Investigation of Chromium Removal Efficiency from aqueous Solution Using of Powdered Activated Carbon Produced using Ultrasonic Waves

Fatemeh Alsadat Arghavan[1], Rasoul Khosravi[2], Ali Akbar Taghizadeh[3], Mahmoud Taghavi[4], Athar Entezari[1], Monireh Khazaei[1], Reza Ali Fallahzadeh[5]

Background and Aim: Activated carbon is a most common adsorbent. By emerging of new technologies, the activated carbon production methods need to be improved. The aim of this study was producing powdered activated carbon from Peganum Harmala seed under ultrasound waves for activation and its application for chromium removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: This experimental study was conducted in a batch reactor. The Peganum Harmala seeds were used for activated carbon production and Ultrasonic waves were used to activation. The BET test was done in order to determine of the specific surface area of produced activated carbon. The most important variables affecting the adsorption process were examined. For Cr(VI) determining UV/VIS Spectrophotometer T80+ at a wavelength of 540 nm was used. Data analysis was performed by Excel software.

Results: The BET test results showed that the specific surface area of produced activated carbon is 442m^2/g. The optimum pH of solution to adsorption process by both raw powder of Peganum Harmala seeds and produced powdered activated carbon adsorbents was equal 2. Adsorption data for both adsorbents were best fitted to the pseudo-second order kinetic and parameter of K_2 for the produced powdered activated carbon was obtained two times more than K_2 for raw powdered Peganum Harmala seed.

Conclusion: The results showed that ultrasound is very effective in activation of carbon and produced activated carbon have high adsorption rate and specific surface area, it and can be used as an appropriate adsorbent for removal of hexavalent chromium.

Key Words: Activated carbon, Peganum Harmala seed, Ultrasonic, Chromium

Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2016; 23 (3): 235-245.

Received: February 8, 2016 ***Accepted: April 13, 2016***

[1] *Member of Student Research Committee, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.*
[2] ***Corresponding Author;*** *Social Determinant of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.*
Email: khosravi.r89@gmail.com Tel: 05632381224 Fax: 05632381132
[3] *Social Determinant of Health Research Center, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.*
[4] *Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran.*
[5] *Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.*

مقاله اصیل پژوهشی

بررسی کارایی حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال پودری تولیدی تحت تأثیر امواج فراصوتی

فاطمه‌السادات ارغوان[۱]، رسول خسروی[۲]، علی‌اکبر تقی‌زاده[۳]، محمود تقوی[۴]، اطهر انتظاری[۱]، منیره خزاعی[۱]، رضاعلی فلاح‌زاده[۵]

چکیده

زمینه و هدف: کربن فعال، پرکاربردترین جاذب برای حذف آلاینده‌ها می‌باشد. با ظهور تکنولوژی‌های جدید، روش تولید کربن فعال نیاز به اصلاح داشته تا علاوه بر کاهش هزینه‌های تولید و پیچیدگی فرآیند تولید، اثربخشی فرآیند نیز بهبود یابد. بنابراین هدف از انجام این مطالعه، تولید کربن فعال پودری تحت تأثیر امواج فراصوتی از دانه اسپند و کاربرد آن در حذف کروم از محلول‌های آبی بود.

روش تحقیق: این مطالعه به‌صورت تجربی به‌صورت ناپیوسته انجام شد. برای تولید کربن فعال، از دانه پودرشده اسپند استفاده شد و سطح ویژه کربن فعال با آزمایش BET تعیین گردید. مهمترین متغیرهای اثرگذار بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری کروم شش‌ظرفیتی، از روش رنگ‌سنجی با استفاده از UV/VIS SpectrometerT80+ استفاده گردید. تجزیه و تحلیل داده‌ها توسط نرم افزار Excel انجام شد.

یافته‌ها: pH بهینه برای فرآیند جذب با استفاده از هر دو نوع کربن فعال تولیدی برابر با ۲ به‌دست آمد. نتایج جذب برای هر دو جاذب از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت کرده و K_2 برای کربن فعال پودری تولیدی در مقایسه با پودر خام دانه اسپند بیش از دو برابر به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان می‌دهد که امواج فراصوتی برای فعال‌سازی کربن بسیار مؤثّر می‌باشد و کربن فعال تولیدی دارای سرعت جذب و سطح ویژه بسیار بالا بوده و می‌تواند به‌عنوان جاذب مناسب در حذف کروم شش‌ظرفیتی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال، دانه اسپند، اولتراسونیک، کروم

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۵؛ ۲۳ (۳): ۲۳۵-۲۴۵.

دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۹ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۱/۲۵

[۱] عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

[۲] نویسنده مسئول؛ مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

آدرس: خراسان جنوبی- بیرجند- خیابان غفاری- دانشگاه علوم پزشکی بیرجند- دانشکده بهداشت- گروه مهندسی بهداشت محیط

تلفن: ۰۵۶۳۲۳۸۱۲۲۴ نمابر: ۰۵۶۳۲۳۸۱۱۳۲ پست الکترونیکی: khosravi.r89@gmail.com

[۳] مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثّر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

[۴] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران.

[۵] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی یزد، یزد، ایران.

مقدمه

همراه با توسعه صنایع، آلاینده‌های نشأت‌گرفته از این فعالیّت‌ها به‌میزان قابل توجهی رو به افزایش است. فلزات سنگین از جمله مهمترین آلاینده‌هایی هستند که از طریق این فعالیت‌ها به محیط زیست وارد می‌شوند (۱).

کروم به‌عنوان یکی از سمّی‌ترین فلزات سمّی، توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا در گروه A عوامل سرطان‌زای انسان قرار گرفته است (۲). گونه‌های کروم با قابلیّت اکسیدکنندگی قوی، به‌شدّت محلول، متحرّک و سمّی می‌باشند (۳). بدین منظور، دستورالعمل‌های سخت‌گیرانه و دقیقی برای تخلیه کروم به آب‌های سطحی وضع شده است و بیشتر کشورها حد مجاز آن را ۰/۰۵mg/l گزارش کرده‌اند (۴). با این وجود، استفاده بیش از حدّ صنایع آبکاری، الکتریکی، چرم، نیروگاه‌های هسته‌ای، صنایع نساجی و.. از کرومات و دی‌کرومات، منجر به افزایش این فلز در محیط‌های آبی شده است (۲). درنتیجه لازم می‌باشد تا غلظت کروم فاضلاب صنعتی را قبل از تخلیه به محیط زیست، به پایین‌تر از حدّ مجاز رساند (۵).

روش‌های متنوّعی برای جداسازی یون‌های کروم از محلول‌های آبی پیشنهاد می‌گردد که از آن میان می‌توان به جداسازی شیمیایی، فیلتراسیون، جداسازی غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تبادل یونی، ترسیب شیمیایی، تعویض یونی و اسمز معکوس اشاره کرد. این روش‌ها اغلب دارای نواقص و محدودیت‌هایی نظیر: راندمان پایین، نیاز به انرژی بالا، نیاز به مواد شیمیایی خاص، تولید مقادیر زیاد لجن و مشکلات مربوط به دفع لجن دارای آلاینده می‌باشند (۶).

در سال‌های اخیر، فرآیند جذب به‌عنوان یکی از بهترین روش‌های حذف یون‌های فلزی استفاده گردیده است که به علت کاربرد آسان، بهره‌وری و کارآیی بالا و هزینه کم نسبت به سایر روش‌ها، ترجیح داده می‌شود (۷). کربن‌های فعال، نشان‌دهنده یک‌سری از مواد جذب‌کننده سطحی می‌باشند که در ساختار داخلی آنها منافذ بسیاری وجود دارد. کربن‌های فعال‌شده، به‌دلیل مساحت گسترده، سطح و ساختار منفذی پیشرفته که شامل منافذ میکرو، مزو و ماکرو است، به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند (۸). از جمله کاربردهای کربن در جذب از محیط‌های آبی می‌توان به حذف مواد آلی، رنگ‌های مختلف، فلزات سنگین و مواد دارویی اشاره نمود. مواد اولیه مختلفی از جمله: چوب، زغال سنگ و پوست نارگیل را می‌توان به‌عنوان مادّه غنی از کربن برای تولید کربن فعال استفاده نمود (۹).

تولید کربن با استفاده از دو روش فعالسازی فیزیکی و شیمیایی امکان‌پذیر است (۱۰). در فعالسازی فیزیکی، گرماکافت پیش‌ماده طی مرحله اکسیداسیون صورت می‌گیرد. در روش فعال‌سازی شیمیایی که یک روش تک‌مرحله‌ای برای تولید کربن فعال به‌شمار می‌آید، مادّه با عوامل فعال‌ساز شیمیایی مثل: NaOH، KOH، K_2CO_3، $ZnCl_3$ و H_3PO_4، مخلوط می‌گردد. تولید کربن با فعال‌سازی فیزیکی نیاز به دماهای بالا (۱۰۰۰-۸۰۰ درجه سانتی گراد) دارد که با مصرف بالای برق و کارایی کم کربن همراه می‌باشد. در مقابل در روش فعال‌سازی شیمیایی، دمای کربونیزاسیون بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد؛ بنابراین به‌میزان قابل توجهی در مصرف انرژی صرفه‌جویی شده و کارایی فرآیند نیز بالا می‌رود (۱۱).

اصلاح سطح با روش‌های شیمیایی مناسب و روش‌های اشباع، نه‌تنها موجب افزایش ظرفیت جذب می‌گردد، بلکه جذب انتخابی کربن را زیاد می‌کند (۱۲)؛ همچنین یک روش مؤثّر برای بهبود ظرفیت جذب کربن فعال، آماده‌سازی مواد با سطحی بیشتر از طریق کاهش اندازه ذرّات می‌باشد (۱۳). کربن فعال پودری دارای اندازه کوچک می‌باشد؛ درنتیجه نسبت سطح به حجم زیاد آن، منجر به افزایش ظرفیت جذب جاذب می‌گردد (۱۴).

اسپند یک گیاه خودرو است که فراوانی آن در مناطق اطراف شهرستان بیرجند بسیار زیاد می‌باشد. دانه اسپند نیز به راحتی و با قیمت مناسب می‌تواند تهیه گردد. در این مطالعه

تولید کربن فعال پودری از دانه اسپند با استفاده از فرآیند شیمیایی- فیزیکی با استفاده از فرآیند اولتراسونیک انجام شد؛ سپس برای حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت، کارآیی کربن فعال تولیدی با پودر اسپند مورد مقایسه قرار گرفت.

روش تحقیق

الف) آماده‌سازی پودر دانه اسپند (PPS)

در فصل خشک‌شدن اسپند، دانه‌های اسپند به‌همراه غلاف آنها، از مناطق اطراف شهرستان بیرجند جمع‌آوری شد. دانه‌های اسپند پس از کوبیدن آرام، با استفاده از الک، جداسازی و تمیزسازی شد. پس از آن دانه‌های تمیزشده به‌مدت ۳روز در زیر آفتاب نگهداری شد تا کاملاً رطوبت آن گرفته شود؛ سپس دانه‌های گرانولی با استفاده از آسیاب به خوبی پودر گردید. پودرهای با مش ۶۰ جداسازی شد و برای استفاده‌های بعدی در ظرف پلی‌اتیلن به دور از رطوبت ذخیره گردید.

ب) تولید کربن فعال پودری اسپند (PPAC)

برای تولید کربن فعال، از روش شیمیایی- فیزیکی جدید با استفاده از تکنولوژی اولتراسوند برای فعالسازی استفاده شد. در این تکنیک به‌جای استفاده از روش‌های فعال‌سازی کاملاً سنتی، پرهزینه و خطرناک، از روشی ساده‌تر و مقرون به صرفه‌تر استفاده شد.

در این روش، پودر خام اسپند ابتدا به اسید فسفریک ۵۰٪ حجمی کاملاً آغشته و به‌مدت ۴۸ساعت در دمای محیط قرار داده شد (۱۵). پس از آن به داخل راکتور استیل درب‌دار استوانه‌ای‌شکل انتقال داده شد تا اکسیژن به داخل آن نفوذ نکند. راکتور استیل به داخل کوره با مدل HL40P controller قابل برنامه‌ریزی منتقل شد و دمای کوره با سرعت ۵درجه بر دقیقه به ۵۰۰درجه سانتی‌گراد رسانده شد؛ سپس به‌مدت ۲ ساعت در این دما باقی ماند. پس از سردشدن کوره، راکتور برداشته شد؛ سپس کربن پودری حاصل به‌منظور فعال‌سازی در اسیدکلریدریک ۳ نرمال در داخل یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری غوطه‌ور شده و به‌داخل اولتراسونیک مدل Elmasonic E 30H با فرکانس ۳۷KHz انتقال داده شد و به‌مدت یک ساعت تحت امواج اولتراسوند قرار گرفت.

تمام مراحل ذکرشده، بهینه‌سازی شد و بهترین حالت برای تولید و فعال‌سازی کربن انتخاب شد؛ سپس کربن فعال به‌دست‌آمده با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر شستشو داده شد تا pH آن به حدود ۶ برسد. سپس کربن فعال پودری به‌مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۱۱۰ درجه قرار داده شد تا کاملاً خشک گردد. کربن حاصل در ظرفی پلی‌اتیلنی به دور از رطوبت برای استفاده‌های بعدی ذخیره گردید. برای بررسی اثر روش تولید و نقش فعال‌سازی فرآیند مورد بررسی، سطح ویژه پودر خام، کربن حاصل بعد خروج از کوره و کربن فعال نهایی اندازه‌گیری گردید.

ج) آزمایش جذب

این مطالعه یک مطالعه تجربی بود و به‌صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰cc بر روی شیکر انجام شد. برای تهیه غلظت‌های مختلف کروم، از محلول استوک ۱۰۰۰mg/l استفاده شد. برای ساخت محلول استوک، از دی‌کرومات پتاسیم استفاده گردید.

برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار ۵۰cc نمونه با غلظت مشخص توسط استوانه مدرّج برداشته و داخل ارلن ریخته شد. در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از HCl و NaOH یک نرمال، pH محلول تنظیم شد. سپس دوز مشخصی از جاذب (در این آزمایش برای مشخص‌کردن تفاوت کارآیی و ظرفیت جذب کربن فعال با پودر خام اسپند، جاذب پودر خام اسپند نیز مورد استفاده قرار گرفت)، وزن شده و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید و بی‌درنگ بر روی شیکر گذاشته و سرعت هم‌زدن تنظیم شد. پس از زمان تماس مورد نظر، نمونه از روی شیکر برداشته و از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد.

نمونه صاف شده برای سنجش مقدار کروم شش‌ظرفیتی باقیمانده، مورد استفاده قرار گرفت. مهمترین متغیّرهای مورد بررسی در این آزمایش، pH اولیه محلول با دامنه ۸-۲ (۸ و ۷-۶-۵-۴-۳-۲)، دوز جاذب ۱۰gr/L-۱ (۱۰gr/L و ۹-۸-۷-۶-۵-۴-۳-۲-۱)، زمان واکنش ۸۰-۵ دقیقه (دقیقه ۸۰ و ۶۰ -۴۰-۳۰-۲۰-۱۵-۱۰-۵)، و غلظت اولیه کروم ۲۵-۱۰۰mg/L (۱۰۰ mg/L و۷۵-۵۰-۲۵-۱۰) و سرعت هم‌زدن ۳۰۰-۰ دور بر دقیقه (۳۰۰ rpm و ۲۰۰-۱۵۰-۱۰۰-۵۰-۰) بود. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

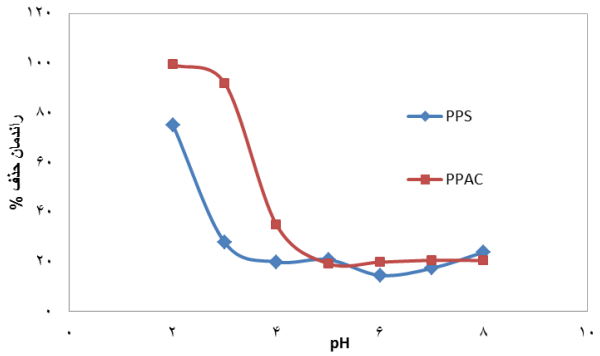
د) روش آنالیز

در این آزمایش برای سنجش مقدار کروم شش‌ظرفیتی از روش رنگ‌سنجی با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/VIS T80+ Spectrometer در طول موج ۵۴۰ نانومتر بر اساس روش‌های ارائه‌شده در کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب (۱۶) استفاده شد. تمام موادّ مورد استفاده در این آزمایش، محصول شرکت مرک بود. تجزیه و تحلیل داده‌ها توسط نرم‌افزار Excel انجام شد. برای تعیین سطح ویژه جاذب‌ها، از آزمایش BET استفاده شد.

یافته‌ها

اثر pH:

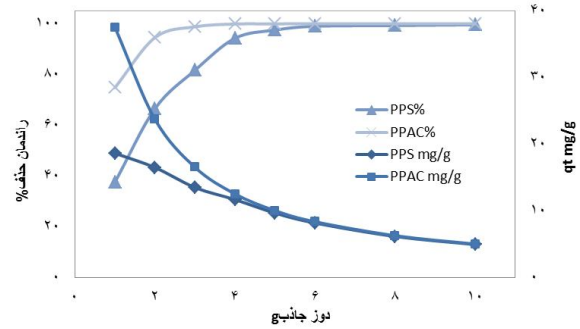
همان‌طور که در نمودار یک نشان داده شده است، فرآیند جذب کروم به‌شدّت وابسته به pH می‌باشد. با افزایش pH از ۲ به ۸، توانایی جذب کروم کاهش یافت؛ به طوری که در pH برابر ۲، راندمان حذف کروم توسط پودر اسپند خام و پودر کربن فعال به‌ترتیب: ۷۵٪ و ۹۹٪ بود؛ در حالی که در pH برابر ۸، این مقدار به‌ترتیب به ۲۳٪ و ۲۰٪ کاهش یافت. همچنین با توجه به نمودار مشخص می‌شود که در pH=۲، با شرایط یکسان، راندمان حذف کروم توسط پودر کربن فعال ۳۴٪ بالاتر از پودر خام اسپند بود.



نمودار ۱- تأثیر pH (زمان ۳۰ دقیقه، غلظت کروم شش‌ظرفیتی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز جاذب ۳g/l)

اثر دوز جاذب:

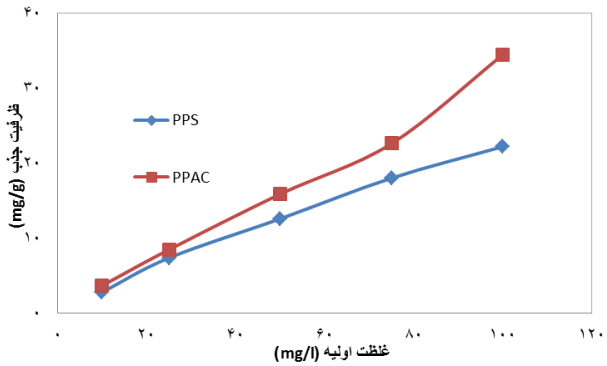
نمودار ۲ اثر دوز جاذب‌ها را بر روی راندمان حذف نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشخص می‌شود که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف برای هر دو جاذب افزایش یافت؛ به‌طوری‌که برای دوز ۱g/l راندمان حذف برای پودر اسپند خام و پودر کربن فعال، به‌ترتیب: ۳۷٪ و ۷۴٪ بود که با افزایش دوز جاذب به ۳g/l برای PPAC راندمان حذف به ۹۸/۷۷٪ رسید؛ ولی برای PPS با دوز ۵g/l راندمان حذف به ۹۹/۴۸٪ رسید. اما با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب برای هر دو جاذب کاهش داشت. ظرفیت جذب برای پودر اسپند خام در دوز ۱g/l برابر با ۱۸/۶ mg/g بود که با افزایش مقدار جاذب به ۱۰g/l، ۴/۹۳mg/g کاهش داشت. این روند برای پودر کربن فعال نیز قابل مشاهده است. با افزایش دوز جاذب از ۱g/l به ۱۰g/l، ظرفیت جذب از ۳۷mg/g به ۵mg/g کاهش یافت.



نمودار ۲- اثر دوز جاذب (زمان ۳۰ دقیقه، غلظت کروم شش‌ظرفیتی ۵۰میلی‌گرم بر لیتر، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، pH=۲)

اثر غلظت اولیه کروم:

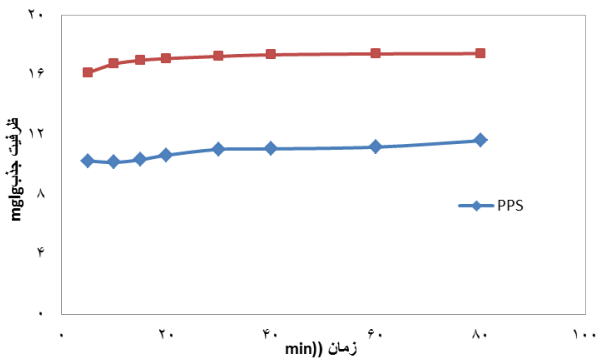
نمودار ۳ تأثیر غلظت اولیه کروم ۶ظرفیتی در کارآیی حذف را برای هر دو جاذب نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص می‌شود، با افزایش غلظت اولیه کروم، ظرفیت جذب برای هر دو جاذب افزایش یافت؛ به طوری که ظرفیت جذب برای پودر اسپند خام در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر ۲/۸۵mg/g بوده و با افزایش غلظت به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت به ۲۲/۲۵mg/g افزایش یافت. در شرایط مشابه با افزایش غلظت، ظرفیت جذب پودر کربن فعال از ۳/۷۲ به ۳۴/۵ mg/g افزایش یافت.



نمودار ۳- اثر غلظت اولیه کروم (زمان ۳۰ دقیقه، pH=۲، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه)

اثر زمان تماس:

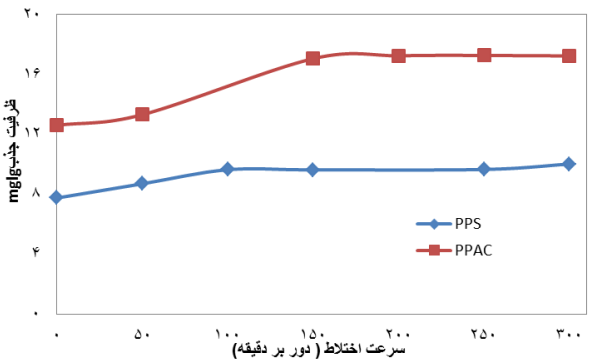
اثر زمان تماس بر میزان جذب کروم در نمودار ۴ نشان داده شده است. با توجه به نمودار مشخص می‌شود که با افزایش زمان تماس، میزان جذب برای هر دو جاذب افزایش یافت؛ به‌طوری که در زمان تماس ۵ دقیقه، ظرفیت جذب برای پودر اسپند خام و پودر کربن فعال به‌ترتیب برابر با: ۱۰/۲۶mg/g و ۱۶/۱۶mg/g بود که با افزایش زمان تماس به ۸۰ دقیقه، این مقادیر به ۱۱/۶۱mg/g و ۱۷/۴۴ mg/g رسید. همچنین مشخص است که ظرفیت جذب پودر کربن فعال اسپند به مراتب بیشتر از پودر اسپند خام بود؛ به طوری که در زمان بهینه ۳۰دقیقه، ظرفیت جذب PPAC حدود ۱/۶برابر ظرفیت جذب PPS بود.



نمودار ٤- اثر زمان تماس (شرایط آزمایش:۲ =pH، غلظت کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه)

اثر سرعت اختلاط:

نمودار ۵ اثر سرعت اختلاط را بر روی ظرفیت جذب نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است، با افزایش سرعت اختلاط تا یک حدّی، ظرفیت جذب برای هر دو جاذب روندی افزایشی داشت؛ به‌طوری که مقدار جذب کروم در سرعت صفر (بدون اختلاط) برای PPS و PPAC به‌ترتیب برابر با: ۷/۷۵mg/g و ۱۲/۶mg/g بود و با افزایش سرعت به ۱۵۰rpm، مقدار جذب برای این دو جاذب به‌ترتیب به ۹/۶۳mg/g و ۱۷/۰۶mg/g رسید. با افزایش سرعت از این مقدار، افزایش چشمگیری در ظرفیت جذب هیچ‌کدام از جاذب‌ها مشاهده نشد.



نمودار ۵- اثر سرعت اختلاط (شرایط آزمایش: pH=۲، غلظت کروم شش‌ظرفیتی ۵۰میلی‌گرم بر لیتر، زمان ۳۰دقیقه)

سینتیک جذب:

یکی از عوامل مهم برای توصیف سیستم جذب و تعیین زمان تماس بهینه، تعیین سرعت فرآیند جذب می‌باشد که توسط سینتیک سیستم کنترل می‌گردد. برای تعیین سینتیک جذب کروم PPS و PPAC، محلول کروم با غلظت ۵۰ppm و دوز جاذب ۳g/l برای PPAC و ۴g/l برای PPS، در زمان تماس‌های ۸۰- ۵ دقیقه و pH=۷ مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین سینتیک واکنش، داده‌های حاصل از جذب با استفاده از مدل‌های درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب مورد بررسی قرار گرفت.

معادله سینیتیک درجه اول کاذب به‌صورت زیر ارائه می‌گردد:

معادله (۱):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

در این معادله، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل، q_t ظرفیت جذب در زمان t و k_1 ضریب سرعت است. با انتگرال‌گیری از معادله یک، رابطه زیر حاصل می‌شود که از رسم آن نمودار نمودار ۶ (الف) به‌دست می‌آید.

معادله (۲):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

سینتیک درجه دوم کاذب به‌صورت معادله زیر بیان می‌شود:

معادله (۳):

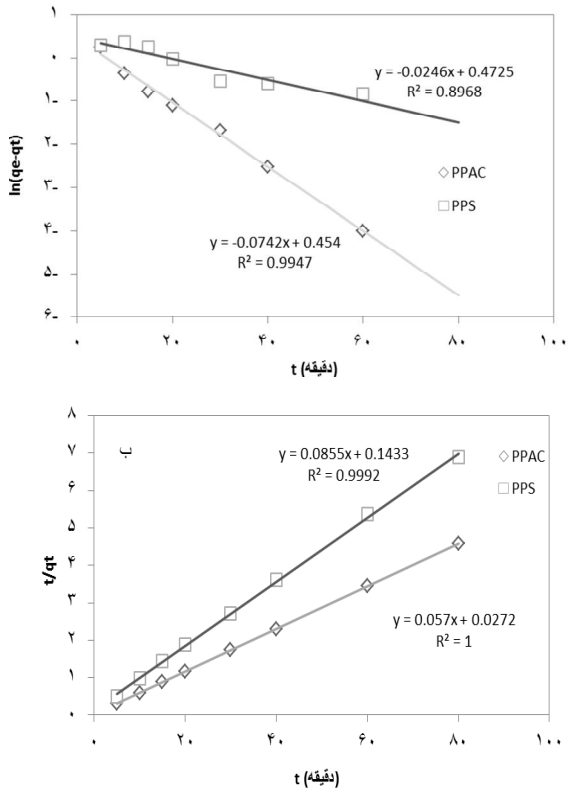
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

با انتگرال‌گیری از معادله سه، رابطه خطی زیر حاصل می‌شود که نمودار آن مطابق نمودار ۶ (ب) می باشد.

معادله (۴):

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

میزان ضرایب همبستگی (R^2) جاذب پودر اسپند خام، برای دو مدل درجه اول و درجه دوم کاذب به‌ترتیب برابر با ۰/۸۹ و ۰/۹۹ و برای جاذب پودر کربن فعال به‌ترتیب برابر با ۰/۹۹ و ۱ بود. در نتیجه مشخص می‌شود که داده‌های آزمایشگاهی برای هر دو جاذب از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند.



نمودار ٦- الف) سینتیک درجه اول کاذب، ب) سینتیک درجه دوم کاذب

بحث

با توجه به نتایج آزمایش BET مشخص شد که فرآیند کربنه‌کردن و فعال‌سازی به‌طور چشمگیری سبب افزایش سطح ویژه مواد حاصل شده است. با کربنه‌کردن PPS، مواد آلی فرّار در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط بی‌هوازی سوزانده شده و حفرات زیادی بر روی سطح پودر ایجاد می‌کند؛ اما بعضی از این مواد سوزانده‌شده قیری، بر روی حفرات باقی مانده و خلل و فرج ایجادشده را می‌پوشانند.

استفاده از فرآیند اولتراسونیک به‌همراه محلول اسید کلریدریک رقیق سبب می‌شود تا این مواد از روی سطح جاذب، کنده شده و امواج اولتراسونیک سبب افزایش حفرات روی سطح کربن گردد.

نتایج نشان می‌دهد که امواج اولتراسونیک به‌طور بسیار مؤثّری سبب بهبود سطح ویژه کربن شده است. با تغیر pH محلول اولیه، گونه یونی کروم و بار سطح جاذب، تغییر می‌کند. در شرایط اسیدی، فرم غالب کروم در محلول آبی به‌صورت $HCrO_4^-$ است؛ از طرف دیگر بار سطح جاذب به‌علت وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مثبت می‌باشد، که در نتیجه جذب الکترواستاتیکی بین یون‌های $HCrO_4^-$ و سطح کربن، عملکرد بالاتر حذف کروم در pHهای اسیدی مشاهده می‌شود. با افزایش، pH غلظت گروه‌های OH^- در محیط افزایش پیدا کرده و در نتیجه گروه‌های OH^- روی سطح جاذب باقی می‌مانند که منجر به کاهش مکان‌های مثبت می‌گردند (۱۷).

براساس مطالعه Gupta و همکاران (۲۰۱۰) بیشترین جذب برای یون‌های کروم در pH=۲ اتفاق افتاد (۱۸). بررسی تأثیر تغییرات مقدار کربن در حذف کروم در نمودار ۲ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، راندمان حذف برای هر دو جاذب با افزایش مقدار جاذب، روندی صعودی دارد که این پدیده ناشی از افزایش محل‌های جذب قابل دسترس برای یون‌های کروم محلول می‌باشد. همچنین مشخص است که با افزایش جاذب، از یک مقدار مشخص به بعد تغییر چندانی در افزایش راندمان مشاهده نمی‌شود (۱۹)؛ در حالی که با افزایش جاذب، ظرفیت جذب به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در دوزهای پایین، همه سایت‌های جاذب در تماس قرار گرفته و به‌سرعت توسط یون‌های محلول اشباع می‌گردند (۱۸).

همانطور که از روی نمودار ۳ مشخص می‌شود، ظرفیت جذب هر دو جاذب، با افزایش غلظت روندی صعودی دارد. افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت یون‌های فلز را می‌توان به‌دلیل دسترسی بیشتر جاذب به یون‌های کروم موجود در محلول دانست. علاوه بر این، افزایش غلظت کروم، منجر به تقویت نیرو محرکه‌ای می‌شود که بر مقاومت انتقال جرم و یون‌های فلز موجود بین محلول و فاز جامد غلبه کرده و درنتیجه باعث افزایش احتمال برخورد بین یون‌های کروم و جاذب می‌گردد (۲۰). این نتایج با تحقیقات سایر محقّقین نیز همخوانی دارد. به‌عنوان مثال، در مطالعه Bansal و همکاران (۲۰۰۹) مشخص شد که با افزایش غلظت یون‌های کروم، ظرفیت جاذب افزایش یافت که ناشی از اثرات متقابل بیشتری است که با افزایش غلظت، بین یون‌های محلول و جاذب مورد نظر ایجاد می‌گردد (۲۱).

همچنین با توجه به نمودار می‌توان به وضوح دریافت که در غلظت‌های بالا، ظرفیت جذب پودر کربن فعال به‌مراتب بیشتر از پودر اسپند خام می‌باشد؛ به‌طوری که در غلظت ۱۰۰ mg/l ظرفیت جذب پودر کربن فعال در حدود ۱۲mg/g بیشتر از ظرفیت پودر اسپند خام می‌باشد. در مطالعه Jung و همکاران (۲۰۱۳) نیز نتایج مشابهی به‌دست آمد. این محققین نیز در طی مطالعه خود ظرفیت جذب بالای کربن فعال پودری را به‌علت حضور سایت‌های اضافی جاذب (به‌عنوان مثال گروه‌های عاملی) روی سطح کربن فعال پودری و همچنین مساحت سطح بیشتر آن نسبت به سایر جاذب‌های بررسی شده در مطالعه خود نسبت دادند (۱۴).

داده‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های زمان نشان می‌دهد که زمان رسیدن به تعادل کوتاه می‌باشد. بعد از زمان ۳۰دقیقه، مقادیر بالایی از یون‌های کروم جذب شده و بعد از آن تغییر چندانی در ظرفیت جذب مشاهده نمی شود. سرعت بالای جذب کروم در زمان های اولیه، به دلیل در دسترس بودن محل های فعال خالی موجود روی سطح جاذب می باشد. این جایگاه ها به سرعت اشباع شده و در نتیجه بعد از زمان تعادل تغییرات ناچیزی مشاهده می شود (۲۲). بنابراین با توجه به کوتاه‌بودن زمان تعادل و ظرفیت جذب بالای پودر

کربن فعال، استفاده از آن در حذف فلزات، می‌تواند از اهمیت بالایی برخوردار باشد.

همچنین طی مطالعه Agarwal و همکاران (۲۰۰۶) بر روی جذب کروم توسط دانه تمبر هندی، مشخص شد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش می‌یابد. همچنین آنان دریافتند که جذب سریع برای تمام جاذب‌ها در ۲۰ دقیقه اول صورت می‌گیرد که با نتایج مطالعه حاضر نیز همخوانی دارد (۲۳). با توجه به نمودار ۵ مشخص می‌شود که با افزایش سرعت اختلاط، مقدار جذب برای هر دو جاذب افزایش می‌یابد. می‌توان اینگونه استنباط کرد که با افزایش سرعت به ۱۵۰ دور بر دقیقه، به‌دلیل افزایش سرعت و جابه‌جایی جاذب‌ها در محلول، تماس با آلاینده‌ها بیشتر می‌گردد (۲۴). اما با شدیدتر شدن سرعت اختلاط، این اثر چندان کارآمد نیست.

براساس نتایج به‌دست آمده از نمودار۶، بیشترین میزان مطابقت با مدل کاذب درجه دوم مشاهده شد. در واقع این مدل به‌عنوان بهترین نمونه برای توصیف رفتار سنیتیکی هر دو جاذب برای حذف کروم از محیط‌های آبی شناخته شد. Karthikeyan و همکاران (۲۰۰۵) نیز طی مطالعه خود در مورد حذف یون‌های کروم بر روی کربن، بیشترین میزان مطابقت را با مدل کاذب درجه دوم مشاهده کردند (۲۵). ثابت‌های مدل‌های سینتیک از روی عرض از مبدأ و شیب خط ترسیم‌شده بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های سینتیک جذب، محاسبه گردید. موافقت مدل سینتیک درجه دوم کاذب با داده‌های آزمایشگاهی می‌تواند بیانگر این باشد که عامل محدودکننده سرعت، جذب شیمیایی بوده که با درگیربودن نیروهای والانسی از طریق به اشتراک‌گذاری یا تبادل الکترونی بین ماده جاذب و جذب‌شونده صورت می‌گیرد (۲۶).

با محاسبه K_2 برای هر دو جاذب مشخص شد که سرعت جذب برای PPS و PPAC به‌ترتیب برابر با: $۵۱ *۱۰^{-۳}$ (mg/g min) و $۱۱۹ *۱۰^{-۳}$ (mg/g min) بود که نشان می‌دهد سرعت جذب PPAC بیش از دو برابر PPS می‌باشد. این سرعت جذب بالاتر، نشان‌دهنده کاهش زمان تماس برای حذف مقدار ثابتی از آلاینده می‌باشد که به نوبه خود سبب کاهش حجم و کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری می‌شود.

نتیجه‌گیری

با توجه به یافته‌های حاصل می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جدید تولید کربن فعال که در آن از امواج اولتراسونیک برای فعال‌سازی استفاده شد، می‌تواند برای این عمل بسیار مؤثّر باشد و با توجه به هزینه پایین تولید امواج فراصوتی و همچنین راهبری راحت آن، یک تکنولوژی دوست‌دار محیط زیست در تهیه کربن فعال می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که تولید کربن فعال از پودر دانه اسپند می‌تواند با ظرفیت جذب بالایی، کروم شش‌ظرفیتی را حذف نماید و با توجه به فراوانی و کم‌هزینه‌بودن این ماده پیش‌ساز و همچنین عدم تأثیر منفی استفاده از آن بر محیط زیست، می‌تواند گزینه مناسبی برای تولید کربن فعال باشد.

تقدیر و تشکر

این مقاله برگرفته از طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی بیرجند با کد اخلاق Ir.bums.1394.121 می‌باشد. نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی بیرجند به دلیل حمایت مالی قدردانی نمایند.

منابع:

1- Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Farzadkia M, Mahvi AM, Esrafili A, Azari A. Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. J Environ Health Sci Eng. 2014; 12: 115.

2- Makeswari M, Santhi T. WITHDRAWN: Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by using activated carbons prepared from Ricinus communis leaves: Binary and ternary systems [Online]. Arabian J Chem. 2014.

3- Mu Y, Wu H, Ai Z. Negative impact of oxygen molecular activation on Cr(VI) removal with core–shell Fe@Fe2O3 nanowires. J Hazard Mater. 2015; 298: 1-10.

4- Michailides MK, Tekerlekopoulou AG, Akratos CS, Coles S, Pavlou S, Vayenas DV. Molasses as an efficient low-cost carbon source for biological Cr(VI) removal. J Hazard Mater. 2015; 281: 95-105.

5- Yang J, Yu M, Chen W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Ind Eng Chem. 2015; 21: 414-22.

6- Sugashini S, Begum KMMS. Preparation of activated carbon from carbonized rice husk by ozone activation for Cr(VI) removal. New Carbon Mater. 2015; 30(3): 252-61.

7- Jamshidi M, Ghaedi M, Dashtian K, Ghaedi AM, Hajati S, Goudarzi A, et al. Highly efficient simultaneous ultrasonic assisted adsorption of brilliant green and eosin B onto ZnS nanoparticles loaded activated carbon: Artificial neural network modeling and central composite design optimization. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2016; 153 257-67.

8- Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpää M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Chem Eng J. 2013; 219: 499-511.

9- Tonucci MC, Gurgel LVA, de Aquino SF. Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. Ind Crops Prod. 2015; 74; 111-21.

10- Faramarzi AH, Kaghazchi T, Ale Ebrahim H, Afshar Ebrahimi A. Experimental investigation and mathematical modeling of physical activated carbon preparation from pistachio shell. J Anal Appl Pyrolysis. 2015; 114: 143-54.

11- Tounsadi H, Khalidi A, Abdennouri M, Barka N. Activated carbon from Diplotaxis Harra biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metal removal. J Taiwan Inst Chem Eng. 2016; 59: 348-58.

12- Özdemir E, Duranoğlu D, Beker Ü, Avcı AÖ. Process optimization for Cr(VI) adsorption onto activated carbons by experimental design. Chem Eng J. 2011; 172 (1): 207-18.

13- Gong Z, Li S, Ma J, Zhang X. Self-flocculated powdered activated carbon with different oxidation methods and their influence on adsorption behavior. J Hazard Mater. 2016; 304: 222-32.

14- Jung C, Heo J, Han J, Her N, Lee SJ, Oh J, et al. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. Sep Purif Technol. 2013; 106: 63-71.

15- Liu QS, Zheng T, Wang P, Guo L. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. Ind Crops Prod. 2010; 31(2): 233-8.

16- Lenore Cl, Arnold Gr, Andrew Ea. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association; 2005.

17- Nityanandi D, Subbhuraam CV. Kinetics and thermodynamic of adsorption of chromium(VI) from aqueous solution using puresorbe. J Hazard Mater. 2009; 170(2-3): 876-82.

18- Gupta VK, Rastogi A, Nayak A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. J Colloid Interface Sci. 2010; 342 (1): 135-41.

19- Dubey SP, Gopal K. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study. J Hazard Mater. 2007; 145(3): 465-70.

20- Malkoc E, Nuhoglu Y, Dundar M. Adsorption of chromium(VI) on pomace--an olive oil industry waste: batch and column studies. J Hazard Mater. 2006; 138(1): 142-51.

21- Bansal M, Singh D, Garg VK. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. J Hazard Mater. 2009; 171 (1–3): 83-92.

22- Pehlivan E, Altun T. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solution using walnut, hazelnut and almond shell. J Hazard Mater. 2008; 155(1-2): 378-84.

23- Agarwal GS, Bhuptawat HK, Chaudhari S. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. Bioresour Technol. 2006; 97(7): 949-56. Epub 2005 Jun 16.

24- Albadarin AB, Mangwandi C, Al-Muhtaseb AH, Walker GM, Allen SJ, Ahmad MNM. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. Chem Eng J. 2012; 179: 193-202.

25- Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. J Hazard Mater. 2005; 124(1-3): 192-9.

26- Riahi K, Chaabane S, Thayer BB. A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoenix dactylifera L. date palm fibers in batch mode. J Saudi Chem Soc. 2013. [In Press]