

بررسی جذب کادمیوم از محلول‌های آبی توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده

بتول ذاکری

چکیده

حذف ترکیبات سمی از محیط زیست بسیار مهم است. فرآیند جذب سطحی به عنوان یک روش موثر و کارا برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها در نظر گرفته شده است. کارآیی این روش بستگی به انتخاب جاذب مناسب دارد. در این مطالعه، مدل سازی ایزوترم‌های جذب یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی بررسی شده است. نمونه‌های اصلاح شده با سود یک نرمال و دو نرمال سرباره ذغال سنگ حاصل از معدن ذغال سنگ شهرستان زرد استان کرمان به عنوان جاذب در نظر گرفته شد. از محلول فلزی کادمیوم با غلظت‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان عنصر جذب شونده استفاده گردید. نتایج نشان داد ادله‌های آزمایش از هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ تعیت می‌گردند. با افزایش غلظت کادمیوم راندمان جذب کاهاش و ظرفیت جذب افزایش یافته است. بنابراین این جاذب می‌تواند به عنوان جاذبی مناسب جهت حذف کادمیوم از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، کادمیوم، سرباره ذغال سنگ

مقدمه

رشد روز افزون بشر، صنایع تولیدی، ماشینی شدن و استفاده از سموم و کودها به منظور بالا بردن سطح زیر کشت محصولات منجر به افزایش آلودگی‌های محیط زیست و منابع طبیعی از جمله آب‌ها شده است. این آلودگی‌ها شامل فلزات سنگین و سمی حاصل از پساب کارخانه‌ها و صنایع تولیدی می‌باشند که اثرات خطناکی در بدن موجودات زنده به جای می‌گذارند. فلزات سنگین از جمله رایج‌ترین الاینده‌هایی هستند که در پساب فاضلاب‌های صنعتی دیده می‌شوند. این فلزات نسبت به تجزیه مقاوم اند از این جهت نیاز به روش‌هایی برای حذف و یا جداسازی آن‌ها از محلول آبی است. یکی از این فلزات کادمیوم است که از طریق فاضلاب صنایع وارد منابع آب شده و باعث آسیب‌های کبدی، ریوی، عصبی، فشار خون، نقص جنینی، سرطان زایی و جهش زایی و... می‌شود. منابع اصلی آلودگی کادمیوم شامل منابع انسانی و منابع طبیعی می‌باشد. به طور طبیعی سالانه حدود ۲۵۰۰۰ تن کادمیوم وارد محیط می‌شود که در اثر هوازدگی سنگ‌ها، آتش سوزی جنگل‌ها، انشکشان‌ها، فعالیت بشر، شیرابه زباله‌های صنعتی، کودهای فسفاته و... می‌باشد. روش‌هایی که برای حذف این فلزات مورد مطالعه قرار گرفته شامل، رسوبدهی با هیدروکسید یا سولفید، اسمز معکوس، تعادل یونی، الکتروفلوتواسیون، روش‌های بیولوژیکی و جذب روی مواد جاذب می‌باشد که مورد اخر یعنی فرایند جذب نسبت به روش‌های دیگر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است و نتایج مشتبه زیادی در این زمینه به دست امده است. تاریخچه مطالعه جذب در تصفیه آب و فاضلاب سابق طولانی (۱۸۸۳ در آمریکا) دارد. جذب، یک روش فیزیکی با مزیت‌هایی مانند: راندمان بالا، مقرن به صرفه بودن، طبیعی، آسان و قابل دسترس می‌باشد و به طور کلی یک گزینه کارآمد در مقابل بقیه روش‌ها می‌باشد. هر جامدی که تمایل به جذب محیط سیال روی سطحش را داشته باشد جاذب است. جذب بیشتر به صورت غیر انتخابی عمل می‌کند. جاذب‌ها دارا منشاهای معدنی، آلی و بیولوژیکی می‌باشند. جاذب‌های مختلف و متنوعی برای جذب کادمیوم از محلول‌های آبی صورت گرفته است. (۲۰۰۸) Chun-I Lin, Li-Huawang, Az خاکستر پوست برنج برای جذب عناصر سنگین استفاده نمودند و دریافتند خاکستر پوست برنج (۹۸ درصد جذب)، نسبت به کربن فعال بهتری برای فلز کادمیوم می‌باشد. Neubauer و همکاران (۲۰۰۰) نشان دادند، سیدروفر دس فری اکسامین بی، جذب کادمیوم را روی مونت موری لوئیت تشید کرد ولی از جذب این عنصر روی کائولینیات جلوگیری می‌گردند. شیروانی و همکاران (۲۰۰۶) افزایش جذب کادمیوم را روی دونوع کانی می‌نمایند و خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک (سپیولات و پالگورسکایت) در حضور سیدروفر را گزارش کردند. قربانی و یونسی (۱۳۸۷) جذب زیستی یون‌های کادمیوم از محلول آبی با استفاده از بیومس ساکارومایسیس سرویسیه در مقایسه با تحقیقی که آبیار و همکاران از باکتری اکروموباکتر به عنوان جاذب یون‌های کادمیوم استفاده کردند اند به نتیجه بهتری رسیدند که جلبک‌ها دارای کارایی جذب بالاتری نسبت به قارچ و باکتری‌ها می‌باشند. معتمدی و همکاران (۱۳۹۳) دریافتند نانورس جاذب بسیار خوبی برای حذف کادمیوم از محیط‌های آبی حتی در غلظت‌های بالا می‌باشد آن‌ها بیان کردند که با افزایش pH و زمان تماس راندمان جذب افزایش یافته و در ۲۰ دقیقه اول به حد اکثر خود می‌رسد که افزایش زمان بعداز این تأثیری بر جذب ندارد. اکافور و همکاران در سال ۲۰۱۲ در نیجریه حذف کادمیوم از محلول‌های آبی توسط پوست آناناس انجام دادند. در مطالعه‌ای توسط پاتل در سال ۲۰۱۳ در هند، حذف کادمیوم از محلول‌های آبی توسط نوع پوسته نخود فرنگی و برنج انجام گرفت. سعیدی و همکاران (۱۳۸۸) جذب کادمیوم توسط ذغال ساخته شده از پوست گدو و بادام را بررسی نمودند آن‌ها دریافتند، بیشترین میزان حذف کادمیوم مربوط به کربن پوست گدو و به میزان ۹۸ درصد بود. جاودانی و همکاران (۲۰۱۳) روی خاکستر ذغال سنگ کار کردند و دریافتند که کانی زئولایت سنتز یافته از ذغال سنگ به میزان ۸۴٪ از کادمیوم را به خود جذب کرده بود.

در این پژوهش برای اولین باراز جاذب سرباره ذغال سنگ به منظور حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی استفاده شد.

مواد و روش‌ها

یک نمونه سرباره ذغال سنگ از صایعات کارخانه ذغال سنگ واقع در شهرستان زرد تهیه شد. بعد از اطمینان از خالص بودن آن از هر گونه عنصر سنگین، با آسیاب پودر شده و سپس از الک ۲۳۰ مش عبور داده شد.

محلول مادر (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) از نمک کادمیوم تهیه گردد و سپس از این محلول، محلول‌های مورد نیاز ساخته شدند. در این روش ۱/۰ گرم از جاذب‌ها با ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های تهیه شده با غلظت مشخص بعد از انتقال به لوله‌های سانتریفیوژ (فالکون)، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲۴ ساعت شیک خواهد شد. پس از تعادل، محلول‌ها سانتریفیوژ شده و بعد از صاف کردن محلول رویی، مقدار کادمیوم جذب شده از تفاوت بین غلظت اولیه این عناصر و غلظت نهایی موجود در محلول محاسبه شد. در این آزمایش از یک شاهد که در واقع تیمار بدون سرباره است نیز استفاده می‌گردد. برای هر سطح، یک نمونه شاهد بدون جاذب هم لازم است. هر آزمایش در سه تکرار انجام خواهد گرفت. غلظت‌ها توسط دستگاه جذب انتیک اندازه‌گیری شدند. برای مدل سازی ایزوترم جذب یون‌های کادمیوم از مدل‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم جذب لانگ‌مویر مربوط به جذب تک لایه‌ای است و فرض می‌شود مکان‌های سطح جاذب دارای انرژی یکسانی می‌باشند معادله لانگ‌مویر بصورت زیر می‌باشد:

$$qe = (qm * b * Ce) / (1 + bCe) \quad (1)$$

که در این رابطه qe مقدار یون‌های جذب شده (mg/gr)

qm بیشنه ظرفیت جذب یون‌های جذب شده (mg/gr)

b ثابت تعادلی جذب لانگ‌مویر (mg/gr)

Ce غلظت تعادلی یون‌های فلزی (mg/l)

ایزوترم جذب چند لایه برای سطوح ناهمگن توسط معادله ایزوترم فروندلیچ بصورت رابطه :

$$Qe = K_f \cdot Ce^{1/n} \quad (2)$$

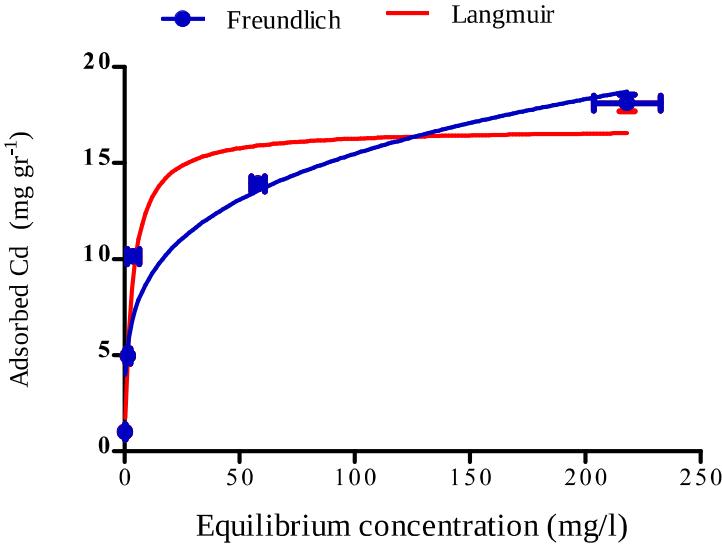
که: Qe غلظت تعادلی یون‌های فلزی (mg/l)

qm مقدار یون‌های جذب شده (mg/gr)

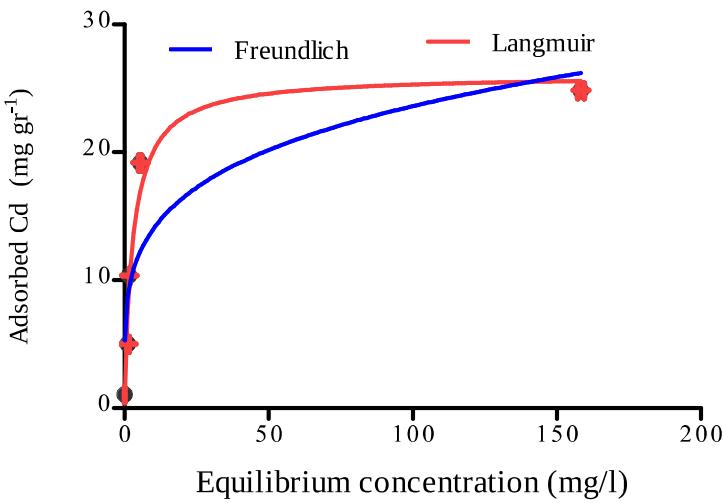
n ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب شاخص‌های ظرفیت شدت جذب می‌باشند.

نتایج و بحث

داده‌های جذب تعادلی یون‌های کادمیوم با ایزوترم‌های جذب لانگ‌مویر و فروندلیچ مطابقت دارند (شکل ۱ و شکل ۲). بهترین مدل جذب برای سرباره اصلاح شده با سود یک نرمال مدل لانگ‌مویر بوده که دارای ضریب همبستگی $R^2 = 0.95$ و کمترین SEE ($SEE = 1.843$) می‌باشد. همچنین داده‌های جذب کادمیوم در حضور سرباره اصلاح شده با سود دو نرمال با مدل لانگ‌مویر برآش بهتری پیدا کرده اند (شکل ۱ و شکل ۲). در فرآیند جذب، غلظت اولیه یون‌های کادمیوم نقش مهمی برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و فاز جامد را به عهده دارد. با زیاد شدن غلظت تا ۴۰۰ شدت جذب به تدریج کم شده و به مقدار ثابتی رسیده است. بنابراین همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، مقدار جذب یون‌های کادمیوم با افزایش غلظت کاهش می‌یابد به طوریکه ظرفیت جذب سرباره با افزایش غلظت کادمیوم در محلول افزایش یافته اما با روند کاهشی.

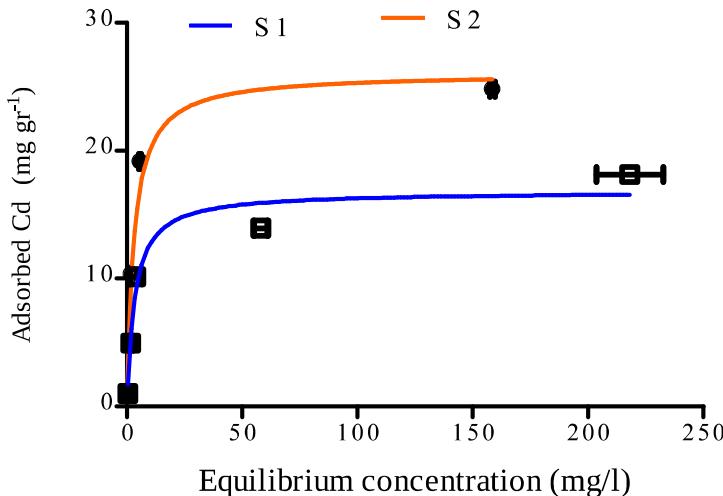


شکل ۱- همدماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ برآش داده شده بر داده‌های حاصل از جذب کادمیوم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال



شکل ۲- همدماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ برآش داده شده بر داده‌های حاصل از جذب کادمیوم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۲ نرمال

در شکل شماره ۳ مقایسه ای بین تاثیر نرمالیته سود بر جذب کادمیوم صورت گرفته است. بررسی فرایند جذب کادمیوم ابتدا در حضور سرباره بدون اصلاح کردن صورت گرفت. نتایج نشان دهنده جذب خیلی کم کادمیوم توسط این نمونه بود. بنابراین به منظور تغییر در ساختار سلولی سرباره و رسیدن به یک ساختار با دوام با ظرفیت جذب بالا برای فلز کادمیوم از سود ۱ نرمال و ۲ نرمال استفاده شد. نتایج نشان داد هر چه غلظت محلول سود بیشتر باشد تخریب سطح جاذب آشکارتر و قدرت جذب بالاتری خواهد داشت. نتایج نشان داد، حداقل ظرفیت جذب سرباره ذغال سنگ یک نرمال برای کادمیم در غلظت ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر، $81/16$ میلی گرم در گرم بوده و حداقل ظرفیت جذب در سرباره دو نرمال در غلظت ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم، $06/26$ ، میلی گرم بر گرم بوده است.



شکل ۳- مقایسه همدمای جذب لانگمویر برآزش داده شده بر داده‌های حاصل از جذب کادمیوم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال و ۲ نرمال

نتیجه گیری
سرباره ذغال سنگ از قابلیت بالایی برای حذف و جذب عنصر کادمیوم از محلول‌های آبی برخوردار است.

منابع

- سعیدی، م. جمشیدی، ا. عابسی، ع. و بیات، ج. ۱۳۸۸. جذب کادمیم محلول از آب توسط زغال ساخته شده از پوست گرد و بادام و مقایسه آن با کربن فعال گرانولی. *فصلنامه علمی-پژوهشی آب و فاضلاب*, دوره ۲۰، شماره ۲، صفحه‌های ۱۶ تا ۲۲.
- قربانی، ف. و یونسی، ح. ۱۳۸۷. جذب زیستی یون‌های کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از بیوماس ساکاروماسیس سرویسیه. *مهندسی آب و فاضلاب*, جلد ۶۸، صفحه‌های ۳۳ تا ۳۹.
- معتمدی، ف.، معضد، ه.، جعفرزاده حقیقی فرد، ن. و امیری، م. ۱۳۹۳. بررسی سینتیک و ایزوترم جذب کادمیم از محلول‌های آبی توسط نانورس‌ها. *فصلنامه علمی-پژوهشی آب و فاضلاب*, دوره ۲۵، شماره ۳، صفحه‌های ۱۱۸ تا ۱۲۶.
- Abyar H., Safahieh A., Zolgharnein H. and Zamani I. ۲۰۱۲. Cadmium biosorption by *Achromobacter piechaudii* isolated from Persian Gulf sediments. *Jurnal of Oceanography*, ۳(۱), ۱۹-۲۵.
- Javadian H., Ghorbani F., Tayeby H. and Hosseini S.M. ۲۰۱۴. Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymers, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, ۲: ۱-۱۲.
- Neubauer U., Nowack B., Furrer G. and Schulin R. ۲۰۰۰. Heavy metal sorption on clay minerals affected by the siderophore desferrioxamine B. *Environmental Science and Technology*, ۳۴: ۲۷۴۹-۲۷۵۵.
- Okafor P., Okon P., Daniel E. and Ebenso E. ۲۰۱۲. Adsorption Capacity of Coconut (*Cocosnucifera L.*) Shell for Lead, Copper, Cadmium and Arsenic from Aqueous Solutions. *Int. J. Electrochemical Science*, ۷: ۱۲۳۵۴-۶۹.
- Patel, K.P., Tank, S., Patel, K.M. and Patel, P. ۲۰۱۳. Removal of Cadmium and Zinc ions from aqueous solution by using two types of husks. *APCBE Procedia*, ۵: ۱۴۱-۱۴۴.
- Shirvani M., Shariatmadari H., Kalbasi M., Nourbakhsh F. and Najafi B. ۲۰۰۶. Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics. *Colloids and Surfaces A*, ۲۸۷: ۱۸۲-۱۹۰.
- Wang L.H. and Lin C.I. ۲۰۰۸. Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, ۳۹: ۳۶۷-۳۷۲.

Abstract

Removal of toxic compounds from the environment is very important. The efficiency of this method depends on the selection of appropriate absorbent. In this study, the modeling of adsorption isotherms of cadmium ions from aqueous solutions has been investigated. Modified samples of coal ash with ۱N and ۲N NaOH was selected as



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

absorbent from coal mining of Zarand city, Kerman province. Then, metal solution of Cd with concentrations of ۱۰, ۵۰, ۱۰۰, ۲۰۰, ۳۰۰ and ۴۰۰ mg/l was used as absorbed element. The results showed that data were fit with Langmuir and Freundlich models. With increasing concentrations of Cd, the absorption efficiency decreased and the absorption capacity increased. Thus, the absorbent can be used as an suitable absorbent for the removal of Cd from aqueous solutions.