

Characterization and Application of Activated Water Treatment Sludge for Removing Pb(II) Ions from the Water Sample

**D. Ansari Moghadam¹, R. Marandi², Sh. Khoramnejadian³,
S. R. Asemi Zavareh³, Sh. Moradi Dehaghi⁴**

1. PhD Student in Environmental Engineering (Environmental Pollutions), Dept. of Environment, Faculty of Environment, Damavand Branch, Islamic Azad University, Damavand, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Marine Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) rmarandi@uoguelph.ca
3. Assist. Prof., Dept. of Environment, Faculty of Environment, Damavand Branch, Islamic Azad University, Damavand, Iran
4. Assoc. Prof., Dept. of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

(Received March 17, 2021 Accepted Aug. 6, 2021)

To cite this article:

Ansari Moghadam, D., Marandi, R., Khoramnejadian, Sh., Asemi Zavareh, S. R., Moradi Dehaghi, Sh. 2022. "Characterization and application of activated water treatment sludge for removing Pb (II) ions from the water sample" Journal of Water and Wastewater, 32(6), 17-35. Doi: 10.22093/wwj.2021.277482.3124. (In Persian)

Abstract

The problem of toxic-metal-contaminated water has become a great environmental concern and presents significant hazards to the public health and economy. In this study, drinking water treatment sludge was activated and used as an efficient, cheap and cost effective sorbent in the removal of Pb (II) ion from water samples. The prepared material was characterized by Fourier transfer infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), surface analysis (BET method) and X-ray fluorescence (XRF) analysis. The effects of various parameters such as the solution pH, adsorption time, adsorbent dosage, and initial metal ion concentration upon adsorption were investigated. Equilibrium isotherm studies were carried out with different initial concentrations of Pb (II), and three models (Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms) were utilized to analyze the equilibrium adsorption data. The



best adsorption performance was obtained at the following conditions: pH of sample, 7.5; contact time, 15 min; adsorbent dosage, 0.3 g; intitial concentration of Pb (II), 20 mg/L; agitation speed, 200 rpm. The results revealed that the adsorption process obeyed the Langmuir model, with the maximum monolayer capacity (q_{max}) and the Langmuir constant (K_L) calculated as 54.9 mg/g and 0.973 mg/L, respectively. Kinetic studies indicated that the adsorption process followed a pseudo-second-order model based on the obtained R^2 values. Comparison study with the other natural adsorbents revealed that the activated sludge has the highest adsorption capacity and provides the lowest adsorption time. Desorption study exhibited that the Pb (II) ions can be desorbed from the adsorbent by 0.25 mol/L HCl solution with a recovery percentage of 98%. The results exhibited that activated sludge is an efficient and cost-effective material for the adsorption of Pb (II).

Keywords: Activated Sludge, Removal, Pb (II), Adsorption Isotherm, Kinetic Study.

ارزیابی ویژگی‌ها و کاربرد جاذب حاصل از لجن تصفیه آب فعال شده در حذف سرب از نمونه‌های آبی

دانيا انصاری مقدم^۱، رضا مرندی^۲، شهرزاد خرم‌نژادیان^۳، سعید رضا عاصمی زواره^۴، شهرام مرادی دهقی^۴

- ۱- دانشجوی دکترای مهندسی محیط‌زیست (گرایش آلودگی‌های محیط‌زیست)، گروه محیط‌زیست،
دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دماوند، دماوند، ایران
- ۲- دانشیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی،
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران
rmarandi@uoguelph.ca
- ۳- استادیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست،
دانشگاه آزاد اسلامی واحد دماوند، دماوند، ایران
- ۴- دانشیار، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی،
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

(دریافت ۹۹/۱۲/۲۷ پذیرش ۱۴۰۰/۵/۱۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

انصاری مقدم، د.، مرندی، ر.، خرم‌نژادیان، ش.، عاصمی زواره، س.، مرادی دهقی، ش.، ۱۴۰۰، "ارزیابی ویژگی‌ها و کاربرد جاذب حاصل از لجن تصفیه آب فعال شده در حذف سرب از نمونه‌های آبی" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۶)، ۱۷-۳۵.
Doi: 10.22093/wwj.2021.277482.3124.

چکیده

با توجه به رشد صنعت و افزایش نرخ ورود آلاینده‌ها به زیست کره، توجه متخصصان محیط‌زیست به آلاینده‌ها، تعیین مقدار و حذف آن بیشتر شده است. در این میان بهدلیل ویژگی‌های منحصر به فرد فلزات و سمیت ویژه برخی از آنها، این دسته آلاینده‌ها به عنوان یکی از اولویت‌های بررسی پژوهشگران علوم محیطی قرار گرفته است. در این پژوهش یک روش جدید مبتبنی بر فعال‌سازی لجن و احدهای تصفیه آب به عنوان جاذبی ارزان و در دسترس برای حذف یون‌های فلز سنگین سرب ارائه شد. جاذب فعال شده با روش‌های مختلف مانند طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه، پراش پرتو ایکس، آنالیز سطح، میکروسکوپی الکترونی روپیشی و فلورسانس اشعه ایکس شناسایی شد. در ادامه اثر عوامل مختلف مانند pH، زمان تماش، غلظت اولیه و دوز جاذب بر کارایی حذف سرب بررسی شد. سپس ایزوترم‌های جذبی (لاتگمیر، فروندلچ، تمکین) و سینتیک جذب (شبهمرتبه اول و شبهمرتبه دوم) این فلز با جاذب ذکر شده بررسی شد. در ادامه بررسی اثر یون‌های بالقوه مزاحم بر روی جذب سرب بررسی شد. سپس پژوهش‌های واجدب و بررسی کاربرد روش در تصفیه نمونه‌های حقیقی انجام شد و در نهایت ظرفیت جذب و زمان جذب برای جاذب استفاده شده در این پژوهش و روش‌های گزارش شده مقایسه شد. شرایط بهینه به منظور به دست آوردن بیشترین کارایی حذف صورت به دست آمد عبارت اند از pH معادل ۷/۵، زمان جذب ۱۵ دقیقه، میزان جاذب ۰/۳ گرم،



غلظت اولیه سرب ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، دور همزن ۲۰۰ دور در دقیقه. نتایج بررسی ایزوترم‌های جذبی نشان داد که فرایند جذب از مدل لانگمیر تعیت می‌کند و بیشینه ظرفیت جذب برابر با $54/9$ میلی‌گرم بر گرم و ثابت لانگمیر برابر با $۹۷۳/۰$ میلی‌گرم در لیتر در این پژوهش به دست آمد. افزون بر این، بررسی‌ها نشان داد که فرایند جذب از سینتیک شبهموتیه دوم تعیت می‌کند. مقایسه ظرفیت جذب و زمان جذب جاذب‌های مختلف نشان داد که جاذب استفاده شده در این پژوهش بیشترین ظرفیت جذب و کمترین زمان جذب در مقایسه با سایر جاذب‌ها گزارش شد. پژوهش‌های واجدب نشان داد محلول $۲۵/۰$ مولار هیدروکلریک اسید قادر است تا یون‌های سرب را با بازده ۹۸ درصد از جاذب جدا کند. به طور کل می‌توان نتیجه گرفت که لجن واحدهای تصفیه آب به عنوان جاذبی ارزان و در دسترس برای حذف یون‌های فلز سنگین سرب قابل استفاده است.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، سرب، لجن واحدهای تصفیه آب، حذف، ایزوترم‌های جذبی و سینتیک



رنگ‌ها (از سال ۱۹۷۸ در آمریکا و به تدریج از دهه ۶۰ تا ۸۰ در انگلستان منع شد اگرچه رنگ سطوح قدیمی می‌توانست تا ۵۰ درصد وزن از سرب باشد)، آلیاژها، اتصالات و مواد پرکننده دندان اشاره کرد (Jahromi et al., 2007, Oymak et al., 2009, Gama et al., 2006, Parham et al., 2009, Tokalioglu and Kartal, 2008, Panahi et al., 2011).

با توجه به اثرات سمی سرب بر سلامتی انسان همواره حذف آن از نمونه‌های آبی و محیطی یک موضوع پر طرفدار در بین شیمی‌دانان و متخصصان علوم محیطی بوده است. از این‌رو روش‌های حذف این فلز از آب با گذشت زمان در خور تغییرات قابل توجهی بوده است.

با توجه به افزایش روزافون جمعیت و اهمیت آب و تصفیه آن در قرن حاضر و همچنین با توجه به قرارگیری کشور ایران در منطقه خشک و نیمه‌خشک که با توجه به شاخص‌های بحران آب تا سال ۲۰۲۵ دچار بحران آبی خواهد شد، ضرورت بررسی استفاده از روش‌های ارزان قیمت دوست‌دار محیط‌زیست و به‌کارگیری آن در بهبود روند این مسئله جهانی می‌تواند اثربخش باشد. استفاده از روش‌های مناسب برای تصفیه آب و فاضلاب، با توجه به صنعتی شدن جوامع و افزایش آلودگی‌های محیط‌زیستی و کاهش منابع آب، کیفیت لازم را دارد. روش‌های متداول حذف فلزات سنگین از آب، فرایند غشایی و فرایندهای اکسیداسیون و احیا هستند که روش‌هایی گران‌قیمت و با هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری زیاد است. به این ترتیب، برای حذف مؤثر فلزات سنگین از آب و فاضلاب نیاز مبرمی به توسعه روشهای مناسب، ارزان قیمت و اقتصادی وجود دارد. برای پاسخ‌گویی به این نیاز در سال‌های اخیر پژوهش‌هایی در زمینه جذب انجام شده است.

از معمول‌ترین فناوری‌های حذف فلزات سنگین از پساب می‌توان به ترسیب شیمیایی، ترسیب الکتریکی، اسمز معکوس و فرایند جذب سطحی اشاره کرد. در میان روش‌های استفاده شده در خصوص حذف فلزات سنگین روش جذب سطحی به دلیل سادگی، مقرن‌به‌صرفه بودن و نیز افزایش سرعت کار، محبوبیت بیشتری دارد (Tuzen et al., 2008).

ترسیب شیمیایی فرایندی است که با اضافه کردن مواد شیمیایی (مانند هیدروکسید سدیم، کربنات سدیم و سولفید سدیم) به پساب

۱- مقدمه

با توسعه صنایع و افزایش نیاز به تولیدات، مقدار زیادی از آلاینده‌ها به محیط‌زیست وارد می‌شوند. در این میان فلزات سنگین از آلاینده‌های مهم محیطی هستند که همواره مورد توجه متخصصان علوم محیطی و سازمان‌های قانون‌گذار هستند (Afkhami et al., 2014)

این آلاینده‌ها حتی در مقدار ناچیز می‌توانند باعث ایجاد مخاطرات سلامتی در افراد جامعه و نیز پدید آمدن تهدید برای گونه‌های زیستی باشند (Parham et al., 2009).

در میان این آلاینده‌های فلزی برخی سلطان‌زا و برخی در مقدار جزئی جزو نیازهای بدن موجودات زنده هستند. به‌طور کلی وجود عناصر فلزی در زیست کره^۱ به‌دلایل منابع طبیعی (فعالیت‌های آتش‌نشانی و فرسایش) و انسانی است که در نتیجه میزان فلزات سنگین در آب، غذا و هوای تنفسی افزایش می‌یابد. سرب یکی از آلاینده‌های محیطی است که به صورت حاد و مزمن بر سلامت انسان تأثیرگذار است. از اثرات آن می‌توان به بروز کم‌خونی، اختلالات عصبی مانند زود رنجی، سردرد، رخوت، تشنج، تضعیف ماهیچه‌ها، رعشه، عدم توانایی هماهنگی بین اعضاء و فلنج نام برد. علاوه بر این شواهدی مبتتنی بر سلطان‌زا در انسان اما نه قطعی، توسط سرب مشاهده شده است، از این‌رو IARC سرب را در دسته ۲A از نظر سلطان‌زا بی‌دسته‌بندی می‌کند (Abadin et al., 2007, Cullen et al., 2014, Rodriguez and Quezda, 2014)

در صورت تماس مزمن با سرب اختلالاتی مانند مشکلات قلبی-عروقی و کلیوی مشاهده شده است و همچنین باعث افت کارایی مغز و ضریب هوشی در افراد می‌شود. همچنین سرب قادر است در جمعیت زنان و مردان مشکلات قابل توجهی در خصوص باروری ایجاد کند (Abadin et al., 2007, Cullen et al., 2014, Rodriguez and Quezda, 2014)

از جمله موارد استفاده سرب می‌توان به کاربرد آن در باطری‌های اسید سرب، در اجزای الکترونیکی، روکش کابل، مهمات، در شیشه CTR‌ها، سرامیک، شیشه‌های سرب‌دار، لوله‌های سربی (اگرچه استفاده از اتصالات سربی در لوله‌های آب آشامیدنی در دهه ۹۰ در آمریکا قانونی شد، امروزه کاربرد آنچنانی ندارند)، در

¹ Biosphere

باعث جداسازی اجزای یک محلول خواهد شد. در بیشتر موارد، اجزای جذب‌شونده محکم نگه داشته می‌شوند، به اندازه‌ای که جداسازی کامل آن جزء از سیال همراه با جذب بسیار کم سایر جزء‌ها هم امکان‌پذیر باشد. واکنش شیمیایی میان یون‌های داخل فاز مایع و یون‌های فاز جامد فرایند تعویض یونی است. این فرایند بیشتر برای حذف مواد معدنی، نرم‌سازی آب و حذف نیتروژن و نمک‌زدایی استفاده می‌شود. جداسازی و تفکیک حل‌شونده‌های الکتروولیت از طریق تعویض برگشت‌پذیر یون‌ها بین جامد و محلول الکتروولیت اتفاق می‌افتد. در اصل این حالت یک واکنش شیمیایی متقابل بین فاز جامد و یون‌ها و همچنین نفوذ یون‌ها در فاز جامد است.

ضایعات گیاهی، توده‌های میکروب و زیستی، مواد کربنی و متخلخل از جمله جاذب‌های استفاده شده برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب هستند. خصوصیات کاربردی و مهم جاذب‌ها عبارت‌اند از قابلیت استفاده مجدد، ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری، سازگاری، سینتیک جذب و هزینه. بسته به نوع جاذب، امکان گزینش‌پذیری برای حذف آلاینده‌ها و کارایی آن فرایند تعیین می‌شود. بنابراین انتخاب جاذب مناسب با کارایی زیاد با توجه به نوع آلاینده مهم‌ترین عامل در این فرایند است (Moghadam et al., 2013).

پژوهش‌های اخیر در زمینه حذف مواد شیمیایی سمی و غیرسمی از محیط‌های آبی و نیز کلر آزاد باقیمانده بیشتر به دنبال آماده‌سازی جاذب‌هایی با ظرفیت جذب زیاد، توانایی حذف آلاینده‌ها حتی با غلظت‌های بسیار کم و جذب انتخابی یون‌های آلاینده بوده است و در همین راستا پژوهشگران توجه خاصی به استفاده از مواد زائد در زمینه‌های مختلف داشته‌اند خصوصاً موادی که از لحاظ اقتصادی به صرفه باشند. یکی از این مواد ارزان قیمت همان طور که بیان شد لجن حاصل از فرایند انعقاد-لخته‌سازی تصفیه آب است که به دلیل میزان تولید زیاد و مشکلات دفع، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. این جاذب‌ها به دلیل داشتن اکسیدهای مختلف در ساختار خود به خوبی عناصر فلزی حتی در کمترین مقدار را جذب می‌کنند.

یکی از اساسی‌ترین مشکلات فنی، اجرایی و محیط‌زیستی در مدیریت تصفیه خانه‌های آب، مسئله دفع لجن است. حجم زیاد لجن تولیدی و خصوصیات نامطلوب آب‌گیری (به دلیل ژلاتینی بودن

و افزایش pH پساب، سبب ترسیب کاتیون‌های فلزات سنگین می‌شود. هر چند که این روش یکی از روش‌های قدیمی و بسیار ساده به منظور تصفیه پساب است، اما این فناوری قادر به جداسازی مقدار اندک فلزات سنگین نیست. بنابراین این روش برای تصفیه پساب‌هایی که غلظت فلزات سنگین در آنها اندک است مناسب نیست. همچنین به دلیل این که حجم پساب‌های صنعتی زیاد است، بنابراین نیازمند مقدار زیادی از مواد شیمیایی برای تغییر pH پساب خواهیم بود که خود می‌توانند سبب بروز آلودگی‌های ثانویه در محیط‌زیست شود و خود نیازمند تصفیه و پاکسازی از پساب است. از دیگر معایب این روش تغییر زیاد pH پساب است (Tayyebian et al., 2012).

در روش ترسیب الکتریکی برای حذف فلزات سنگین، از جریان الکتریکی استفاده می‌شود و این روش به طور عمده برای حذف ترکیبات فلزات سنگینی به کار گرفته می‌شود که از طریق ترسیب شیمیایی حذف نمی‌شوند. از عمدۀ ترین معایب این روش، پرهزینه بودن آن به دلیل مصرف جریان الکتریکی است. همچنین الکترودهای به کار گرفته شده در این روش نیز پس از مدتی چار خوردگی و فرسایش می‌شوند که در نتیجه، کارایی این روش را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد و باید تعویض شوند. همچنین در این روش انتخاب پذیری فلزات وجود دارد و حتی ممکن است واکنش‌های ناخواسته دیگری هم اتفاق بیفتد (Moghadam et al., 2013).

روش اسمز معکوس فرایندی فیزیکی است که با استفاده از یک غشای نیمه‌تراوا از جنس سلولز و یا پلی‌آمیدها انجام می‌شود. به طوری که با فشار بسیار زیاد جریان پساب از غشا عبور داده می‌شود تا این که یون‌های فلزی با غشا جذب شوند. عیب عمدۀ این روش هزینه بسیار زیاد آن است (Moghadam et al., 2013).

جادب‌ها به طور معمول موادی بسیار متخلخل هستند و به طور معمول جذب سطحی روی دیواره حفره‌ها و یا مکان‌های مشخص درون ذرات جاذب اتفاق می‌افتد. با توجه به کوچک بودن حفره‌ها، مساحت سطح داخلی از مساحت خارجی چندین مرتبه بزرگ‌تر بوده و امکان دارد به ۲۰۰۰ مترمربع بر گرم برسد. برخی از مولکول‌ها به دلیل اختلاف در جرم مولکولی، قطبیت و یا شکل محکم‌تر از سایرین روی سطح حفظ می‌شوند یا ممکن است حفره‌ها (به دلیل اندازه کوچک) مولکول‌های درشت‌تر را نپذیرند، مجموع این عوامل



۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد شیمیایی

برای دستیابی به هدف این پژوهش، ابتدا یک مرحله تخصصی و آزمایشگاهی ویژه طی شد، بر این اساس مواد شیمیایی خاصی موردنیاز این پژوهش بود که در ادامه به آنها پرداخته می‌شود. تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش، خلوص آزمایشگاهی دارد و از شرکت مرک^۱ خریداری شد. همچنین تمامی محلول‌های استفاده شده در این پژوهش با کمک آب دوبار تقطیر شده ساخته شدند:

- نیترات سرب با وزن مولکولی $233\text{I}/2$ گرم بر مول تولید شرکت مرک

- استیک اسید گلاسیال 100I درصد با وزن مولکولی $60/0.5$ گرم بر مول، چگالی $1/0.49$ گرم بر سانتی‌مترمکعب و دمای جوش $118/1$ درجه سلسیوس تولید شرکت مرک

- برای تنظیم pH محلول از محلول تیترازول سود و هیدروکلریک اسید $1/0$ نرمال ساخت شرکت مرک استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌های استفاده شده

به منظور اندازه‌گیری سرب دستگاه جذب اتمی شعله‌ای^۵، مدل AA-240 ساخت شرکت Varian آمریکا با لامپ هالوکاتد در طول موج $283/3$ نانومتر استفاده شد.

برای تنظیم pH محلول‌ها نیز به کمک دستگاه pH متر، مدل 3510 ساخت شرکت JENWAY انجام شد. طیف‌های FTIR قبل و بعد از فعال‌سازی جاذب با دستگاه ترمو-نیکولت 8700 ثبت شد. الگوی پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه STADIP با منبع مس به دست آمد. آنالیز سطح جاذب قبل و بعد از فعال‌سازی با دستگاه SEM مدل 1455VP ساخت کمپانی LEO انجام شد. محتوای عنصری جاذب فعال شده با دستگاه فلورسانس پرتو ایکس^۶ PW1410 ساخت شرکت فیلیپس هلند تعیین شد. آنالیز سطح جاذب با روش BET و دستگاه II BELSORP-mini در 196 درجه سلسیوس انجام شد.

آن) به ویژه در فرایند تصفیه متعارف که عمدتاً ترین فرایند تصفیه خانه‌های کشور را تشکیل می‌دهد، از علل اصلی بروز مشکل است (Ekhtiarzadeh, 2002).

در ایران در حالی که بیش از 3 میلیون مترمکعب در روز یعنی حدود 90 درصد از آب تولیدی توسط تصفیه خانه‌های کشور به روش متعارف تصفیه می‌شود، تنها در چند تصفیه خانه اقدامات مدیریتی نسبتاً ضعیفی بر روی لجن انجام می‌شود و در مابقی، این سیستم مدیریتی جایی در تصفیه خانه‌های آب ندارد. این مسئله با توجه به این واقعیت که روزانه تنها در تصفیه خانه‌های تهران بیش از 4 تن کلور فریک مصرف می‌شود که همراه با عوامل ایجادکننده کدورت آب حجم قابل توجهی لجن تولید حدود 18000 تن لجن در سال تقریباً بحث مدیریت آن جایی در الگوی مدیریت تصفیه خانه آب ندارد، البته این امر در سایر تصفیه خانه‌های کشور نیز مطرح نشده است (Fazeli and Soltani Sarvestani, 2006).

این در حالی است که در کشورهای توسعه‌یافته باقیمانده حاصل از آب به عنوان ماده زائد خطرناک شناخته شده تا حد امکان سعی می‌شود که با بازیافت دوباره از این باقیمانده در فرایندهای دیگر به بهترین نحوه استفاده کرد و دفع، به عنوان آخرین گزینه مطرح است (Ekhtiarzadeh, 2002).

در این پژوهش برای اولین بار لجن واحدهای تصفیه آب به عنوان جاذب فعال‌سازی شد و برای حذف سرب از آب به کار گرفته شد. هدف اول این پژوهش تعیین مشخصات لجن تولیدی در تصفیه خانه‌های آب آشامیدنی بود. در ادامه این جاذب تحت عملیات فعال‌سازی قرار گرفت و مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن نیز بررسی شد. برای شناسایی جاذب فعال شده، از تست‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱، طیف‌بینی مادون قرمز^۲، آنالیز عنصری و آنالیز بررسی مساحت سطح جاذب استفاده شد. سپس قابلیت کاربرد لجن فعال شده در حذف یون‌های سمی سرب از آب ارزیابی شد. به این منظور تأثیر مقدار جاذب و غلظت اولیه یون‌های سرب، اثر pH محلول و زمان تماس بر فرایند جذب بررسی شد. در ادامه ایزو ترمهای جذبی و سینتیک جذب ارزیابی شدند.

⁴ Merck

⁵ Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS)

⁶ X-Ray Fluorescence (XRF)

¹ Scanning Electron Microscopy (SEM)

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy

³ Brunauer Emmett Teller (BET)



باقیمانده و درصد حذف توسط دستگاه FAAS آنالیز شد. در نهایت درصد حذف به کمک معادله ۱ تعیین شد

$$\text{Removal\%} = \left(\frac{C_A - C_B}{C_A} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن

C_A غلظت اولیه یون سرب در محلول استاندارد و C_B غلظت به دست آمده سرب پس از انجام عملیات استخراج است.

در این پژوهش فرم خطی ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ بررسی شد که معادله مربوط به هر یک در معادلات ۲ و ۳ آمده است (Moghadam et al., 2013)

$$\text{Langmuir model: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich model: } \log q_e = \log K_F +$$

$$\frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

که در آنها

q_{max} بیشترین ظرفیت جاذب، q_e ظرفیت جذب تعادلی و C_e غلظت تعادلی گونه‌های موردنظر در محلول رویی است. پارامتر b یک ثابت شیمی‌فیزیکی مربوط به انرژی جذب است و با افزایش نیروی باندهای جذبی، افزایش می‌یابد. مقدار b و q_{max} از نمودار لانگمیر قابل محاسبه است (Absalan et al., 2011). این نمودار از رسم $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e به دست می‌آید که در آن شیب به دست آمده مقدار $\frac{1}{q_{max}}$ و عرض از مبدأ مقدار $\frac{1}{b q_{max}}$ را می‌دهد. در معادله دوم K_F بر حسب میلی‌گرم بر گرم و n ثابت‌هایی برای معادله فروندلیچ هستند و به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جاذب و نظم عملکرد جاذب هستند. مقدار q_e نیز طبق معادله ۴ محاسبه می‌شود

$$q_e = \frac{V}{W} (C_0 - C_e) \quad (4)$$

که در آن

q_e غلظت تعادلی گونه جذب شده بر روی جاذب بر حسب میلی‌گرم در گرم، C_0 غلظت اولیه گونه بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V غلظت تعادلی در محلول رویی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، W حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن جاذب اضافه شده به محلول بر حسب گرم است.

۳-۲-فعال‌سازی جاذب

اولین مرحله در استفاده از جاذب خشک کردن آن است. لجن خروجی از بخش زلال‌ساز (پولساتور) تصفیه‌خانه آب آشامیدنی تهرانپارس ابتدا مدتی در فضای باز قرار گرفت، سپس به منظور خشک شدن درون یک آون با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت بود تا نمونه کاملاً خشک شد. پس از خارج کردن نمونه از آون، در دمای محیط خنک شد سپس توزین شده و در داخل ظرف در بسته نگهداری شد. سپس نمونه با استفاده از هاون دستی خرد شد. با توجه به این که هر چه اندازه ذرات کوچکتر باشد، سطح مؤثر بیشتر می‌شود. در این پژوهش از مش ۶۳۰ میکرون استفاده شد و نمونه خرد شده به ظرف مخصوص نگهداری مواد اولیه منتقل و در دسیکاتور قرار داده شد. همچنین برای خرد کردن مواد باقیمانده بر روی الک. مجدداً هاون به کار برده شد (Fazeli and Soltani Sarvestani, 2006).

در ادامه ۲/۵ گرم از پودر به ۲۵ میلی‌لیتر محلول یک مولار استیک اسید اضافه شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد (Nageeb et al., 2016). در نهایت جاذب با کاغذ صافی و اتمن فیلتر شد و با آب دیونیزه شستشو داده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد.

۴-۲-روش حذف سرب

به منظور بررسی شرایط حذف، محلول‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی غلظت‌های مختلف سرب ۴۰، ۲۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر آماده شد. در این حال pH محلول‌ها به کمک افزودن محلول‌های اسیدی و بازی (HCl و NaOH ۱/۰ نرمال) در محدوده ۵/۵ تا ۹ تنظیم شد. برای حذف^۱ یون‌های سرب مقدار مختلف جاذب فعال شده (۰/۰ تا ۰/۴ گرم) به محلول مذکور اضافه شد و در بازه زمانی ۵ تا ۶۰ دقیقه (۰/۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه) داخل شیکر برای اختلاط بین جاذب و یون‌های سرب قرار داده شد. در نهایت جاذب با سانتریفوژ کردن به مدت ۱۰ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه از محلول جدا شد و محلول‌های باقیمانده به منظور تعیین میزان سرب

^۱ Removal



که در آن q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم در زمان t در زمان تعادل بوده و K_m میزان ثابت ظاهری سرعت بر حسب گرم بر میلی‌گرم دقیقه است (Moghadam et al., 2013).

مقدار یون فلزی جذب‌شونده در واحد زمان سرعت یا سینتیک جذب نشان می‌دهد، سرعت فرایند جذب با گذشت زمان کاهش می‌یابد زیرا مکان‌های فعال آزاد کمتری برای جذب باقی مانده است و از غلظت اولیه یون فلزی کاسته شده است و احتمال اشغال مکان‌های آزاد کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر سینتیک جذب، سرعت جذب ماده حل شونده را که خود کنترل‌کننده زمان اقامت جسم حل شونده در سطح مشترک جاذب- محلول است، توصیف می‌کند. بر این اساس در این پژوهش دو مدل سینتیکی شبهدوجه اول و شبهدوجه دوم بررسی شدند که در زیر معادلات خطی هر یک از این مدل‌ها آمده است:

- مدل سینتیکی شبهدوجه اول:
فرم خطی این مدل که در معادله ۵ نشان داده شده است به صورت زیر است

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (5)$$

که در آن

q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم در زمان t و در زمان تعادل بوده و K_1 میزان ثابت ظاهری سرعت معادله شبهدوجه اول است. در معادله شبهدوجه اول، جذب سطحی فیزیکی که از برخورد ضعیف بین یون‌های فلزی جذب شده با سطح جاذب به وجود می‌آید کنترل‌کننده فرایند جذب سطحی است (Moghadam et al., 2013).

- مدل سینتیکی شبهدوجه دوم:

این مدل بر مبنای فرض جذب همراه با واکنش شیمیایی، استوار است. در جذب شیمیایی، یون‌های فلزی با تشکیل یک پیوند شیمیایی به سطح جاذب متصل می‌شوند. به عبارت دیگر جذب شیمیایی نیروهای کوالانسی را شامل می‌شود. این نیروها از طریق به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون‌ها بین یون‌های فلزی و جاذب ایجاد می‌شوند.

فرم خطی این مدل به صورت زیر است

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

۳- نتایج و بحث

۱- شناسایی جاذب

در ابتدا شناسایی لجن فعال شده و فعال نشده با FTIR انجام شد. به این منظور طیف‌های لجن فعال شده و فعال نشده با استفاده از پودر FTIR پتاسیم بر مید و تهیه قرص گرفته شد. شکل ۱ طیف‌های

به دست آمده را نشان می‌دهد.

شناسایی جاذب فعال شده توسط پراش اشعه ایکس^۱ انجام شد. به این منظور الگوی XRD لجن فعال شده بررسی شد. شکل ۲ الگوی اشعه ایکس جاذب را نشان می‌دهد.
به منظور بررسی مورفولوژی جاذب قبل و بعد از فعال‌سازی از روش SEM استفاده شد. تصاویر SEM به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است.

به منظور تعیین سطح ویژه جاذب فعال شده از تکنیک جذب- واجذب نیتروژن بر پایه روش BET نشان آنالیز BET استفاده شد. آنالیز BET نشان داد که مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات جاذب به ترتیب برابر با $127/6$ مترمربع بر گرم، $2262/0$ سانتی‌مترمکعب بر گرم و $7/4$ نانومتر است. همچنین آنالیز فلئورسانس اشعه ایکس نشان داد که بخش عمده لجن فعال شده از سیلیکا و اکسید آهن تشکیل شده و جاذب ساختار معدنی دارد (جدول ۱).

۲-۳- بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر در حذف سرب

در این راستا چهار پارامتر زمان تماس، دوز جاذب، pH نمونه آب و غلظت اولیه سرب می‌توانند از عوامل تأثیرگذار بر جذب یون‌ها در ساختار جاذب باشند که باید مقدار بهینه هر یک تعیین شود.

۱-۲-۳- بررسی اثر pH

به منظور بررسی اثر pH نمونه آب بر روی جذب یون‌های سرب مقدار این فاکتور در محدوده $۰/۵$ تا $۹/۵$ با به کارگیری $۱/۰$ گرم از

^۱ X-Ray Powder Diffraction (XRD)



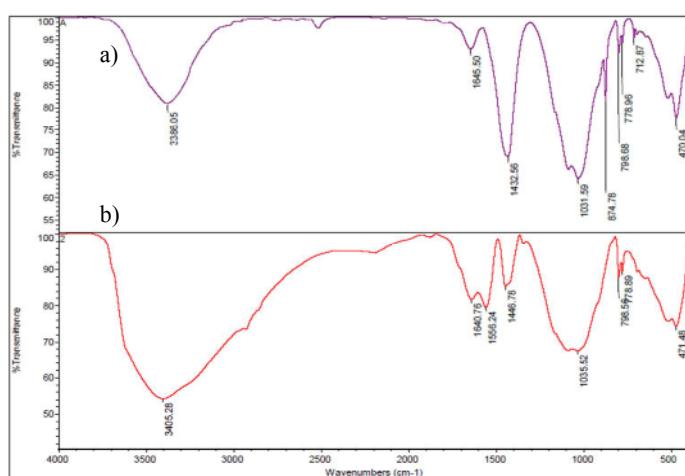


Fig. 1. FTIR spectra of the a) sludge and b) activated sludge
شکل ۱- طیف‌های (a) لجن نشده و (b) لجن فعال شده

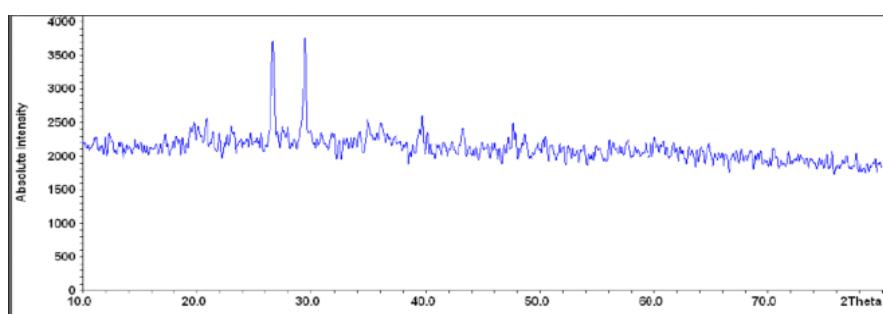


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the activated sludge
شکل ۲- الگوی XRD جاذب فعال شده

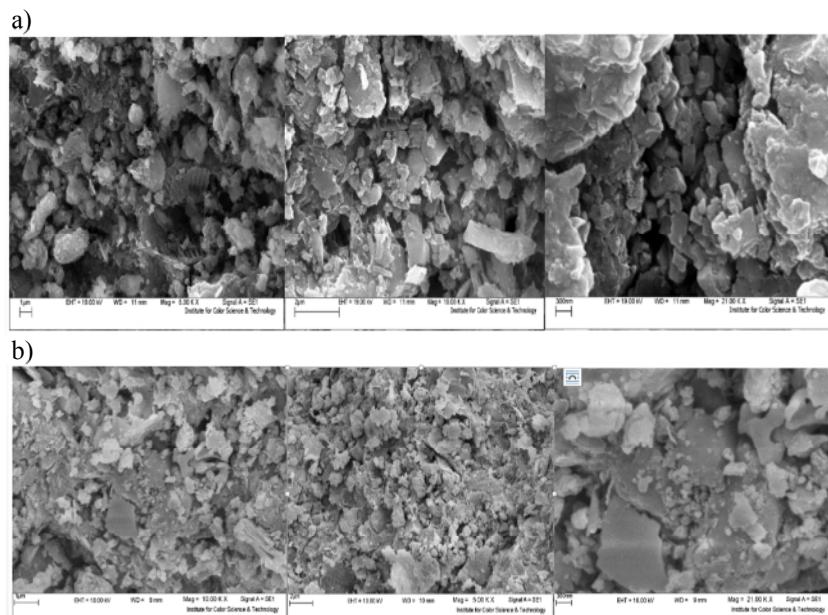


Fig. 3. Scanning electron microscopy micrographs of the a) sludge and b) activated sludge
شکل ۳- تصاویر (a) SEM لجن نشده و (b) لجن فعال شده



جدول ۱- ترکیب شیمیایی لجن فعال شده

Table 1. Chemical composition of the activated sludge

Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI
Percentage	28.906	5.724	27.259	11.779	0.556	1.387	2.066	0.335	0.371	0.142	21.17

بررسی در شکل ۵ نشان داده شده است. در نهایت بیشترین درصد حذف سرب در pH زمان ۱۵ دقیقه و میزان جاذب ۳/۰ گرم مشاهده شد.

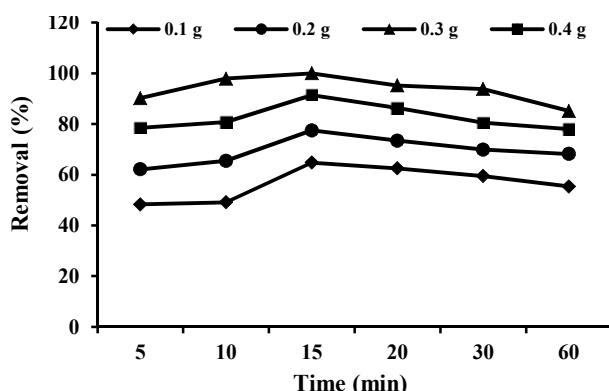


Fig. 5. Effect of adsorbent dosage on the adsorption efficiency of Pb (II) ions, conditions: pH 7.5, adsorption time 60 min, agitation speed 200 rpm, initial concentration 20 mg/L

شکل ۵- بررسی اثر دوز جاذب بر میزان حذف یون سرب، شرایط آزمایش: pH ۷/۵ معادل ۲۰۰ دور در دقیقه، غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر

۳-۳- بررسی اثر غلظت اولیه سرب
برای تعیین مقدار بهینه غلظت اولیه جذب‌شونده (یون‌های سرب). محلول‌هایی از سرب با غلظت‌های متفاوت در محدوده ۲۰ تا ۶۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. pH محلول‌ها در مقدار بهینه تنظیم شد و پس از طی زمان تماس مناسب، غلظت این یون، اندازه‌گیری و درصد جذب محاسبه شد (شکل ۶). بیشترین درصد جذب سرب در غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر مشاهده شد.

۳-۴- بررسی اثر سرعت هم زدن
سرعت هم زدن محلول‌ها در محدوده ۱۰۰ تا ۲۰۰ دور در دقیقه بررسی شد و پس از طی زمان تماس مناسب، غلظت سرب، اندازه‌گیری و درصد جذب به صورت تابعی از زمان تماس و سرعت هم زدن رسم شد (شکل ۷). با افزایش سرعت هم زدن درصد حذف

جادب فعال شده انجام شد. به این منظور ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌های ۲۰ میلی گرم در لیتر سرب استفاده شد و هم زدن محلول در ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت یک ساعت انجام شد و در فواصل زمانی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه میزان جذب فلزات در محلول باقیمانده اندازه‌گیری شد و به این ترتیب درصد حذف سرب به صورت تابعی از pH رسم شد. در شکل ۴ بررسی اثر این pH پارامتر نشان داده شده است. بیشترین درصد جذب سرب در pH ۷/۵ معادل ۷/۵ مشاهده شد.

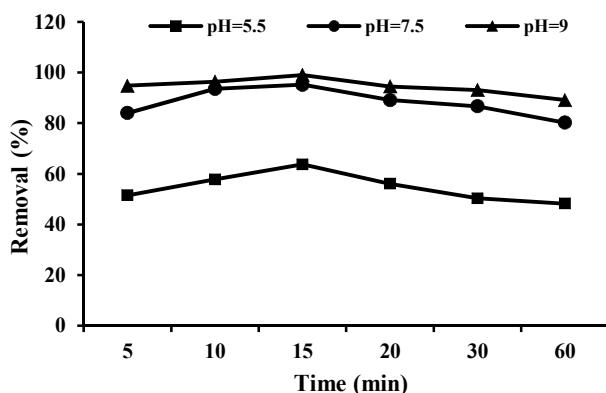


Fig. 4. Effect of pH on the adsorption efficiency of Pb (II) ions, conditions: adsorbent dosage 100 mg, adsorption time 60 min, agitation speed 200 rpm, initial concentration 20 mg/L

شکل ۴- بررسی اثر pH بر میزان حذف یون سرب، شرایط آزمایش: میزان جاذب ۱۰۰ میلی گرم، زمان جذب ۶۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۲۰۰ دور در دقیقه، غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر

۳-۲-۲- بررسی اثر دوز جاذب و زمان تماس محلول با جاذب
یکی از فاکتورهای مهمی که در روش ناپیوسته تأثیر به سزا دی در میزان حذف یون‌های فلزی از آب دارد، میزان جاذب استفاده شده است. بنابراین برای افزایش درصد حذف، بهینه کردن این فاکتور ضروری است. بر این اساس تأثیر دوز جاذب بر جذب و حذف یون‌های فلزی بر روی جاذب در محدوده زمانی ۵ تا ۶۰ دقیقه و با دوزهای مختلف در محدوده ۱/۰ تا ۴/۰ گرم بررسی شد. نتایج این



طراحی سیستم‌های جذبی حائز اهمیت است. شکل ایزوترم، اطلاعاتی راجع به تمایل مولکول‌های گونه به جذب شدن و شیوه‌های ممکن جذب را نشان می‌دهد.

نتایج این بررسی، بر اساس مقدار ضرایب رگرسیون خطی، نشان داد که جذب سرب بر روی جاذب از ایزوترم لانگمیر تعیت می‌کند. مقدار ضرایب رگرسیون خطی بیشتر نشان‌دهنده تعیت مکانسیم جذب از یک مدل خاص است، یعنی هر چه ضرایب رگرسیون به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد مطلوب‌تر است. مدل منحنی‌های به دست آمده در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده‌اند.

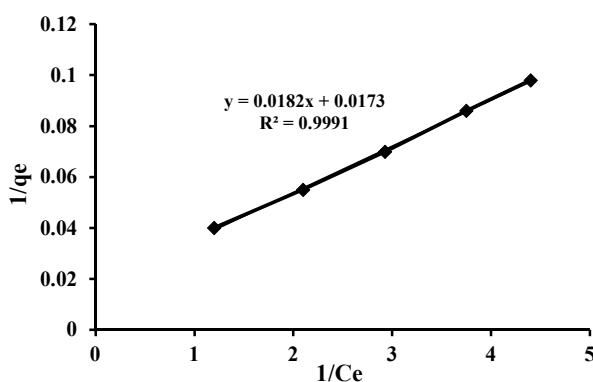


Fig. 8. Linear form of the Langmuir isotherm for Pb (II) adsorption into the activated sludge, conditions: pH 7.5, adsorption time 60 min, adsorbent dosage 0.3 g

شکل ۸- شکل خطی ایزوترم لانگمیر برای یون سرب، شرایط آزمایش: pH ۷/۵ معادل، زمان جذب ۶۰ دقیقه، میزان جاذب ۳/۰ گرم

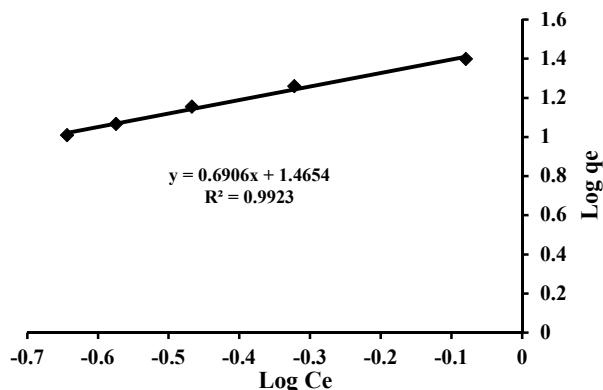


Fig. 9. Linear form of the Freundlich isotherm for Pb (II) adsorption into the activated sludge, conditions: pH 7.5, adsorption time 60 min, adsorbent dosage 0.3 g

شکل ۹- شکل خطی ایزوترم فروندلیچ برای یون سرب، شرایط آزمایش: pH ۷/۵ معادل، زمان جذب ۶۰ دقیقه، میزان جاذب ۳/۰ گرم

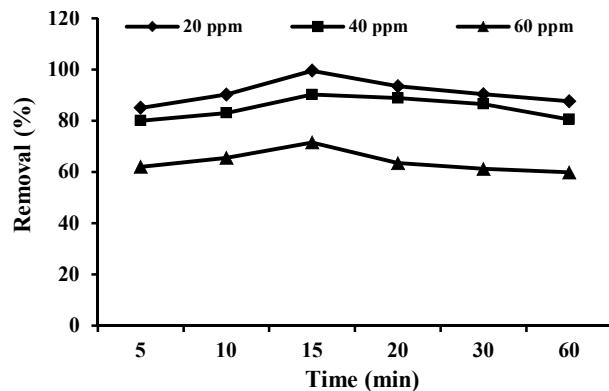


Fig. 6. Effect of initial concentration on the adsorption efficiency of Pb (II) ions, conditions: pH 7.5, adsorption time 60 min, agitation speed 200 rpm, adsorbent dosage 0.3 g

شکل ۶- بررسی اثر غلظت اولیه بر میزان حذف یون سرب، شرایط آزمایش: pH ۷/۵ معادل، زمان جذب ۶۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۲۰۰ دور در دقیقه، میزان جاذب ۳/۰ گرم

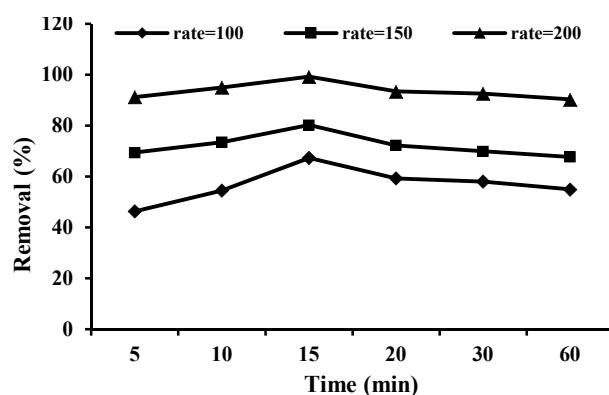


Fig. 7. Effect of agitation speed on the adsorption efficiency of Pb (II) ions, conditions: pH 7.5, adsorption time 60 min, adsorbent dosage 0.3 g, initial concentration 20 mg/L

شکل ۷- بررسی اثر سرعت هم زدن محلول بر میزان حذف یون سرب، شرایط آزمایش: pH ۷/۵ معادل، زمان جذب ۶۰ دقیقه، میزان جاذب ۳/۰ گرم، غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر

نیز افزایش یافت به گونه‌ای که بیشترین درصد جذب سرب در ۲۰۰ دور در دقیقه مشاهده شد.

۵-۲-۳- بررسی ایزوترم‌های جذبی

ارتباط بین مقدار گونه جذب سطحی شده و غلظت تعادلی آن در محلول در دمای ثابت، ایزوترم جذب سطحی^۱ نام دارد که در

¹ Adsorption Isotherm



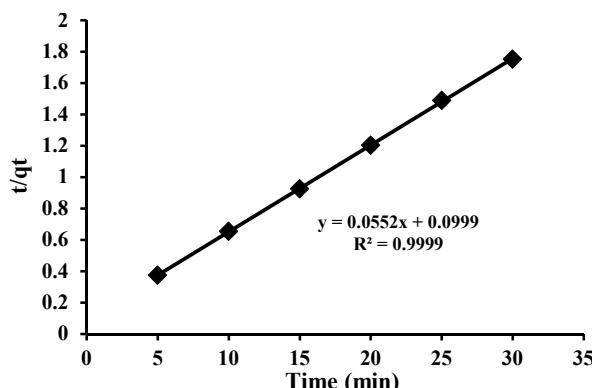


Fig. 12. Pseudo-second order kinetic model for Pb (II) adsorption into the activated sludge, conditions: pH 7.5, adsorption time 30 min, adsorbent dosage 0.3 g

شکل ۱۲- معادله سینتیکی شبه درجه دوم جذب سرب بر روی جاذب، شرایط آزمایش: pH ۷/۵، زمان جذب ۳۰ دقیقه، میزان جاذب ۰/۳ گرم

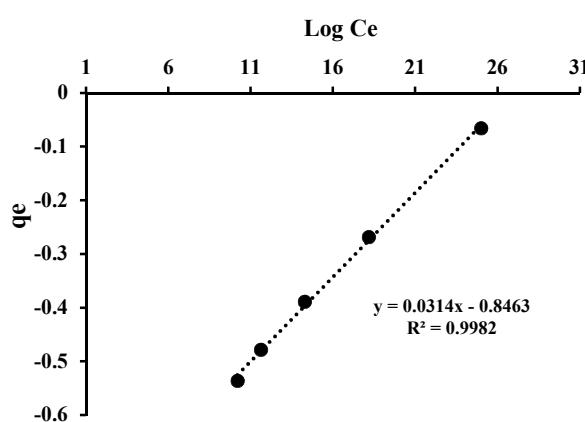


Fig. 10. Linear form of the Temkin isotherm for Pb (II) adsorption into the activated sludge, conditions: pH 7.5, adsorption time 60 min, adsorbent dosage 0.3 g

شکل ۱۰- شکل خطی ایزوترم تمکین برای یون سرب، شرایط آزمایش: pH ۷/۵، زمان جذب ۶۰ دقیقه، میزان جاذب ۰/۳ گرم

۳-۳- بررسی ساختار جاذب

نتایج بررسی FTIR پیک‌های موجود در ۲۷۰۰ تا ۳۷۰۰ نشان داد که به گروه‌های OH⁻ نسبت داده می‌شوند. باندهای جذبی در ۱۰۳۱ و ۱۰۳۵ برای جاذب فعال شده و فعال نشده مربوط به ارتعاش گروه Si-O-Si است. همچنین باندهای جذبی در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ مربوط به پیوندهای فلز-اکسیژن است و وجود اکسیدهای آهن، تیتانیوم و آلومینیوم را تأیید می‌کند. این نتایج با آنچه توسط

Zhao et al., 2018).

پراش پرتو ایکس پیک‌های پراشی در ۲۱ و ۵/۲۶ نشان داد که مربوط به سیلیکا هستند. پیک‌های موجود در ۵/۴۷، ۳۹، ۲۳ و ۷/۴۸ نیز مربوط به کلسیت بوده و حضور آن را در جاذب تأیید می‌کنند. پیک‌های موجود در ۳۱، ۳۸، ۶/۵۷ و ۶۰ را نیز می‌توان به Nageeb et al. 2016 نسبت داد (Al₂Fe₃(SiO₄)₃).

نتایج آنالیز XRF نشان داد که جاذب لجن واحدهای تصفیه آب آشامیدنی به طور عمده از سیلیکا و اکسید آهن تشکیل شده است. این نتایج با آنچه توسط ابوالانین و همکاران در سال ۲۰۱۷ گزارش شده مطابقت دارد (Abo-El-Enein et al., 2017).

SEM به منظور تعیین ویژگی سطحی جاذب و بررسی ساختار آن انجام می‌شود. در این پژوهش جاذب توسط آزمون SEM قبل و بعد از فعال‌سازی بررسی شد. با مقایسه تصاویر قبل و بعد از فعال‌سازی مشخص می‌شود که پس از فعال‌سازی میزان تخلخل و

سینتیک جذب سرب در سایت‌های فعال جاذب طی ۳۰ دقیقه بررسی شد و سرعت جذب بر اساس معادلات سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم تعیین شد. بر اساس معادلات خطی رسم شده و ضرایب رگرسیون حاصل مشخص شد که سینتیک جذب از معادله سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نمودارهای به دست آمده از مطالعات سینتیکی را نشان می‌دهد.

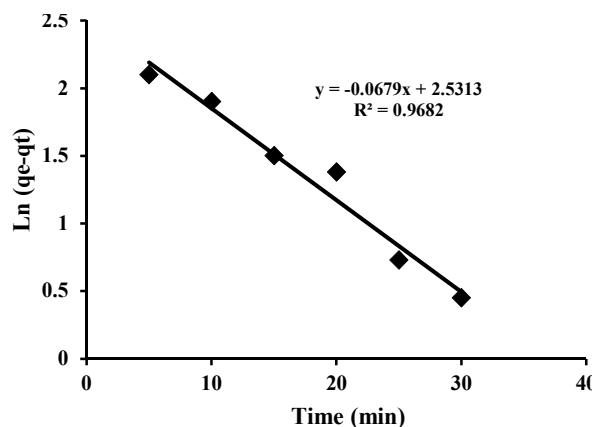


Fig. 11. Pseudo-first order kinetic model for Pb (II) adsorption into the activated sludge, conditions: pH 7.5, adsorption time 30 min, adsorbent dosage 0.3 g

شکل ۱۱- معادله سینتیکی شبه درجه اول جذب سرب بر روی جاذب، شرایط آزمایش: pH ۷/۵، زمان جذب ۳۰ دقیقه،

میزان جاذب ۰/۳ گرم



یون‌های جذب شده از سطح نسبت داد. مطابق با گزارش نجیب راشد و همکاران با افزایش زمان درصد حذف نیز بیشتر شده است که تأییدکننده نتایج به دست آمده در این پژوهش است (Nageeb et al., 2016).

Rashed et al., 2016)

همچنین بررسی‌ها نشان داد که با افزایش مقدار جاذب تا ۳ گرم میزان حذف سرب افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش سایت‌های در دسترس است (شکل ۵). بر این اساس میزان بهینه جاذب $0.07\text{ g}/\text{cm}^2$ انتخاب شد. طبق پژوهش‌های ارائه شده توسط ابوالانین و همکاران در سال ۲۰۱۷ با افزایش دوز جاذب درصد حذف نیز بیشتر شده است (Abo-El-Enein et al., 2017).

بررسی اثر غلظت اولیه نشان داد با افزایش غلظت سرب میزان حذف این یون کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع را می‌توان به افزایش میزان نسبت یون به سطح جاذب نسبت داد که در نتیجه این موضوع انتقال جرم کاهش می‌یابد. مطابق با پژوهش مقداری و همکاران در سال ۲۰۱۸ درصد جذب با افزایش غلظت اولیه کاهش یافته است که این نتیجه تأییدکننده آنچه در این پژوهش به دست آمده، است (Moghaddari et al., 2018).

همچنین طبق پژوهش ارائه شده توسط ابوالانین و همکاران در سال ۲۰۱۷ با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین، میزان حذف کاهشی بود که تأییدکننده نتایج این پژوهش است (Abo-El-Enein et al., 2017).

بنابراین غلظت $0.07\text{ g}/\text{cm}^2$ میلی‌گرم در لیتر سرب به عنوان میزان بهینه انتخاب شد. بررسی اثر سرعت هم زدن نیز نشان داد که با افزایش سرعت هم زدن درصد حذف نیز افزایش می‌یابد (شکل ۶). دلیل این موضوع افزایش سرعت انتقال جرم یون‌های سرب به سطح جاذب است. شرایط بهینه به دست آمده نهایی به صورت زیر بود: pH نمونه معادل 7.5 ، زمان جذب 15 دقیقه، میزان جاذب $0.07\text{ g}/\text{cm}^2$ ، غلظت اولیه سرب $20\text{ mg}/\text{L}$ در لیتر، دور همزمان 200 min دور دقیقه.

۳-۵- ایزوترم‌های جذبی

ایزوترم‌های جذبی به طور گسترده‌ای به منظور بررسی میزان گونه‌های جذب شده به ازای جرم واحد جاذب (یک گرم) و غلظت تعادلی آن به کار می‌روند. در این پژوهش، داده‌های حاصل با فرم خطی ایزوترم‌های لانگمیر، فرونالدیچ و تمکین بررسی شد. ضریب

در نتیجه سطح مؤثر جاذب به طور چشمگیری افزایش یافته است. این نتایج با آنچه توسط نجیب و همکاران در سال ۲۰۱۶ گزارش شد مطابقت دارد (Nageeb et al., 2016).

به منظور تعیین سطح ویژه جاذب از تکنیک جذب-واجدب نیتروژن بر پایه روش BET استفاده شد. آنالیز BET نشان داد که مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات جاذب به ترتیب برابر با $127/\text{m}^2$ متر مربع بر گرم، $0.2362/\text{nm}$ سانتی‌متر مکعب بر گرم و 4.7 nm است (Abo-El-Enein et al., 2017).

۴-۳- بررسی بهینه سازی فاکتورهای موثر در حذف سرب

همان طور که قبلاً هم اشاره شد، متغیرهای مؤثر در حذف سرب از آب، میزان pH، دوز جاذب، سرعت هم زدن محلول، زمان تماس و غلظت اولیه یون سرب هستند. بر اساس نتایج مشخص است که افزایش میزان pH از میزان حداقل 5.5 به میانه 7.5 باعث افزایش کارایی جذب سرب می‌شود و با افزایش بیشتر pH کاهش درصد حذف مشاهده می‌شود. به این صورت که در محیط‌های اسیدی میزان جذب فلز بر روی جاذب به حداقل می‌رسد و دلیل این مسئله از دیدگاه علم شیمی به دلیل پروتونه شدن بخش‌های فعال جاذب است. با افزایش pH پروتونه شدن این مکان‌های فعال در جاذب کمتر شده و شرایط برای تشکیل کمپلکس و جذب سرب بر جاذب هموارتر می‌شود. در pH 7.5 بازده جذب به دلیل تشکیل کمپلکس‌های غیر محلول هیدروکسید فلزی دوباره کاهش می‌یابد (Afkhami et al., 2014).

بر اساس اثر pH در فرایند جذب مکانیسم محتمل برای جذب سرب فرایند تعویض یونی یا تبادل یونی است. به این صورت که یون‌های سرب جایگزین یون‌های هیدروژن موجود در حفرات pH جاذب می‌شوند. مطابق با گزارش سیسویو و همکاران با تغییر pH از ناحیه اسیدی به بازی افزایش درصد حذف وجود دارد (Siswoyo et al. 2014). تمام این موارد با نتایج به دست آمده در این پژوهش مطابقت دارد.

از آنجایی که زمان استخراج و دوز جاذب هر دو تأثیر مثبت بر فرایند استخراج دارند بر اساس نتایج به دست آمده با افزایش زمان استخراج و دوز جاذب میزان حذف نیز افزایش می‌یابد. با افزایش زمان تا 15 دقیقه میزان جذب سرب افزایش می‌یابد، پس از آن کاهش در جذب دیده می‌شود. این کاهش را می‌توان به واجذب



جدول ۲- نتایج به دست آمده از ایزوترم‌های جذبی

Table 2. Results of the adsorption isotherms study

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm			Temkin isotherm		
q _m (mg/g)	K _L (mg/L)	R ²	n	K _f (mg/g)	R ²	B	K _T (mg/L)	R ²
54.9	0.973	0.9991	1.448	29.2	0.9923	26.455	10.39	0.9982

با $g/mg \cdot min^{1/4} = 18/14$ به دست آمد که نشان‌دهنده سینتیک مرتبه دوم است.

۷- بررسی اثر یون‌های مزاحم

برای اثبات انتخاب‌پذیر بودن جاذب، اثر یون‌های فلزی مختلف بر جذب سرب بررسی شد. به این منظور برای هر یک از یون‌های بالقوه مزاحم، به صورت مجزا هر بار حجم ۱۰۰ mL از محلول ۲ mg/L از سرب به همراه یون مزاحم، با غلظت‌های متفاوت نسبت به یون‌ها (نسبت غلظت‌ها در جدول ۳ بیان شده‌اند) برای جداسازی تهیه شده و مطابق روش کار، استخراج شد. برای به دست آوردن انحراف استاندارد نسبی^۱ در هر مرحله، هر تجزیه سه بار در شرایط یکسان تکرار شد. داده‌های موجود در جدول ۳ نشان‌گر انتخاب‌پذیری زیاد جاذب سنتز شده نسبت به یون‌های سرب تحت شرایط آزمایش است زیرا در نسبت‌های ذکر شده در جدول یون‌های بالقوه مزاحم منجر به کاهش میزان بازیابی این یون نشدند.

۸- پژوهش‌های واجذب و بررسی کاربرد روش در تصفیه نمونه‌های حقیقی

دفع جاذب‌های مصرف شده حاوی فلزات سنگین به دلیل آلودگی ثانویه اثرات سمی برای انسان و محیط‌زیست ایجاد می‌کند موضوعی چالشی است. بنابراین فلزات سنگین باید از جاذب قبل از دفع بازیابی شوند. به این منظور اثر دو نوع اسید معدنی (اسید نیتریک و اسید هیدروکلریک) با غلظت‌های مختلف و حجم ثابت ۱۰ میلی‌لیتر در بازیابی سرب از جاذب بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت هر دو نوع اسید میزان بازیابی سرب نیز افزایش می‌باید که این موضوع به دلیل جایگزینی یون‌های هیدروژن محلول اسیدی با یون‌های سرب جذب شده در ساختار جاذب است (جدول ۴). همچنین نتایج نشان داد که اسید

تعیین برای ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین به ترتیب برابر با $0.9923/0.9982$ و $0.9991/0.9991$ به دست آمد که نشان می‌دهد جذب سرب از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند. بر اساس معادله به دست آمده حداکثر ظرفیت جذب و ثابت لانگمیر برابر با $54/9 mg/g$ و $973 mg/L$ تعیین شد. نتایج این بررسی‌ها در جدول ۲ و شکل‌های ۸ تا ۱۰ نشان داده شده‌اند. این نتایج با آنچه در پژوهش نجیب و همکاران به دست آمده است، مطابقت دارد (Nageeb et al., 2016).

۶- بررسی سینتیک جذب

سینتیک جذب سرب در مکان‌های فعلی جاذب طی ۱۵ دقیقه بررسی شد و سرعت جذب بر اساس معادلات سینتیکی شبهدرجه اول و شبهدرجه دوم تعیین شد. معادله خطی حاصل برای سینتیک‌های مرتبه اول و دوم به ترتیب به صورت $X = -0.06 - Y$ با ضریب تعیین ($R^2 = 0.964$) و $X = 0.055 + 0.100 Y$ با ضریب تعیین ($R^2 = 0.999$) به دست آمد. بر اساس معادلات خطی رسم شده و ضرایب تعیین حاصل مشخص شد که سینتیک جذب از معادله سینتیکی شبهدرجه دوم تبعیت می‌کند زیرا ضریب تعیین برای سینتیک شبهدمرتبه دوم بسیار نزدیک ۱ است (Mohan et al., 2001). نتایج این بررسی‌ها در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نشان داده شدند.

سینتیک شبهدمرتبه دوم جذب یون فلزی به درون جاذب شامل

۳ مرحله است:

- (۱) مهاجرت یون‌های فلزی از محلول به سطح جاذب
- (۲) جذب یون‌های فلزی به درون حفره‌های جاذب متخلخل
- (۳) جذب یون‌های فلزی به درون سایت‌های فعلی داخلی که سرعت واکنش بر اساس دو مرحله اول کنترل می‌شود (Mohan et al., 2001)

^۱ Relative Standard Deviation (RSD)



جدول ۳- بررسی اثر یون های بالقوه مزاحم بر میزان حذف سرب از آب

Table 3. Effect of potentially interfering ions on the removal efficiency of Pb (II) ions

Potentially interfering ion	Tolerable concentration ratio X/Pb(II)	Removal±standard deviation
K ⁺	15000	99 ± 6
Na ⁺	15000	98 ± 3
Ca ²⁺	5000	99 ± 4
Al ³⁺	1000	96 ± 5
Co ²⁺	1000	97.7 ± 4
Fe ³⁺	750	99.5 ± 4
Ni ²⁺	750	96 ± 6
Mg ²⁺	5000	98 ± 7
Cu ²⁺	500	98 ± 3
Zn ²⁺	250	97.1 ± 4
Hg ²⁺	750	96 ± 5
Cr ³⁺	300	95.5 ± 7

جدول ۴- بررسی واجذب سرب از جاذب با محلول های اسیدی

Table 4. Desorption study of Pb (II) ions from the adsorbent using acidic solutions

Desorbent	Concentration (mol/L)	Recovery (%)
Nitric acid	0.1	50
Nitric acid	0.25	82
Nitric acid	0.4	83
Hydrochloric acid	0.1	64
Hydrochloric acid	0.25	98
Hydrochloric acid	0.4	97.5

۳- مقایسه کارایی جاذب های مختلف به دست آمده از زائدات در حذف یون سرب از آب

در ادامه مقایسه این روش با سایر جاذب های به دست آمده از مواد زائد انجام شد. نتایج این مقایسه نشان داد که لجن واحد های تصفیه آب آشامیدنی، بیشترین ظرفیت جذب در مقایسه با سایر جاذب های گزارش شده را دارد (جدول ۵). همچنین زمان جذب برای این روش در مقایسه با سایر جاذب ها کمترین مقدار ممکن بود که نشان دهنده سینتیک سریع تر جذب سرب بر روی جاذب لجن فعال شده است. به طور کلی می توان مزایای زیر را در مقایسه با سایر جاذب ها برای روش استفاده شده در این پژوهش نام برد:

- صرفه جویی در وقت و هزینه
- بازده حذف زیاد
- زمان استخراج کوتاه
- ظرفیت جذب زیاد

هیدروکلریک کارایی بیشتری در بازیابی سرب از جاذب دارد و در غلظت ۰/۰۵ مولار این اسید میزان بازیابی برابر با ۹۸ درصد به دست آمد.

در ادامه به منظور بررسی کاربرد پذیری جاذب پیشنهادی در حذف سرب از نمونه های حقیقی، یک نمونه پساب کارخانه کاشی سازی که حاوی ۰/۰۸ میلی گرم در لیتر سرب بود بررسی شد. به منظور بررسی درصد حذف سرب به دو نمونه دیگر از این پساب غلظت های ۱ و ۵ میلی گرم از سرب افزوده شد و تحت شرایط بهینه حذف سرب از نمونه پساب انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد که این روش قادر است تا ۹۹ درصد سرب را از این نمونه های حقیقی حذف کند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که این روش کارایی زیادی در حذف سرب از نمونه های حقیقی دارد و در واقع قابل کاربرد برای نمونه های حقیقی با بافت های پیچیده است.



جدول ۵- مقایسه ظرفیت جذب و زمان تعادل جاذب‌های مختلف به دست آمده از پسماند برای حذف سرب از آب

Table 5. Comparison of the adsorption capacity and equilibrium time of various adsorbents obtained from waste for removal of Pb (II) from water

Waste material	Equilibrium time (min)	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
Crab shells (raw)	840	1.08	(Porpino et al., 2011)
Bark of wild jack tree (carbon active)	90	0.26	(Rose et al., 2012)
Bark of wild jambul tree (carbon active)	90	0.20	(Rose et al., 2012)
Coir fiber (raw)	120	2.84	(Shukla et al., 2006)
Oxidized coir fiber (raw)	120	7.49	(Shukla et al., 2006)
Wooden charcoal (raw)	150-180	1.88	(Ahmad et al., 2010)
Calabrian pine bark (raw)	30	2.03	(Acemioglu, 2004)
Pomegranate peel (carbon active)	40	18.52	(Moghadam et al., 2013)
Activated wastewater treatment	15	54.94	This study

همچنین مصرف مواد و پسماند به صرفه است. جاذب استفاده شده جزء مواد بازیافتی بوده و برای تهیه آن از مواد شیمیایی استفاده نشده است، بنابراین می‌توان گفت این روش برای حذف سرب دوستدار محیط‌زیست است. مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف نشان داد که لجن واحدهای تصفیه آب آشامیدنی، بیشترین ظرفیت جذب در مقایسه با سایر جاذب‌های گزارش شده را دارد. همچنین زمان جذب برای این روش در مقایسه با سایر جاذب‌ها کمترین مقدار ممکن بود که نشان‌دهنده سینتیک سریع‌تر جذب سرب بر روی جاذب لجن فعال شده است.

۵- قدردانی

نویسندهای پژوهش از شرکت تأمین و تصفیه آب و فاضلاب تهران برای حمایت مالی از این پروژه قدردانی می‌کنند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش یک روش جدید بر اساس استفاده از جاذب فعال شده حاصل از لجن تصفیه آب آشامیدنی برای حذف سرب از آب ارائه شد. جاذب فعال شده با روش‌های مختلف مانند طیف FTIR، XRD، SEM، BET و شناسایی شد. در ادامه اثر عوامل مختلف مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه و دوز جاذب بر کارایی حذف سرب بررسی شد. سپس ایزووترم‌های جذبی و سینتیک حذف این فلز با جاذب ذکر شده بررسی شد. بررسی‌ها نشان داد که جذب سرب از ایزووترم لانگمیر تبعیت می‌کند. بر این اساس حداقل ظرفیت جذب و ثابت لانگمیر برای $9/54 \text{ mg/g}$ و $973 \text{ mg/L}^{0/0}$ تعیین شد. همچنین بر اساس ضرایب رگرسیون معادلات سینتیکی مشخص شد که جذب سرب از معادله سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. این روش از نظر زمانی، هزینه و

References

- Abadin, H., Ashizawa, A., Stevens, Y., Llados, F., Diamond, G., Sage, G., et al., 2007. *Toxicological Profile for Lead. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US)*. Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR) toxicological profiles, Georgia, USA.
- Abo-El-Enein, S. A., Shebl, A. & El-Dahab, S. A. 2017. Drinking water treatment sludge as an efficient adsorbent for heavy metals removal. *Applied Clay Science*, 146, 343-349.



- Absalan, G., Asadi, M., Kamran, S., Sheikhan, L. & Goltz, D. M. 2011. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe_3O_4 magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 476-484.
- Acemioglu, B. 2004. Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresource Technol*, 93, 99-102.
- Afkhami, A., Shirzadmehr, A., Madrakian, T., & Bagheri, H. 2014. Improvement in the performance of a Pb^{2+} selective potentiometric sensor using modified core/shell $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nano-structure. *Journal of Molecular Liquids*, 199, 108-114.
- Ahmad, K., Jawed, M., 2010. Kinetics, equilibrium and breakthrough studies for Fe(II) removal by wooden charcoal: a low-cost adsorbent. *Desalination*, 251, 137-145.
- Cullen, G., Dines, A. & Kolev, S. 2014. *Lead: information monograph for UK PID*. International Programme on Chemical Safety, London, United Kingdom.
- Ekhtiarzadeh, Z. 2002. Sludge management in Tehran water treatment plants. Pezhvak Farhang Pub., Theran, Iran. (In persian)
- Fazeli, M., Soltani Sarvestani, M. R. 2006. Feasibility study of reuse of sludge from water intake of sludge of water treatment plants in irrigation of green space and agriculture (case study of treatment plants 3 and 4 of Tehran), *2nd Water Resources Management Conference*. Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. (In persian)
- Gama, E. M., Da Silva Lima, A. & Lemos, V. A. 2006. Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 757-762.
- Jahromi, E. Z., Bidari, A., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M. & Jamali, M. R. 2007. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: ultra trace determination of cadmium in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 585, 305-311.
- Moghadam, M. R., Nasirizadeh, N., Dashti, Z. & Babanezhad, E. 2013. Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4, 1-6.
- Moghaddari, M., Yousefi, F., Ghaedi, M. & Dashtian, K. 2018. A simple approach for the sonochemical loading of Au, Ag and Pd nanoparticle on functionalized MWCNT and subsequent dispersion studies for removal of organic dyes: Artificial neural network and response surface methodology studies. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 422-433.
- Mohan, D., Gupta, V. K., Srivastava, S. K. & Chander, S. 2001. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 169-181.
- Nageeb Rashed, M., El-Daim El Taher, M. A., Fadlalla, S. M. 2016. Adsorption of methylene blue using modified adsorbents from drinking water treatment sludge. *Water Science and Technology*, 74, 1885-1898.
- Oymak, T., Tokalioglu, S., Yilmaz, V., Kartal, S. & Aydin, D. 2009. Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method. *Food Chemistry*, 113, 1314-1317.
- Panahi, H. A., Mottaghinejad, E., Badr, A. R. & Moniri, E. 2011. Synthesis, characterization, and application of amberlite XAD-2-salicylic acid-iminodiacetic acid for lead removal from human plasma and environmental samples. *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 1127-1136.



- Parham, H., Pourreza, N. & Rahbar, N. 2009. Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 588-592.
- Porpino, K. K. P., Silva Barreto, M. C., Cambuim, K. B. & Salata, Toscano, A. 2011. Fe (II) adsorption on *ucides cordatus* crab shells. *Quim Nova*, 34, 928-932.
- Rose, E. P. & Shameela, R. 2012. Equilibrium study of the adsorption of iron (II) ions from aqueous solution on carbons from wild jack and jambul. *Advances in Applied Science Research*, 3(3), 1889-1894.
- Rodriguez, M. C. N. & Quezada, L. O. L. 2014. *Evaluación del riesgo por ingestión de metales pesados a través del consumo de la carpa común (cyprinus carpio) en la boquilla, Chihuahua*. Congreso International De Docencia E Investigacion En Quimica, Mexico City Mexico. (In Spanish)
- Siswoyo, E., Mihara, Y. & Tanaka, S. 2014. Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water. *Applied Clay Science*, 97, 146-152.
- Sukla, S. R., Pai, R., S., & Shendarkar, A. D. 2006. Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres. *Separation and Purification Technology*, 47, 141-147.
- Tayyebian, S. M. R., Torabi, E., Najafpour, A. A., Alidadi, H. & Zazouli, M. A. 2012. Investigation of biosorption methods of chromium and cadmium heavy metals from industrial effluents using agricultural wastes (review study), *Navid Now*, 16, 1-14. (In persian)
- Tokalioğlu, Ş. & Kartal, Ş. 2008. Synthesis and application of a new chelating resin functionalized with salicylaldoxime for the determination of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Mn (II) ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 162, 87-92.
- Tuzen, M., Saygi, K. O. & Soylak, M. 2008. Novel solid phase extraction procedure for gold (III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 591-595.
- Zhao, X., Ma, J., Ma, H., Gao, D., Sun, Y. & Guo, C. 2018. Removal of polyacrylate in aqueous solution by activated sludge: characteristics and mechanisms. *Journal of Cleaner Production*, 178, 59-66.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](#).

