژیکی، ازن‌زنی وتصفیه با مواد شیمیایی می‌باشد. اغلب این روش‌ها دارای معایب متعددّی نظیر هزینه بالا، حجم زیاد مواد مورد نیاز و عدم حذف کامل سیانید هستند (۵). از میان این روش‌ها، فرآیند جذب، یک روش کارآمد است که کاربرد گسترده‌ای در حذف انوع آلاینده‌ها دارد. کربن فعّال، به دلیل سطح جذب زیاد و حجم خلل و فرج، به عنوان یک جاذب مؤثّر، در فرایند جذب کاربرد گسترده‌ای دارد، اما قیمت بالای نوع تجاری آن به دلیل مادّه اولیه آن، باعث افزایش هزینه کاربرد آن شده است (۵)؛ به همین دلیل تحقیقات گسترده‌ای، به منظور استفاده از مادّه اولیّه ارزان برای تهیه کربن فعّال، در حال انجام است. این موادّ اولیّه ارزان شامل زایدات کشاورزی است که می‌توان به پوست نارگیل و هسته زیتون اشاره نمود (۵). سیستم‌های جذب معمولاً دارای بهره‌برداری راحتی هستند؛ از سمیّت آلاینده هدف تأثیر نمی‌پذیرند و نیاز به مواد شیمیایی خطرناک ندارند؛ به علاوه در این روش، آلاینده جذب‌شده را می‌توان مورد بازیافت قرار داد. همان طور که مطالعات نشان داده است، کربن فعال تهیه‌شده از هسته خرما، در حذف آفت‌کش‌ها، بنتازون و کربوفوران، کاربرد مؤثّری داشته است (۶،۷).

در زمینه تولید خرما، ایران بعد از کشور مصر مهمترین تولیدکننده محسوب می‌شود. در کشور ما نیز، استان بوشهر یکی از استان‌های مطرح در زمینه تولید خرما است؛ به طوری که سالانه حدود ۱۳۵۶۶۳/۶ تن، در این استان خرما تولید می‌شود. بخش عمده‌ای از این مقدار، در صنایع تبدیلی و بسته‌بندی به کار می‌رود. از آنجا که ۱۰٪ وزن خرما را هسته آن تشکیل می‌دهد، مقدار هسته خرمای تولیدشده، قابل توجه می‌باشد و با توجه به این موضوع، در این تحقیق از هسته خرمای دفعی در کارخانجات محلی، برای تهیه کربن فعّال استفاده شده است. هدف از این تحقیق، بررسی عملکرد کربن فعّال به دست‌آمده از هسته خرما در حذف سیانید از فاضلاب است. تأثیر پارامترهای مختلف مانند: pH محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه سیانید و زمان تماس، بر راندمان جذب سیانید مورد آزمایش قرار گرفته است؛ همچنین ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب بعد از تعیین شرایط بهینه بررسی شده است.

روش تحقیق

آماده‌سازی جاذب

در این تحقیق تجربی، هسته خرما به صورت خام، از کارخانه‌های شیرینی‌سازی محلی در سطح شهر بوشهر تهیه شد و جهت تولید کربن فعّال مورد استفاده قرار گرفت. برای آماده‌سازی هسته‌های خرما، ابتدا لایه فیبری موجود بر سطح آن، با چاقو برداشته شد و سپس چند بار با آب آشامیدنی و با آب مقطر شستشو داده شده و در نهایت با استفاده از آون، در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. هسته‌های خرمای خشک‌شده، با استفاده از آسیاب برقی و الک‌های استاندارد، خرد و دانه‌بندی شد. جهت کربنیزه‌کردن نمونه‌ها، از یک رآکتور آهنی زنگ‌نزن (۲/۵cm قطر× ۱۰cm طول) استفاده گردید. یک طرف راکتور، کاملاً بسته و طرف دیگر آن دارای درپوش بود و در وسط آن، سوراخی به اندازه ۲ میلی‌متر (جهت خروج گازهای حاصل از پیرولیز) ایجاد شده

بود. رآکتور حاوی هسته‌های خرمای خشک‌شده، در کوره قرار داده شد و سپس دمای آن، با میزان ثابت ۱۰°C/min افزایش داده شد تا اینکه دما، به ۷۵۰°C رسید. کلّ زمان کربنیزه‌کردن، ۱۰۰ دقیقه بود. در پایان زمان فعال‌سازی، نمونه‌های کربنیزه‌شده، از کوره برداشته شده و در دمای اتاق خنک شدند (۶).

برای اصلاح و فعّال‌سازی شیمیایی، محصول کربن فعّال به دست آمده، در محلول سود، به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر اربیتالی (3017 GFL) با سرعت ۱۲۰rpm قرار داده شد. پس از سپری‌شدن این زمان، کربن فعّال، از محلول سود جدا و به مدت ۱۲ ساعت، در دمای ۱۰۵°C خشک شد. مجدداً کربن فعّال، مطابق روش ارایه‌شده توسط Hameed و همکارانش (۶)، در دمای ۸۵۰°C با میزان حرارت ۱۰°C/min در کوره قرار داده شد. به محض اینکه دما به ۸۵۰°C رسید، به جای جریان گاز نیتروژن، از گاز دی‌اکسیدکربن استفاده شد و این روند تا ۲ ساعت ادامه داشت. بعد از خنک‌شدن کربن فعّال در دمای اتاق، نمونه‌ها با اسیدهیدروکلریک ۰/۱ مولار و سپس با آب مقطر (تا رسیدن pH آب حاصل از شستشو به حدود ۷) شستشو داده شد (۸-۱۰).

روش آزمایش

بعد از تهیه جاذب، ابتدا محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید، از سیانید سدیم تهیه شده و سپس محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مختلف (۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) تهیه شدند و مورد بررسی قرار گرفتند. جذب سیانید بر روی کربن فعّال تهیه‌شده، در سیستم ناپیوسته با استفاده از ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری و بررسی تأثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه سیانید، دوز جاذب و زمان تماس، در دمای اتاق (۲۴±۲°C) انجام گرفت. جهت بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب سیانید، نمونه‌هایی با pH اولیه ۲- ۱۲، غلظت سیانید ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز جاذب ۱/۲۵ گرم بر لیتر، تهیه شده و بعد از اختلاط به مدت ۴۰ دقیقه، غلظت سیانید باقیمانده اندازه‌گیری شد. بررسی تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه سیانید، با استفاده از غلظت‌های مختلف (۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) انجام شد. این مرحله از مطالعه، با توجه به نتایج مرحله اول، در دمای ثابت اتاق و سرعت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه انجام گرفت. برای بررسی تأثیر دوز جاذب، غلظت اولیه سیانید، ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با دوز جاذب در محدوده ۰/۲۵ تا ۲ گرم بر لیتر و pH اولیه برابر ۹، مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله، ظرفیّت جذب با معادله یک تعیین شد.

معادله ۱:
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

در این رابطه:

q_e: سیانید جذب‌شده در واحد جاذب (mg/g)

c_0: غلظت اولیه سیانید (mg/L)

c_e: غلظت تعادلی سیانید بعد از برقراری تعادل (mg/L)

V: حجم مایع در داخل راکتور (L)

M: جرم جاذب (g)

در این مطالعه، بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دوز جاذب و pH جذب، مشخصه‌های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده موردنظر بر روی جاذب تعیین گردید. میزان انطباق داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ، لانگمویر و تمکین (معادلات ۲- ۴)، بررسی شد (۱۱).

معادله ۲:
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

معادله ۳:
$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n}\log Ce$$

معادله ۴:
$$q_e = BLnK_t + BLnC_e$$

در این معادلات، Q_{max} ظرفیت جذب یک لایه‌ای (mg/g)، T دمای مطلق (°K) و R ثابت عمومی گازها (۸/۳۱۴J/mol.K) می‌باشد. در معادله ۴، B ثابت تمکین است و با حرارت جذب (J/mol) مرتبط است و K_t ثابت ایزوترم تمکین (L/g) می‌باشد.

سینتیک جذب، با آنالیز مدل‌های سینتیک درجه یک و دو کاذب بررسی شد. معادله خطی سینتیک درجه یک کاذب، عموماً به شکل معادله ۵ ارائه می‌شود.

معادله ۵
$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.203}t$$

همچنین معادله خطی سینتیک جذب درجه دو کاذب به صورت معادله ۶ بیان می‌شود.

معادله ۶
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

در سینتیک درجه یک و دو کاذب، پارامترهای K_1 و K_2، ضریب ثابت (1/min) و q_e، ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g) می‌باشد. سینتیک درجه یک، از رسم منحنی $\log(q_e-q_t)$ در مقابل t و سینتیک درجه دو نیز از رسم در مقابل $\frac{t}{q_t}$، محاسبه می‌شوند (۱۲). به منظور تعیین بهترین ایزوترم و سینتیک جذب، ضریب همبستگی مدل‌های برازش‌شده مقایسه شد.

روش آنالیز

سنجش غلظت سیانید در نمونه‌های استاندارد و تصفیه‌شده، با استفاده روش از .4500-CN–D کتاب استاندارد متد انجام شد (۹). سیانید سدیم، از شرکت آلدریچ و بقیه مواد استفاده‌شده، از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. pH_{zpc}[1]، براساس روش ارائه‌شده توسط عسگری و همکاران تعیین شد (۱۰). آزمایش‌های جذب، با سه بار تکرار انجام شده و میزان جذب بر اساس میانگین نتایج و انحراف معیار داده‌ها گزارش شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها توسط نرم‌افزار Excel انجام شد.

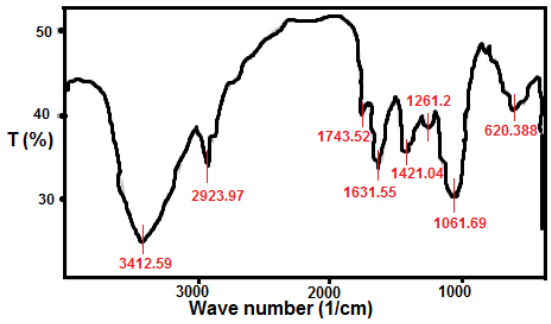
یافته‌ها

در جدول یک، مشخصات فیزیکی کربن فعّال تهیه‌شده، نشان داده شده است. بر اساس محاسبات انجام‌شده با نرم‌افزار Belsorp و با استفاده از ایزوترم BET و میزان جذب گاز ازت، سطح ویژه کربن فعال حدوداً $۱۰۸۹ m^2/g$ تعیین گردید.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی کربن فعّال تهیه‌شده از هسته خرما

پارامتر	کربن فعال
فعّال‌شده با	هیدروکسید سدیم
BET (m^2/g)	۱۰۸۹
pH_{zpc}	۵/۳
کلّ خاکستر (٪)	۱/۶۳
حجم کلّ روزنه‌ای (cm^3/g)	۰/۰۰۱۳
قطر متوسط روزنه‌ای (nm)	۰/۶۷

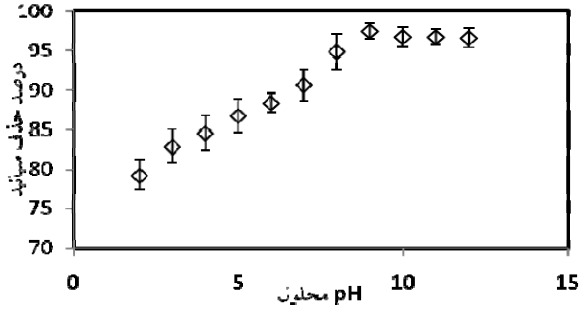
جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب، آنالیز FTIR جاذب تهیه شد که نمودار آن در شکل ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱- طول موج FTIR کربن فعّال اصلاح‌شده با هیدروکسید سدیم در طول موج‌های ٤٥٠ تا ٤٠٠٠ cm^{-1}

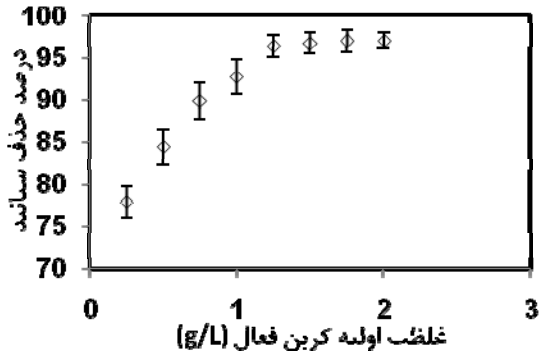
جهت بهینه‌سازی میزان جذب سیانید، آزمایش‌های جذب، در دامنه pHهای ۲- ۱۲ انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، با افزایش pH از ۲ تا ۹، راندمان حذف سیانید، از ۷۹ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافته است و حداکثر حذف، در pH برابر ۹ حاصل شده است. نتایج نشان می‌دهد، جذب سیانید توسط کربن فعّال تهیه‌شده، تابع pH است.

[1] *pH of zero point charge*



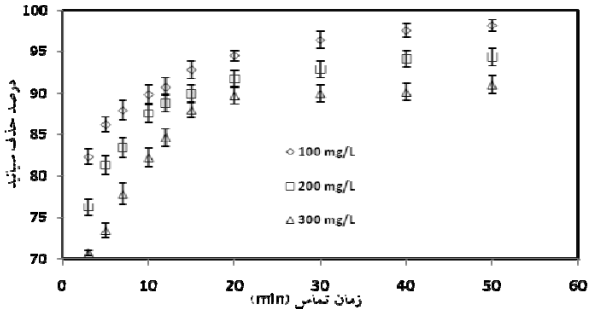
شکل ۲- تأثیر pH بر راندمان حذف سیانید توسط کربن فعال اصلاح‌شده با هیدرواکسیدسدیم (دوز کربن فعال ۱/۲۵g/L، غلظت اولیه سیانید ۱۰۰mg/L، زمان تماس ٤٠ دقیقه)

نتایج حاصل از بررسی تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف سیانید، در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد، با افزایش جرم جاذب از ۰/۲۵ گرم تا ۱/۲۵، راندمان حذف سیانید از ۷۶ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافته است، اما در مقادیر بالاتر از میزان ۱/۲۵ گرم از جاذب، راندمان جذب، ثابت باقی مانده است.



شکل ۳- تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف سیانید (pH اولیه محلول ۹، غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ mg/L، زمان تماس٤٠ دقیقه)

در ادامه مطالعه، تأثیر زمان تماس در غلظت‌های مختلف سیانید، مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۴ نتایج نشان داده شده است، میزان جذب سیانید در واحد جرم جاذب، با افزایش زمان جذب افزایش یافته است و در کلیّه غلظت‌های به کار رفته، حداکثر حذف، در زمان تماس ۴۰ دقیقه حاصل شده است.



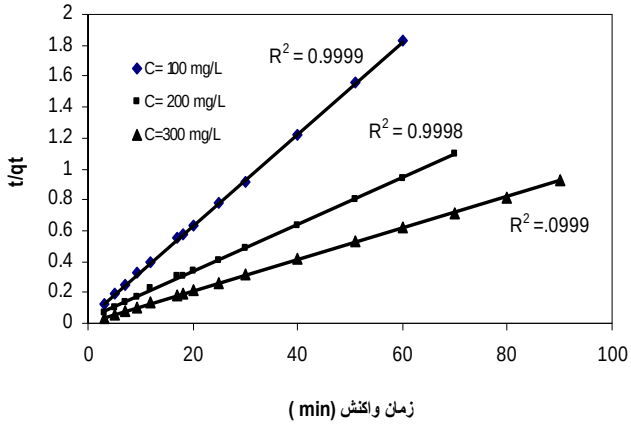
شکل ٤- تأثیر غلظت‌های اولیه سیانید بر درصد حذف آن توسط کربن فعّال اصلاح‌شده با هیدروکسید سدیم (pH اولیه محلول ۹، دوز جاذب ۱/۲۵g/L، زمان تماس ٦٠ دقیقه)

برای تعیین ایزوترم جذب سیانید توسط کربن فعّال، از مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین (معادلات ۲-۴) استفاده شد. نتایج این مطالعه در جدول ۲ آورده شده است. جذب سیانید، با توجه به ضریب همبستگی مدل‌های جذب استفاده شده و مقایسه میزان ظرفیت جذب تجربی (۴۹/۳۱mg/g) با ظرفیت جذب محاسبه‌شده از مدل‌ها، (Q_{Calc}) نشان می‌دهد، جذب سیایند با هسته خرما از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند.

نتایج مطالعه سینتیک جذب سیانید بر روی جاذب مورد مطالعه، نشان داد که جذب سیانید، از سینتیک جذب درجه دو کاذب تبعیت می‌کند. نتایج برازش داده‌ها با مدل سینتیک درجه دو در شکل ۵ ارائه شده است.

جدول ۲- ثابت‌های ایزوترم فرندلیچ، لانگمویر و تمکین جذب سیانید بر روی کربن فعّال

لانگمویر			فروندلیخ			تمکین		
Q_{Calc}	b	R^2	Q_{Calc}	1/n	R^2	Q_{Calc}	K_t	R^2
۵۰/۲۱	۰/۲۳۳	۰/۹۹۶۴	۵/۰۶	۰/۵۲۱	۰/۹۸۰۴	۲۷/۶	۲/۱۱	۰/۹۵۱۵



شکل ۵- سینتیک درجه دو کاذب جذب سیانید توسط کربن فعّال به دست‌آمده از هسته خرما (pH اولیه محلول ۹، دوز جاذب ۱/۲۵g/L)

بحث

با استفاده از ایزوترم BET و میزان جذب گاز ازت، سطح ویژه این جاذب ۱۰۸۹m2/g تعیین گردید (جدول ۱). این میزان سطح ویژه، نشان می‌دهد که جاذب مورد نظر، دارای سطح مناسب است و می‌تواند برای حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی مورد استفاده قرار گیرد. همان طور که نتایج نشان می‌دهد، سطح ویژه، بعد از اصلاح افزایش یافته است. بر اساس آنالیز FTIR (شکل۱)، می‌توان چنین استنباط کرد که وجود گروه‌های عاملی OH، گروهای عاملی C-H، COOH و SO3– در ساختار جاذب، یکی از مهمترین خصوصیات کربن فعّال مورد مطالعه است که می‌تواند در میزان و شرایط جذب آلاینده‌هایی نظیر سیانید، تأثیر مهمی داشته باشد.

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، جذب سیانید توسط کربن فعّال، به pH محیط بستگی دارد؛ به طوری که با افزایش pH از ۲ به ۹، میزان جذب از ۷۹ به ۹۷ درصد افزایش می‌یابد. علت این پدیده، به تأثیر pH بر بار سطحی جاذب و آلاینده جذب‌شونده مرتبط است. نتایج حاصل از بررسی pH_{zpc} نشان داد، pH_{zpc} کربن فعّال، در محدوده ۵/۳ می‌باشد که در بالاتر از این نقطه، سطح جاذب مورد نظر دارای بار الکتریکی منفی و در پایین‌تر از آن، دارای بار الکتریکی مثبت می‌باشد. سیانید هیدروژن، در pH قلیایی کاملاً یونیزه‌شده و به شکل سیانید آزاد و یون هیدروژن تبدیل می‌شود. از آنجایی که در pH بالاتر از ۵/۳، سطح جاذب دارای بار الکتریکی منفی است و با توجه به خاصیت نوکلئوفیلیکی یون سیانید، جذب سیانید، به دلیل باندشدن سیانید آزاد با گروه‌های عاملی آنیونی موجود بر سطح جاذب، افزایش می‌یابد. افزایش pH_{zpc} از ۳/۶ به ۵/۳، نشان‌دهنده افزایش گروه‌های عاملی بازی در سطح کربن فعال تهیه‌شده می‌باشد؛ بنابراین می‌توان گفت که فرایند تبادل یون، مکانیزم برتر در جذب سیانید بر روی کربن فعال اصلاح‌شده می‌باشد. مطالعات انجام‌شده توسط Deveci در سال ۲۰۰۶ (۱۳) نشان داده است که در pH بالاتر از ۱۰، سیانید آزاد، گونه غالب است که دارای بار الکتریکی منفی است. مطالعات موسوی و همکارانش (۱۴) نشان داد که جذب سیانید در $pH>pH_{zpc}$، از مکانیزم تبادل یونی تبعیت می‌کند.

نتایج ارزیابی تأثیر دوز جاذب، نشان داد که با افزایش جرم جاذب تا حدود ۱/۲۵ g/L، راندمان حذف سیانید و میزان سیانید جذب‌شده، افزایش یافته، اما در مقادیر بالاتر از ۱/۲۵g/L، افزایش میزان جاذب، تأثیری در میزان سیانید جذب‌شده و در نهایت راندمان جذب نداشته است. چنین نتایجی توسط Deveci و همکارانش در سال ۲۰۰۶ نیز تأیید شده است (۱۳). این محققین گزارش کرده‌اند که با افزایش دوز جاذب در محدوده ۳g/L، میزان جذب سیانید توسط کربن فعّال ساده، از ۱۱ درصد به ۱۳ درصد افزایش یافته است؛ همچنین این محققین دوز ۳g/L از جاذب مطالعه‌شده را به عنوان دوز بحرانی معرفی کرده‌اند؛ زیرا افزایش میزان جاذب در مقادیر بیش از آن، تأثیری بر میزان جذب سیانید نداشته است. علت این پدیده، به غیراشباع‌ماندن برخی از نقاط فعال سطحی مرتبط است که نتیجه آن، کاهش میزان جذب است. عسگری و همکارانش (۱۰) گزارش کرده‌اند که عدم افزایش جذب در برابر افزایش دوز جاذب، در دوزهای بالاتر جاذب در واحد حجم محلول، به این دلیل است که در مقادیر جاذب

بیشتر، همپوشانی سطح جاذب و تجمع جاذب اتفاق می‌افتد که برآیند آنها، کاهش سطح کلّ در دسترس و در نتیجه کاهش میزان جذب آلاینده می‌باشد؛ زیرا تجمع جاذب‌ها، باعث کاهش مسیر انتشار در طیّ مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب می‌شود که نتیجه آن، کاهش میزان جذب خواهد بود؛ بنابراین براساس این مطالعه، دوز بهینه جاذب ۱/۲۵ g/L تعیین می‌گردد.

بررسی تأثیر زمان تماس نشان داد که میزان جذب سیانید در واحد جرم جاذب، با افزایش زمان جذب، افزایش یافته است. نتایج این مطالعه نشان داد که جذب سیانید توسط کربن فعال، در مدت زمان ۴۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و زمان لازم برای رسیدن به تعادل، مستقل از غلظت اولیه سیانید می‌باشد. مطالعات Deveci و همکارانش در سال ۲۰۰۶ نشان داد که غلظت اولیه سیانید، به تدریج به سطح کربن فعّال، جذب می‌گردد و روند رسیدن به مرحله تعادل، بسیار طولانی بوده است؛ به طوری که این محققین گزارش کرده‌اند، جذب سیانید در سطح این جاذب، ۴ ساعت به طول می‌انجامد (۱۳). نتایج مشابهی نیز توسط بهنام‌فرد و همکارانش در سال ۲۰۰۹ گزارش شده است (۱۵). این تفاوت در دستیابی به زمان تعادل جذب، به دلیل تأثیر خصوصیات سطحی کربن فعال تهیه‌شده از هسته خرما نظیر اندازه و حجم روزنه‌ای، با سایر جاذب‌های مورد مطالعه می‌باشد. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، افزایش غلظت اولیه سیانید، منجر به کاهش راندمان حذف شده است. این پدیده، به این دلیل است که سطح جاذب، دارای نقاط مشخصی برای جذب آلاینده می‌باشد که با افزایش غلظت سیانید، نسبت سطح در دسترس به تعداد مول‌های آلاینده کمتر می‌گردد. نتایج مشابهی توسط Deveci و موسوی (۲۰۱۰) گزارش شده است (۱۳، ۱۴).

نتایج این مطالعه نشان داد که جذب سیانید، از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. بر اساس نتایج حاصله، پتانسیل جذب سیانید به کربن فعال، ۵۰/۲۱mg/g می‌باشد. جاذب مورد مطالعه در مقایسه با جاذب‌هایی نظیر کربن فعال اصلاح‌شده با نقره (۲۲/۴mg/g) و کربن فعّال ساده (۷mg/g)، دارای ظرفیّت جذب بیشتری می‌باشد (۱۳، ۱۶). این نتایج نشان می‌دهد، فعّال‌سازی کربن فعّال با سود، باعث افزایش گروه‌های عاملی مؤثّر در حذف سیانید در سطح کربن فعّال شده و این افزایش گروه‌های عاملی مؤثّر، باعث افزایش ظرفیّت جذب جاذب، در مقایسه با سایر جاذب‌ها می‌شود. در این خصوص، نتایج مشابهی توسط Gupta و همکارانش در سال ۲۰۱۲ گزارش شده است (۱۷). این محققین گزارش نموده‌اند که جذب سیانید با استفاده کربن فعّال تهیه‌شده از باگاس نیشکر، از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند و ظرفیت جذب جاذب‌های مورد استفاده، در محدوده ۱۰/۶–۱/۹۴ mg/g بوده است.

مقایسه نتایج این مطالعه با یافته‌های سایر محققین نشان داد که ظرفیت جذب کربن فعّال مطالعه‌شده در این تحقیق، با ظرفیت جاذب استفاده‌شده توسط Deveci و همکارانش (۱۳) متفاوت است، اما الگوی جذب و شرایط حاکم بر جذب، با نتایج مطالعه گوپتا و همکارانش (۱۷) مطابقت دارد. مطالعات دیگر گزارش کرده‌اند که جذب سیانید بر روی پیرولیت، از ایزوترم فرندلیچ تبعیت می‌کند که با نتایج این مطالعات متفاوت می‌باشد. این تفاوت در نوع مدل انطباقی، می‌تواند به خصوصیات سطحی جاذب‌های مطالعه‌شده مربوط گردد (۱۸).

مقایسه ضرایب همبستگی مدل‌های سینتیکی استفاده‌شده نشان داد که جذب سیانید بر روی کربن فعّال، از سینتیک درجه دو کاذب پیروی می‌کند؛ به طوری که ضریب همبستگی مدل درجه دو (۰/۹۹) بیشتر از درجه یک (۰/۹۷) بود؛ به علاوه میزان ضریب همبستگی نتایج، نشان داد که میزان ظرفیت جذب q_e به دست‌آمده از مطالعات تجربی (۱۸mg/g)، با q_e محاسبه‌شده از مدل سنتیک درجه دو (۲۰mg/g) تطابق بیشتری دارد؛ در صورتی که مقدار q_e محاسبه‌شده در سینتیک درجه یک، معادل ۱۰mg/g می‌باشد که با مقدار q_e تجربی مطابقت ندارد. مطالعات Dash و

همکارانش (۱۹) نشان داد که هر چند ضریب همبستگی سینتیک سیانید، در مدل سنتیکی درجه یک و درجه دو تفاوت چندانی ندارد، اما مقایسه مقدار جذب تعادلی حاصله از آزمایشات نشان داد که سینتیک درجه یک، شرایط بهتری را برای جذب سیانید ارائه می‌کند که با یافته‌های این مطالعه متفاوت است.

نتیجه‌گیری

براساس یافته‌های این مطالعه، کربن فعال تهیه‌شده از هسته خرما، پتانسیل مناسبی برای جذب سیانید دارد. با افزایش pH، میزان جذب افزایش می‌یابد و pH بهینه جذب ۹ می‌باشد. میزان جذب با افزایش زمان تماس تا حدود ۴۰ دقیقه، افزایش و در مقادیر بالاتر از آن، تأثیری در جذب ندارد. جذب سیانید بر روی جاذب مورد مطالعه، از ایزوترم لانگمویر و سنتیک درجه دو تبعیت می‌کند. با توجه به مقاومت فیزیکی بالاتر، قیمت ارزان ماده اولیه و دسترسی فراوان به این ماده، پیشنهاد می‌گردد، مطالعات گسترده‌تری بر روی این ماده، جهت توسعه حذف آلاینده‌های مختلف در تصفیه آب و فاضلاب انجام شود.

منابع:

1- Sirianuntapiboon S, Chuamkaew C. Packed cage rotating biological contactor system for treatment of cyanide wastewater. Bioresour Technol. 2007; 98 (2): 266-72.

2- Dash RR, Gaur A, Balomajumder C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: a review on biotreatment. J Hazard Mater. 2009; 163 (1): 1–11.

3- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). CERCLA priority list of hazardous substances. 2007; Available at: http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html.

4- Dursun AY, Calik A, Aksu Z. Degradation of ferrous (II) cyanide complex ions by Pseudomonas fluorescens. Process Biochem. 1999; 34 (9): 901-8.

5- Baccar R, Bouzid J, Feki M, Montiel A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. J Hazard Mater. 2009; 162 (2-3): 1522-9.

6- Hameed BH, Salman JM, Ahmad AL. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. J Hazard Mater. 2009; 163 (1): 121-6.

7- Salman JM, Njoku VO, Hameed BH. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: Kinetics and equilibrium. Chem Eng J. 2011; 173 (2): 361-8.

8- Tan IAW, Hameed BH, Ahmad AL. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. Chem Eng J. 2007; 127 (1-3): 111-9.

9- Clesceri LS, Greenberg AE, Eaton AD. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. APHA American Public Health Association: Washington D.C; 1079.

10- Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. J Hazard Mater. 2012; 217-218: 123-32.

11- Ahmadpour A, Tahmasbi M, Bastami TR, Besharati JA. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. J Hazard Mater. 2009; 166 (2-3): 925-31.

12- Rao MM, Ramana DK, Seshaiah K, Wang MC, Chien SW. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls. J Hazard Mater. 2009; 166(2-3): 1006-13.

13- Deveci H, Yazýcý EY, Alp I, Uslu T. Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons. Int J Miner Process. 2006; 79 (3): 198–208.

14- Moussavi G, Khosravi R. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. J Hazard Mater. 2010; 183(1-3): 724–30.

15- Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. J Hazard Mater. 2009; 170 (1): 127–33.

16- Adhoum N, Monser L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. Chem Eng Proc. 2002; 41 (1): 17–21.

17- Gupta N, Balomajumder C, Agarwal VK. Adsorption of cyanide ion on pressmud surface: A modeling approach. Chem Eng J. 2012; 191(5): 548–56.

18- Saxena S, Prasad M, Amritphale SS, Chandra N. Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface. Sep Purif Technol. 2001; 24 (1-2): 263–70.

19- Dash RR, Balomajumder C, Kumar A. Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. Chem Eng J. 2009; 146 (3): 408–13.

Abstract *Original Article*

Efficacy evaluation of activated carbon prepared from date stones in cyanide adsorption from synthetic wastewater

Bahman Ramavandi[1], Behnam Barikbin[2], Ghorban Asgari[3], Hossein Ghaedi[4]

Background and Aim: Availability and low cost of date stones make them useful as raw material in the preparation of activated carbon. Cyanide, because of its toxicity for humans and aquatic organisms, is one of the most important health problems. The aim of the present study was to evaluate cyanide removal from aqueous solutions and determine influencing parameters in its adsorption into activated carbon prepared from date stones.

Materials and Methods: In this experimental study, activated carbon was prepared by using an electrical furnace giving out 750°C temperature for 100 min. The effect of pH (2-12), cyanide concentration (100-300 mg/L) and activated carbon dosage (0.25-2 g/L) on the absorption process were explored. All experiments were conducted in triplicate and the mean absorption rate was reported.

Results: The maximum adsorption capacity of 50.21 mg/g corresponded with Langmuir model. Kinetic evaluation indicated that the adsorption of cyanide ions by the adsorbent clearly followed the pseudo-second order rate reaction. The absorption was pH dependent and the maximum adsorption was done by solutions having pH 9. At an optimum pH 9, over 97% removal of 100 mg/L cyanide was attained for an adsorbent dose of 1.25 g/L during a 40 min contact time.

Conclusion: Activated carbon prepared from date stones is an efficient and low-cost adsorbent for removing of different concentrations of cyanide from water and wastewater.

Key Words: Cyanide, Adsorption, Date stone, Isotherm, Kinetic.

Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2013; 19 (4):399- 408

Received: September 26, 2012 Accepted: January 6, 2013

[1] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran.
[2] Social determinants of Health Research Center member, Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.
[3] Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran Asgari@umsha.ac.ir
[4] Instructor, Department of Public Health, Faculty of Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran.