

جذب فلز کروم شش ظرفیتی توسط لجن دفعی فاضلابهای شهری

فرزانه محمدی^۱ هستی هاشمی نژاد^۲ امیر تائبی^۳

(دریافت ۹۰/۱۲/۲۰ پذیرش ۹۱/۹/۱)

چکیده

حذف یا کاهش غلظت کروم شش ظرفیتی از فاضلاب تا مقادیر مجاز، به دلیل تجزیه ناپذیری، زیست‌انباشتگی، سرطان‌زایی و سمیت آن از اهمیت زیادی برخوردار است. در این تحقیق، جذب فلز کروم شش ظرفیتی از محلولهای آبی، توسط مواد جامد خشک شده حاصل از لجن فعال دفعی فاضلاب بهداشتی، مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر عوامل مختلف بر جذب از جمله غلظت اولیه (در محدوده ۵ تا ۹۰ میلی‌گرم در لیتر)، pH (در محدوده ۲ تا ۸)، سرعت اختلاط (در محدوده ۵۰ تا ۲۰۰ دور بر دقیقه)، دز جاذب (در محدوده ۲ تا ۱۰ گرم در لیتر) و زمان اختلاط (در محدوده ۵ تا ۴۸۰ دقیقه) در راکتور ناپیوسته مطالعه شد. طراحی آزمایش‌ها بر مبنای روش فاکتوریل کامل انجام شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که زمان تعادل، حدود ۱۲۰ دقیقه است. ایزوترم جذب کروم توسط لجن فعال دفعی با مدل فروندلیچ و سینتیک آن با مدل شبه مرتبه دوم تطابق دارد. در راکتور ناپیوسته، در شرایط بهینه (غلظت اولیه ۹۰ میلی‌گرم در لیتر، pH معادل ۲، زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه، سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه و دز جاذب ۴ گرم در لیتر) بازدهی جذب به ۹۶ درصد رسید و حداکثر ظرفیت ۴۱/۶۹ میلی‌گرم کروم بر گرم جاذب برآورد شد. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که لجن فعال دفعی فاضلابهای بهداشتی، به‌عنوان یک جاذب زیست تجزیه‌پذیر، فراوان و ارزان قیمت، عملکرد مناسبی برای حذف کروم از محلولهای آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: کروم شش ظرفیتی، جذب، تصفیه فاضلاب، لجن فعال دفعی، حذف کروم، جاذب پایه زیستی

Sorption of Chromium (VI) Using Excess Municipal Sludge

F. Mohammadi¹

H. Hasheminejad²

A. Taebi³

(Received March 10, 2012 Accepted Nov. 21, 2012)

Abstract

Removing or decreasing hexavalent Chromium from wastewater to the permitted levels is important due to its non-biodegradation, bioaccumulation, cancer-causing and toxic effects. In this study, biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by Excess Active Municipal Sludge was investigated as a function of initial Chromium (VI) concentration (in the range of 5-90 mg/l), initial pH (in the range of 2-8), agitation speed (in the range of 50-200 rpm), adsorbent dosage (in the range of 2-10 g/l) and agitation time (in the range of 5-480 min) in a batch system. The optimum conditions were found by full factorial design approach. The results showed that the equilibrium time for adsorbent is 120 minutes. Also, sorption data have a good fitness by Freundlich isotherm model and adsorption kinetic is adopted with pseudo-second order model. In batch studies, at optimum condition (90 mg/l initial concentration, pH 2, agitation speed 200 rpm and adsorbent dosage 4 g/l), the adsorption performance was about 96%; the maximum adsorption capacity was calculated about 41.69 mg of Cr/g of adsorbent. Overall, it can be concluded that Excess Active Municipal Sludge, has a good performance as a biological, biodegradable, abundant and low-cost adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions.

Keywords: Chromium (VI), Biosorption, Wastewater Treatment, Excess Activated Sludge, Chromium Removal, Biosolid.

1. Grad. M.Sc. Student, Dept. of Civil Eng., Isfahan University of Technology, Isfahan

2. Assist. Prof., Dept. of Civil Eng., Isfahan University of Technology, Isfahan (Corresponding Author) (+98 311) 3913833 hhasheminejad@cc.iut.ac.ir

3. Prof., Dept. of Civil Eng., Isfahan University of Technology, Isfahan

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران،

دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- استادیار، دانشکده مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه صنعتی اصفهان (نویسنده مسئول) ۳۹۱۳۸۳۳ (+۳۱۱) hhasheminejad@cc.iut.ac.ir

۳- استاد دانشکده مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست، دانشگاه صنعتی اصفهان

فرایند پرهزینه است. فرایند ترسیب شیمیایی، برای آلاینده با غلظت اندک مناسب نیست و معمولاً حجم بالایی از لجن شیمیایی تولید می‌کند. فرایند تبادل یون برای حذف فلزات سنگین، گران و پیچیده است. روش استخراج حلال نیز تنها یک روش اقتصادی برای محلولهای غلیظ است. روش جذب با توجه به راندمان بالا برای حذف فلزات سنگین، کاربری آسان، اقتصادی بودن و در دسترس بودن جاذبهای مختلف، دارای کاربرد وسیعی برای حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی است [۶].

روش جذب بر پایه زیستی به دو گروه زیست‌انباشتگی و جذب بر پایه زیستی^۳ تقسیم می‌شود. زیست‌انباشتگی، روشی است که در آن از سلول‌های زنده برای جذب استفاده می‌شود. در مقابل، جذب بر پایه زیستی، بر مبنای استفاده از سلول‌های مرده یا غیر فعال استوار است. سلول‌های مرده، به دما، pH و غلظت آلاینده حساس نیستند و نیاز به نگهداری ندارند و امکان احیا و استفاده مجدد از آنها به راحتی وجود دارد، که این موارد می‌تواند از دلایل برتری روش جذب بر پایه زیستی نسبت به زیست‌انباشتگی باشد [۷].

از بین مطالعاتی که بر روی حذف کروم با روش جذب بر پایه زیستی انجام شده است می‌توان به موارد ذکر شده در جدول ۱ اشاره نمود.

در مطالعات درج شده در جدول ۱، مشاهده می‌شود که از

فاضلابهای صنعتی حاوی فلزات سنگین، برای انسان و دیگر موجودات زنده مضر هستند. از این رو، تصفیه این فاضلابها به علت سمیت بالا، تجزیه‌ناپذیری، زیست‌انباشتگی^۱ (تجمع فلز در بافت سلولی و وارد شدن به زنجیره غذایی) و حلالیت بالایشان در آب، بسیار ضروری است [۱]. یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین سمی، کروم، به خصوص کروم شش‌ظرفیتی، است که از طریق فاضلاب‌های صنایعی همچون آبکاری، معدنکاری، تولید آهن و فولاد، چرم‌سازی، رنگ و مواد نسوز وارد منابع آب می‌شود [۲]. کروم شش‌ظرفیتی در منابع آب می‌تواند باعث بروز اثرات نامطلوبی در انسان شود، برای نمونه، می‌تواند به تخریب بافت کبد و ایجاد ناراحتی‌های معده‌ای و روده‌ای اشاره نمود. به همین دلیل است که در استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا^۲، حداکثر غلظت مجاز کروم شش‌ظرفیتی موجود در پساب برای تخلیه به آب سطحی و دریا، به ترتیب ۰/۱ و ۰/۵ ppm مقرر شده است [۲].

تاکنون روشهای متعددی برای تصفیه فاضلابهای حاوی فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، استفاده از تبادلگرهای یونی، اکسایش و کاهش، جذب سطحی، جذب بیولوژیکی، الکتروشیمیایی و استخراج با حلال اشاره کرد [۳-۵]. از بین این روشها، روش اسمز معکوس یک روش مؤثر بوده ولی به دلیل تعویض غشاهای این

³ Biosorption

¹ Bioaccumulation

² U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

جدول ۱- برخی از مطالعات انجام شده بر روی حذف یون کروم شش‌ظرفیتی به روش جذب بر پایه زیستی

مرجع	ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)	زمان تعادل جذب (ساعت)	دما (درجه سلسیوس)	pH	میکرو ارگانیسم مورد استفاده برای جذب
[۸]	-	۱	۱۰	۳	کلرلا ^۴
[۹]	۶۳/۹	۲۴	۴/۵	۳۰	فاسریم سولانی ^۵
[۱۰]	۹۵	۱/۵	۱	۴	سودوموناس ^۶
[۱۰]	۱۴۳	۱/۵	۱	۱	استفیکوکوس زیلوساس ^۷
[۱۱]	۸۳/۳	-	۱	۲۵	باسیلوس نارینجینز ^۸
[۱۲]	۲۸۴/۴	۲	۰/۵	۲۰	رائوموناس کاوای ^۹
[۱۳]	۳	۱	۱	۴	کریوموناس لاتولا ^{۱۰}
[۱۴]	۳۹/۹	۱	۲	۲۸ ± ۳	باسیلوس کوآگولانس ^{۱۱}
[۱۵]	۶۹/۴	۲	۱	۵۰	باسیلوس لیچتینوفیس ^{۱۲}
[۱۶]	۳۰/۷	۱	۲	۲/۵	باسیلوس مگاتریم ^{۱۳}

⁴ *Chlorella sp.*
⁵ *Fusarium solani*
⁶ *Pseudomonas sp.*
⁷ *Staphylococcus xylosum*
⁸ *Bacillus thuringiensis*
⁹ *Aeromonas caviae*
¹⁰ *Chryseomonas luteola*
¹¹ *Bacillus coagulans*
¹² *Bacillus licheniformis*
¹³ *Bacillus megaterium*

دستگاه یون آنالیزور^۲ مدل ۳۰۴۵ استفاده شد.

۲-۳- روش کار آزمایشگاهی

به نمونه‌های ۲۵ میلی‌لیتری از محلول کروم با غلظت مشخص، جرم معینی از زیست جرم خشک شده حاصل از لجن دفعی اضافه شد، سپس نمونه به مدت ۲ ساعت (یا زمان‌های متوالی در آزمایش سینتیک و بهینه‌سازی سرعت اختلاط) روی همزن قرار گرفت. پس از طی شدن زمان اختلاط، نمونه‌ها از صافی عبور داده شدند و غلظت کروم در نمونه‌های حاصل، از روش رنگ‌سنجی بر طبق استاندارد شماره ۳۵۰۰ روش‌های استاندارد و با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید [۱۷].

۲-۴- شرایط انجام آزمایش‌ها

۲-۴-۱- آزمایش‌های بهینه‌سازی

طراحی آزمایش نقش مؤثری در بهبود عملکرد یک فرایند دارد. به‌طور خلاصه، هدف از طراحی آزمایش‌ها به‌منظور بهینه‌سازی پارامترهای جذب در این پژوهش، عبارت بود از: الف) تعیین پارامترهایی که بیشترین اثر را بر جذب دارند؛ ب) تعیین سطوح بهینه پارامترهای مؤثر به‌طوری که حداکثر کارایی جذب حاصل شود، ج) کاهش هزینه‌های آزمایش، کاهش زمان نتیجه‌گیری و اعتمادپذیری فرایند.

از میان روش‌های متفاوت موجود برای طراحی آزمایش، در این پژوهش از روش طراحی فاکتوریل کامل^۳ استفاده شد. در طراحی آزمایش فاکتوریل کامل، تعداد انجام آزمایش‌ها، برابر تعداد کل جایگشت‌های^۴ حاصل از کنار هم قرار دادن سطوح مختلف عوامل مؤثر، در نظر گرفته می‌شود [۱۸]. با توجه به انتخاب عوامل و سطوح موردنظر و با در نظر گرفتن دو بار تکرار آزمایش‌ها، جمعاً ۲۹۶ آزمایش برای بهینه‌سازی پارامترهای جذب در این مطالعه انجام شد (جدول ۲). در این آزمایش‌ها، درصد حذف کروم از رابطه ۱ و ظرفیت جذب لجن دفعی از رابطه ۲ تعیین گردید

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

² Ion Analyzer

³ Full Factorial Design

⁴ Permutation

گونه‌های خاصی از میکروارگانیسم‌ها استفاده شده است. با توجه به این که در لجن‌های دفعی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری، گونه‌های مختلفی از میکروارگانیسم‌ها حضور دارند، بررسی امکان و برآورد ظرفیت جذب این لجن‌ها می‌تواند حائز اهمیت باشد. بنابراین، هدف این تحقیق، بررسی میزان کارایی لجن‌فعال دفعی حاصل از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب بهداشتی، به‌عنوان جاذب بر پایه زیستی برای جذب فلز کروم شش ظرفیتی بود. به این منظور، این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی در راکتور ناپیوسته، با هدف بررسی سینتیک جذب و مدل‌سازی آن، تعیین اثرات pH، غلظت اولیه، سرعت اختلاط، دز جاذب و تعیین میزان بهینه آن‌ها، مدل‌سازی ایزوترم جذب و یافتن مقدار حداکثر ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی انجام شد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- تهیه جاذب

در این پژوهش از لجن فعال دفعی تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب اصفهان به‌عنوان جاذب استفاده شد. میزان لجن تولیدی این تصفیه‌خانه ۱۰۰ تن در شبانه روز است که بدون استفاده خاصی دفع می‌شود. مجموع غلظت فلزات سنگین موجود در پساب این تصفیه‌خانه ناچیز (حدود ۰/۰۰۰۱ میلی‌گرم در لیتر) است [۱۶]. برای پیش تصفیه لجن، لجن فاضلاب به مدت ۲۴ ساعت در دمای بین ۱۰۳ تا ۱۰۴ درجه سلسیوس خشک شد. لجن خشک‌شده، پس از خنک شدن در دسیکاتور، با الک نمره ۱۰۰ (قطر ذرات کمتر از ۱۵۰ میکرومتر) غربال شد و بخش عبوری از آن، به‌عنوان جاذب استفاده گردید.

۲-۲- مواد شیمیایی و وسایل اندازه‌گیری

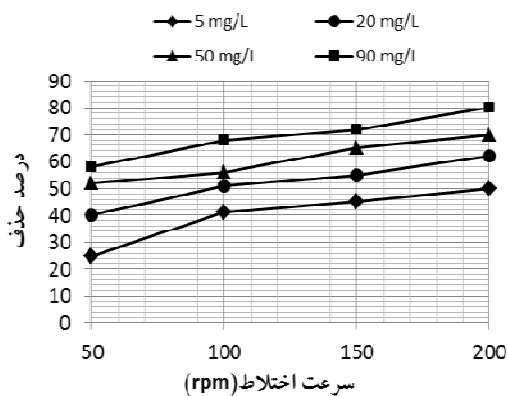
به‌منظور تحقیقات آزمایشگاهی از مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا استفاده شد. برای تهیه محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کروم، ۲/۸۲۹ گرم دی کرومات پتاسیم با فرمول ملکولی $K_2Cr_2O_7$ به بالن ۱۰۰۰ میلی‌لیتری منتقل و سپس حجم آن به وسیله آب مقطر به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری گردید. سایر محلولها با غلظت متفاوت، به‌وسیله رقیق‌سازی محلول استوک تهیه شدند [۱۷]. pH نمونه‌ها توسط محلول اسید هیدروکلریدریک و سود ۰/۱ مولار تنظیم شد. ظروف مورد استفاده در آزمایش‌ها به‌وسیله محلول اسید سولفوریک ۰/۰۵ مولار شسته شدند. برای اندازه‌گیری غلظت کروم، از اسپکتروفوتومتر هج^۱ مدل DR2010 و برای سنجش میزان pH از

¹ HACH

جدول ۲- پارامترها و سطوح در نظر گرفته شده برای انجام آزمایش‌ها

پارامترها					هدف آزمایش
زمان نمونه برداری (دقیقه)	سرعت اختلاط (rpm)	دز جاذب (گرم در لیتر)	pH	غلظت اولیه محلول کروم (میلی‌گرم در لیتر)	
۱۲۰	۲۰۰	۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲	۸، ۶، ۴، ۲	۹۰، ۵۰، ۲۰، ۵	بهینه‌سازی پارامترهای جذب
۱۲۰	۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰	۸	۴	۹۰، ۵۰، ۲۰، ۵	بهینه‌سازی سرعت اختلاط
۴۸۰، ۳۰۰، ۱۸۰، ۱۲۰، ۶۰، ۳۰، ۱۵، ۵	۲۰۰	۸	۴	۹۰، ۵۰، ۲۰، ۵	بررسی سینتیک جذب
۱۲۰	۲۰۰	۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲	۴	۹۰، ۵۰، ۲۰، ۵	بررسی ایزوترم جذب

چهار غلظت اولیه، تقریباً به‌طور یکسان بوده است و در تمام نمودارها، افزایش ۲۰ تا ۲۵ درصد مشاهده می‌شود.



شکل ۱- نمودار سرعت اختلاط در مقابل درصد حذف کروم در غلظت‌های اولیه مختلف (pH=4، دز جاذب ۸ گرم در لیتر و زمان اختلاط ۱۲۰ دقیقه)

کاهش جذب در اختلاط‌های پایین را می‌توان ناشی از عدم ایجاد شرایط اختلاط کامل دانست، که این موضوع موجب کاهش میزان تماس مناسب جاذب و جذب شونده می‌شود. همچنین کاهش میزان جذب در سرعت‌های بالاتر از سرعت بهینه می‌تواند به علت ایجاد پدیده گردابی باشد [۱۹].
عبدالله و دیوی پراساد در سال ۲۰۰۹ در بررسی جذب بر پایه زیستی کروم، سرعت اختلاط بهینه را ۲۰۰ دور بر دقیقه به‌دست آوردند [۲۰].

۲-۳ نتایج بهینه‌سازی پارامترهای جذب

جدول ۳، خلاصه آماری نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های طرح فاکتوریل و جدول ۴، نتایج آنالیز واریانس یک طرفه را نشان

که در این روابط

C_0 غلظت اولیه کروم در محلول، C_e غلظت کروم در محلول پس از رسیدن به تعادل، V حجم محلول و m وزن جاذب مصرفی است.

۲-۴-۲ آزمایش‌های سینتیک جذب

به‌منظور بررسی تغییرات میزان جذب کروم در طول زمان (سینتیک جذب)، آزمایش‌هایی با شرایط جدول ۲ بر روی نمونه‌های ۲۵ میلی‌لیتری از محلول کروم، با غلظت مورد نظر و در دمای آزمایشگاه (25 ± 2 درجه سلسیوس) انجام گرفت.

۲-۴-۳ آزمایش‌های ایزوترم

این آزمایش‌ها با توجه به سطوح در نظر گرفته شده در جدول ۲، به‌منظور تعیین رابطه بین مقدار کروم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب و غلظت تعادلی کروم در فاز محلول انجام گرفت.

۲-۴-۴ آزمایش‌های بهینه‌سازی سرعت اختلاط

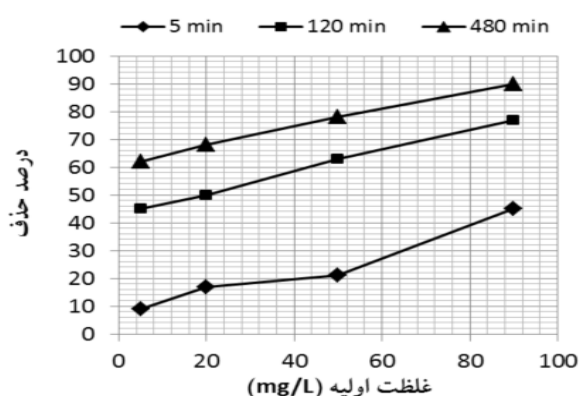
به دلیل زیاد شدن تعداد آزمایش‌ها از روش فاکتوریل کامل، سرعت اختلاط، از بین عوامل آزمایش‌های فاکتوریل خارج گردید و بهینه‌سازی سرعت اختلاط به‌وسیله یک سری آزمایش، به‌طور جداگانه مطابق جدول ۲ انجام شد. پس از رسیدن به یک سرعت اختلاط بهینه، کلیه آزمایش‌های فاکتوریل در این سرعت بهینه انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین سرعت اختلاط بهینه برای جذب کروم

در شکل ۱، اثر سرعت اختلاط روی درصد حذف کروم نمایش داده شده است. همانطور که از این شکل پیداست، میزان اختلاط بهینه در تمامی غلظتها ۲۰۰ دور بر دقیقه است. تأثیر سرعت اختلاط در

قابل توجه این است که میزان تأثیر pH روی درصد حذف، تقریباً مستقل از غلظت اولیه کروم است. در کلیه غلظتها، بهترین pH برای جذب برابر ۲ بود. علت بالا بودن جذب کروم در pH های پایین را می توان به این صورت توضیح داد که تعدادی از گروه های عاملی، مانند گروه های آمینی موجود در سطح جاذب بر پایه زیستی، در pH اسیدی پروتونه شده و یون های کرومات با بار منفی را از طریق برهم کنش الکترواستاتیک جذب می کنند. اثر pH روی درصد حذف کروم، در pH های بالاتر از ۸ مورد مطالعه قرار نگرفت زیرا در pH بالاتر از ۸، فرایند ترسیب رخ می دهد و در چنین شرایطی، امکان بررسی اثر جذب مشکل می شود [۷].



شکل ۲- نمودار درصد حذف کروم در مقابل غلظت اولیه پس از گذشتن زمان ۵، ۱۲۰ و ۴۸۰ دقیقه از زمان اختلاط (pH=4، دز جاذب ۴ گرم در لیتر و سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه)

نتایج این پژوهش با دستاوردهای مطالعات شاهین و اوزترک در سال ۲۰۰۵، و ژائو و همکاران در سال ۲۰۰۷ هماهنگی دارد [۱۱ و ۱۵]. در مطالعات انجام شده توسط سن و همکاران در سال ۲۰۱۱، زیباگو و همکاران در سال ۲۰۰۷ و ازدمیر و همکاران در سال ۲۰۰۴، مقدار pH بهینه در محدوده اسیدی (pH=4) به دست آمده است که این تفاوت، احتمالاً به دلیل تفاوت در نوع گونه های توده های بیولوژیکی مورد مطالعه بوده است [۹-۱۱].

دز جاذب، سومین عامل تأثیرگذار بر جذب یون های کروم شش ظرفیتی از محلول با استفاده از جاذب مورد نظر است. در شکل ۴ تأثیر دز جاذب بر میزان حذف در غلظتهای اولیه مختلف، نشان داده شده است. همان طور که در این نمودارها دیده می شود، بهترین دز جاذب، ۴ گرم در لیتر است و با افزایش یا کاهش دز جاذب نسبت به دز بهینه، کارایی جذب کاهش می یابد. این نتیجه با مطالعات سن و همکاران در سال ۲۰۱۱ مطابقت دارد. آنها نیز در مطالعات خود دز بهینه جاذب را برای جذب بر پایه زیستی فلز کروم شش ظرفیتی، مقدار ۴/۵ گرم در لیتر به دست آورده اند [۹].

می دهد. حداکثر میزان حذف به دست آمده از آزمایش ها برابر ۹۶/۰۷ درصد بود، که این درصد حذف مربوط به آزمایش جذب در شرایط بهینه است. در شرایط بهینه، pH محلول برابر ۲، غلظت اولیه کروم در محلول برابر ۹۰ میلی گرم در لیتر، سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه، دز جاذب ۴ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بود. البته لازم به ذکر است که این راندمان حذف برای کروم در محلول های آبی است ولی در شرایطی که هدف، حذف کروم از فاضلاب های شهری یا صنعتی باشد، به دلیل وجود سایر ترکیبات، احتمال اینکه راندمان حذف با مقادیر گزارش شده متفاوت باشد، وجود دارد.

مقدار F در جدول ۴، برای تمامی عوامل، بیشتر از یک است و این به آن معناست که تأثیر تمام فاکتورها در پاسخ نهایی بیشتر از ترم خطاست. با مرور ستون درصد تأثیر (P) در جدول ۴، ملاحظه می شود که غلظت اولیه محلول با ۲۸/۲۱ درصد بیشترین تأثیر، و سرعت اختلاط با ۵/۳۰ درصد کمترین تأثیر را در بازدهی فرایند جذب دارند. در ادامه به نتایج حاصل از آنالیز واریانس پرداخته و در مورد تغییرات پارامترهای مؤثر در جذب بحث خواهد شد.

جدول ۳- خلاصه آماری آزمایش های بهینه سازی جذب

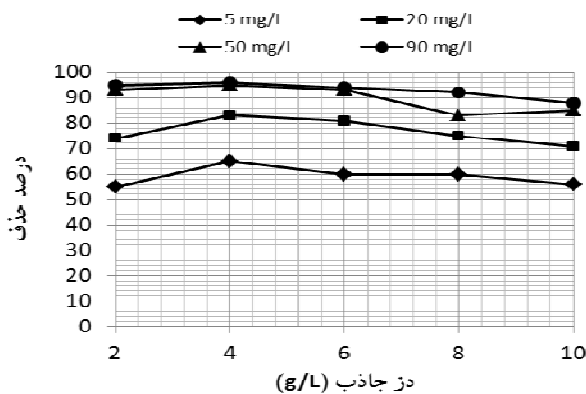
مؤلفه آماری	مقدار
تعداد آزمایش ها	۲۹۶
میانگین (درصد حذف)	۵۸/۷۹
میانه (درصد حذف)	۶۰/۹۰
واریانس	۳۴۶/۴۴
انحراف معیار	۱۸/۶۱
حداقل (درصد حذف)	۹/۸۶
حداکثر (درصد حذف)	۹۶/۰۷

با توجه به نتایج آنالیز واریانس، غلظت اولیه، تأثیرگذارترین عامل در جذب فلز کروم شش ظرفیتی توسط لجن دفعی فاضلاب های بهداشتی است. در شکل ۲، درصد حذف در مقابل غلظت اولیه رسم شده است. با توجه به این شکل، مشاهده می شود که با افزایش غلظت اولیه، میزان جذب بر پایه زیستی افزایش می یابد که می تواند ناشی از افزایش برخورد یون های کروم با جاذب در غلظتهای بالاتر محلول باشد. نکته قابل توجه دیگر در شکل ۲، کاهش شیب خط درصد حذف در مقابل غلظت اولیه، بر اثر افزایش زمان اختلاط است.

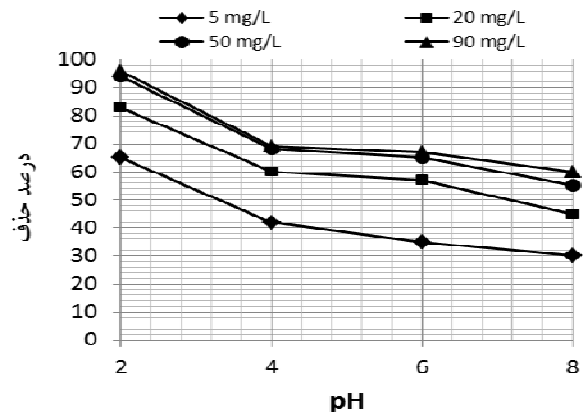
با توجه به جدول ۴، دومین عامل تأثیرگذار بر حذف یون های کروم توسط لجن دفعی فاضلاب های بهداشتی، pH محلول است. در شکل ۳ تأثیر pH بر درصد حذف کروم برای غلظتهای اولیه نشان داده شده است. با افزایش pH، کارایی جذب کاهش می یابد. نکته

جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس یک طرفه

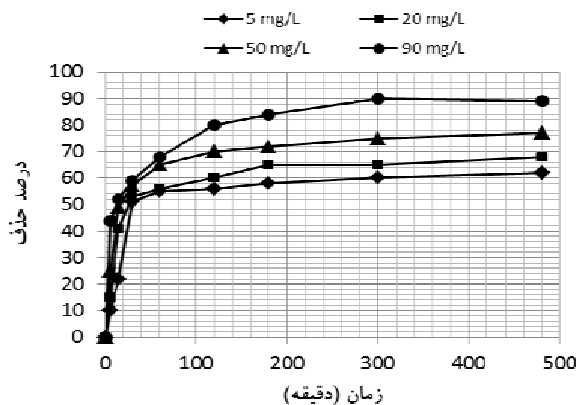
عامل	DOF	مجموع مربعات (S)	واریانس (V)	نسبت F	جمع خالص (S')	درصد تاثیر (%P)
غلظت اولیه	۳	۵۰۴۸/۱۷	۱۶۸۲/۷۲	۱۱/۴۵	۴۹۵۴/۶۱	۲۸/۲۱
pH	۳	۴۶۳۵/۲۸	۱۵۴۵/۰۹	۱۰/۵۱	۴۵۴۱/۷۲	۲۵/۸۶
سرعت اختلاط	۳	۱۰۲۵/۱۲	۳۴۱/۷۱	۲/۳۲	۹۳۱/۵۶	۵/۳۰
دز جاذب	۴	۴۱۸۲/۶۸	۱۰۴۵/۶۷	۷/۱۱	۴۰۸۹/۱۲	۲۳/۲۸
زمان اختلاط	۷	۲۲۳۴/۳۶	۳۱۹/۱۹	۲/۱۷	۲۱۴۰/۸۰	۱۲/۱۹
میزان خطا	۱۲۷	۴۳۶/۵۱	۳/۴۴			۵/۱۵
کل	۱۴۷	۱۷۵۶۲/۱۲				۱۰۰٪



شکل ۴- نمودار درصد حذف کروم در مقابل دز جاذب در غلظت‌های اولیه مختلف (pH=۲، سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان اختلاط ۱۲۰ دقیقه)



شکل ۳- نمودار pH در مقابل درصد حذف کروم در غلظت‌های اولیه مختلف



شکل ۵- مقایسه درصد حذف کروم در مقابل زمان در غلظت‌های اولیه مختلف (pH=۴، دز جاذب ۸ گرم در لیتر، سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه)

میلی‌گرم در لیتر برابر ۵۹/۳۶ درصد است. این نتیجه با نتایج به دست آمده توسط کوئینتلاس و همکاران در حذف کروم شش ظرفیتی توسط گونه‌های مختلف باکتریایی، هماهنگی دارد [۲۱]. پس از مرحله جذب سریع، روند جذب رو به کندی می‌گذارد که این مرحله تا رسیدن به زمان تعادل ادامه می‌یابد. مرحله میانی

۳-۳- سینتیک جذب کروم و مدل‌سازی آن

نمودار سینتیک جذب کروم در غلظت‌های اولیه ۵، ۲۰، ۵۰ و ۹۰ میلی‌گرم در لیتر در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که از نمودار مشخص است میزان درصد حذف کروم با افزایش زمان تماس جاذب با محلول مورد نظر افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به زمان تعادل، درصد حذف ثابت می‌ماند؛ زمانی که در آن سیستم به تعادل شیمیایی برسد و غلظت محصولات و واکنش‌دهنده‌ها نسبت به زمان تغییر نکند، زمان تعادل نامیده می‌شود [۲۱]. بر این اساس، زمان تعادل جذب کروم در محدوده غلظت مورد مطالعه معادل ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. شمس خرم‌آبادی و همکاران در سال ۱۳۸۹ با مطالعه جذب فلز کادمیم بر روی لجن مازاد فرایند لجن فعال به نتایج مشابهی در این مورد دست یافته‌اند [۲۲].

باتوجه به شکل ۶، مشخص است که فرایند جذب، به سه مرحله قابل تقسیم است: مرحله سریع، میانی و آهسته. در مرحله سریع، بیشترین جذب صورت می‌گیرد. این مرحله، در چهار غلظت مورد آزمایش در این پژوهش، پس از ۳۰ دقیقه پایان می‌یابد، به طوری که میزان حذف کروم پس از ۳۰ دقیقه، در غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر برابر ۵۱/۷۶ درصد و در غلظت اولیه ۹۰

جدول ۵- مقدار ضرایب محاسبه شده مدل‌های سینتیک جذب

ایلوویج			شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			مدل
R ²	α	q _e (mg/g) (1/β)	R ²	k ₂	q _e (mg/g)	R ²	k ₁	q _e (mg/g)	C ₀ (mg/L)
۰/۸۱۳	۰/۱۵	۰/۰۷	۰/۹۹۷	۰/۱۴	۰/۴۰	۰/۷۸۴	۰/۰۰۶۹	۰/۱۳	۵
۰/۸۵۷	۰/۰۹۳	۰/۲۶	۰/۹۹۹	۰/۰۴۳	۱/۷۴	۰/۷۶۴	۰/۰۰۴۶	۲/۶۵	۲۰
۰/۹۰۹	۰/۰۴۵	۰/۷۱	۰/۹۹۹	۰/۰۱۶	۴/۹۵	۰/۹۰۵	۰/۰۰۶۹	۱/۸۰	۵۰
۰/۹۷۴	۰/۰۹۶	۱/۲۰	۰/۹۹۹	۰/۰۰۷	۱۰/۳۱	۰/۸۴۱	۰/۰۰۶۹	۳/۷۲	۹۰

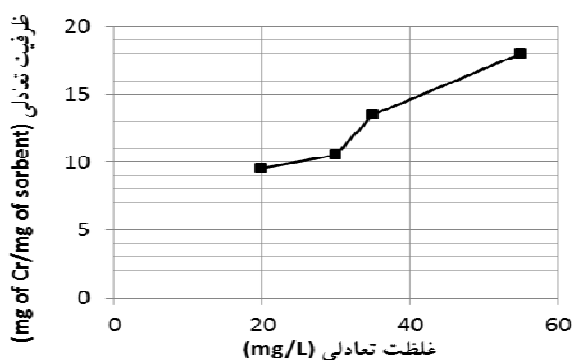
ضرایب هر سه مدل، برای داده‌های به دست آمده در این مطالعه به همراه ضرایب همبستگی خطی آن در جدول ۵ آورده شده است. نتایج مدل‌ها نشان دهنده تطابق بالای سینتیک جذب کروم با مدل شبه درجه دو است و پس از آن مدل ایلویج تطابق بیشتری با نتایج دارد.

ونکاتا سوپایا و همکاران در سال ۲۰۰۸، با تحقیقاتی که بر روی جذب بر پایه زیستی کروم شش ظرفیتی انجام دادند، به نتایج مشابهی در مورد مدل سینتیک جذب کروم دست یافته‌اند [۲۴].

۳-۴- مطالعات مدل‌سازی ایزوترم جذب

شکل ۶ داده‌های مربوط به ایزوترم جذب کروم در غلظت اولیه ۹۰ میلی‌گرم در لیتر را نشان می‌دهد. تحذب رو به بالای نمودار، نشان دهنده مطلوب بودن این ایزوترم است، زیرا هر چه تحذب رو به بالای نمودار بیشتر باشد، در یک زمان ثابت، میزان جذب بیشتری حاصل شده است [۲۵].

در این پژوهش از فرم خطی مدل‌های لانگمیر^۵، فروندلیچ^۶ و BET (به ترتیب روابط ۶ تا ۸) برای یافتن مدل مناسب ایزوترم‌های جذب استفاده شد [۱۵ و ۲۶].



شکل ۶- ایزوترم جذب کروم بر جاذب در غلظت اولیه ۹۰ میلی‌گرم در لیتر و pH معادل ۴

حدود ۹۰ دقیقه به طول می‌انجامد و پس از آن، درصد حذف با شیب بسیار کمی افزایش می‌یابد و تقریباً میزان حذف ثابت می‌ماند که به این مرحله، مرحله آهسته گفته می‌شود. زمان تعادل به دست آمده در این مطالعه با توجه به مطالعات ارائه شده در جدول ۱، با نتایج لاکیدو و همکاران در سال ۲۰۰۴ و ژئو و همکاران در سال ۲۰۰۷ مطابقت دارد [۱۰ و ۱۲]. زمان لازم برای جذب فلز کروم شش ظرفیتی، برای برخی از گونه‌های مورد مطالعه، تا حدود ۲۴ ساعت برآورد گردیده است [۹].

برای مدل‌سازی سینتیک جذب از مدل‌های شبه درجه اول^۱ (لاگرگرن^۲)، شبه درجه دوم^۳ و مدل ایلویج^۴ (به ترتیب روابط ۳ تا ۵) استفاده شد [۱۹ و ۲۳].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right)(\ln(\alpha\beta) + \ln t) \quad (5)$$

که در این روابط q_e میزان تعادلی جذب یون فلزی بر روی جاذب بر پایه زیستی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_t میزان جذب یون فلزی بر روی جاذب بر پایه زیستی در هر یک از زمان‌های مورد مطالعه، k_1 ثابت نرخ لاگرگرن در جذب بر پایه زیستی درجه یک، k_2 نرخ جذب با درجه دو بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه، α آهنگ اولیه جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه، β ثابت واجذبی بر حسب گرم بر میلی‌گرم و t زمان می‌باشد.

¹ Pseudo-first-order

² Lagergren

³ Pseudo-second-order

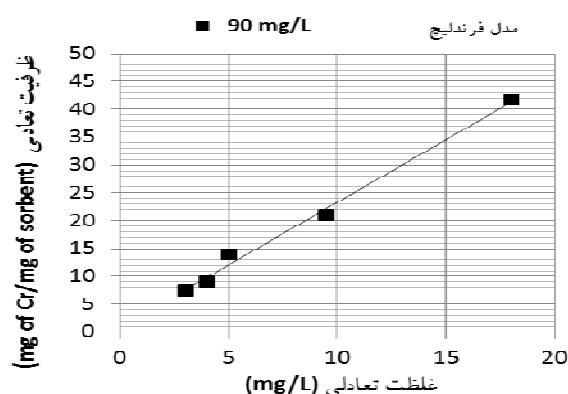
⁴ Elovich

⁵ Langmuir

⁶ Freundlich

جدول ۶- ضرایب ایزوترم‌های مورد مطالعه

ضرایب ایزوترم BET				ضرایب ایزوترم فروندلیچ			
R ²	A	X _m	C ₀	R ²	n	K _f	C ₀
۰/۷۲۳	-۰/۴۳	-۰/۰۰۰۵۲	۵	۰/۹۶۹	۰/۲۱۱	۲۱/۱۱	۵
۰/۸۳۱	-۱/۱	-۰/۰۰۱۵	۲۰	۰/۹۴۲	۰/۲۵۲	۳۴/۱۳	۲۰
۰/۸۲۳	۱۶/۸۲	۰/۰۰۳	۵۰	۰/۹۶	۰/۸۳۵	۹۳۶/۸	۵۰
۰/۹۸۴	۲۷/۹۸	۰/۰۰۸۱	۹۰	۰/۹۵۵	۱/۵۶	۵۸۵/۶	۹۰



شکل ۷- ایزوترم جذب کروم بر جاذب در غلظت اولیه ۹۰ میلی‌گرم در لیتر و pH معادل ۲ در مقایسه با مدل فروندلیچ

می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای کارآمد و به صرفه، به‌جای جاذبهای متداول مثل کربن فعال، در تصفیه فاضلابهای آلوده به کروم مورد استفاده قرار گیرد.

۲- زمان تعادل جذب کروم توسط لجن فعال دفعی فاضلاب بهداشتی، در حدود ۱۲۰ دقیقه است.

۳- شرایط بهینه جذب کروم توسط لجن فعال دفعی، به‌دست آمده از آزمایش‌های طراحی شده با روش فاکتوریل کامل، عبارت‌اند از: pH محلول برابر ۲، غلظت اولیه کروم برابر ۹۰ میلی‌گرم در لیتر، سرعت اختلاط برابر ۲۰۰ دور بر دقیقه، دز جاذب برابر ۴ گرم در لیتر و زمان تماس برابر ۱۲۰ دقیقه. در شرایط بهینه جذب، ۹۶/۰۷ درصد از غلظت کروم کاسته شد.

۴- میزان حداکثر ظرفیت جذب کروم توسط لجن دفعی خشک شده، ۴۱/۶۹ میلی‌گرم کروم به ازای هر گرم جاذب است.

۵- سینتیک جذب کروم توسط لجن دفعی فاضلابهای شهری با مدل شبه درجه دو و ایزوترم جذب با مدل‌های فروندلیچ و لانگمیر تطابق دارد.

۶- نتایج حاصل از پژوهشهای مشابه برای جذب فلز کروم شش ظرفیتی با سایر میکروارگانسیم‌ها حاکی از آن است که سرعت اختلاط بهینه در اکثر پژوهشها، ۲۰۰ دور بر دقیقه بوده و همچنین

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abC_e} \quad (۶)$$

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (۷)$$

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{AX_m} + \frac{A-1}{AX_m C_s} C_e \quad (۸)$$

که در این روابط

q_e غلظت در فاز جامد در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت در فاز مایع در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، b ظرفیت نهایی جذب تک لایه بر حسب میلی‌گرم بر گرم، a ثابت تعادل جذب لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم، K_f و n ثابت‌های تعادلی مدل فروندلیچ، C_s غلظت اشباع ماده جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، X_m در معادله BET مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جاذب برای جذب تک‌لایه‌ای بر حسب میلی‌گرم بر گرم و A ثابت متناسب با انرژی اندرکنش با سطح است.

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۶ و با مقایسه مقادیر R^2 در کل می‌توان نتیجه‌گیری نمود که ایزوترم فروندلیچ توصیف مناسب‌تری از جذب کروم شش ظرفیتی توسط لجن دفعی ارائه می‌کند و پس از آن، ایزوترم لانگمیر تطابق خوبی با نتایج دارد. در جدول ۶ ضرایب هر سه ایزوترم آورده شده است. شکل ۷ به‌منظور مقایسه بهتر نمودار به‌دست آمده توسط مدل فروندلیچ، با داده‌های آزمایشگاهی ترسیم شده است. بر این اساس میزان حداکثر جذب کروم (q_{max}) برابر ۴۱/۶۹ میلی‌گرم کروم به ازای هر گرم جاذب در شرایط بهینه است. این میزان در pH معادل ۲، غلظت ۹۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه و در دزهای جاذب ۲ تا ۱۰ گرم در لیتر به‌دست آمد.

۴- نتیجه‌گیری

از نتایج این پژوهش، موارد کلی زیر قابل استنتاج است:

۱- زیست‌جرم خشک شده حاصل از لجن فعال دفعی فاضلاب بهداشتی، قادر به حذف کروم شش‌ظرفیتی از محیط‌های آبی است و

لانگمیر و سینتیک جذب شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. بنابراین با توجه به قیمت ارزان و میزان در دسترس بودن لجن دفعی، می‌توان از ظرفیت جذب متوسط در میان سایر جاذبهای بر پایه زیستی و دز جاذب بالای مورد نیاز صرف نظر کرده و این جاذب را به‌عنوان یک جاذب مناسب برای جذب کروم شش ظرفیتی در مقایسه با سایر جاذبها معرفی نمود.

pH بهینه در بیشتر آنها در محدوده ۱ تا ۳ می‌باشد. دز جاذب با توجه به نوع جاذب متغیر بوده و در تعدادی از جاذبها کمتر از دز جاذب لجن دفعی (۴ گرم در لیتر) به دست آمده است. اما ظرفیت جذب لجن دفعی (۴۱/۶۹ میلی‌گرم در گرم) نسبت به نتایج پژوهشهای مشابه، در محدوده متوسطی قرار دارد. ایزوترم و سینتیک جذب در کلیه پژوهشها، به ترتیب از ایزوترم فروندلیچ و

۵- مراجع

- 1- An, H.K., Park, B.Y., and Kim, D.S. (2001). "Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution." *Water Research*, 35(15), 3551-3556.
- 2- Ahalya, N., Ramachandra, T.V., and Kanamadi, R.D. (2003). "Biosorption of heavy metals." *J. of Chemistry and Environment*, 7(4), 71-79.
- 3- Pérez-Marín, A.B., Zapata, V., Meseguer Ortuño, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., and Llorens, M. (2007). "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste." *J. of Hazardous Materials*, 139(1), 122-131.
- 4- Montanher, S.F., Oliveira, E.A., and Rollemberg, M.C. (2005). "Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran." *J. of Hazardous Materials*, 117(2-3), 207-211.
- 5- Raicevic, S., Kaludjerovic- Radoicic, T., and Zouboulis, A.I. (2005). "In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: Theoretical prediction and experimental verification." *J. of Hazardous Materials*, 117(1), 41-53.
- 6- Bhattacharyya, K.G., and Gupta, S.S. (2008). "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review." *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), 114-131.
- 7- Vijayaraghavan, K., and Sang Yun, Y. (2008). "Bacterial biosorbents and biosorption." *Biotechnology Advances*, 26, 266-291.
- 8- Kanchana, S., Jeyanthi, J., and Dinesh Kumar, R.R. (2011). "Equilibrium and kinetic studies on biosorption of chromium (VI) on to chlorella species." *European J. of Scientific Research*, 63(2), 255-262.
- 9- Sen, M., and Ghosh Dastidar, M. (2011). "Biosorption on Cr (VI) by resting cells of fusarium solani." *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 8(2), 153-158.
- 10- Ziagova, M., Dimitriais, G., Aslanidou, D., Papaioannou, X., Tzannetaki, E.L., and Liakopoulou-Kyriakides, M. (2007). "Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on staphylococcus xylosus and pseudomonas Sp. in single and binary mixtures." *Bioresource Technology*, 98, 2859-2865.
- 11- Şahin, Y., and Öztürk, A. (2005). "Biosorption of chromium (VI) ions from aqueous solution by the bacterium bacillus Thuringiensis." *Process Biochem*, 40, 1895-1901.
- 12- Loukidou, M.X., Zouboulis, A.I., Karapantsios, T.D., and Matis Kostas, A. (2004). "Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by aeromonas caviae." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 242(1-3), 93-104.
- 13- Ozdemir, G., Ceyhan, N., Ozturk, T., Akirmak, F., and Cosar, T.,(2004). "Biosorption of chromium(VI), cadmium(II) and copper(II) by Pantoea sp. TEM18." *Chemical Engineering Journal*, 102(3), 249-253.
- 14- Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P. W., and Garg, S. K. (2002). "Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria." *Chemosphere*, 48(4), 427-435.
- 15- Zhou, M., Liu, Y., Zeng, G., Li, X., Xu, W., and Fan, T. (2007). "Kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) biosorption by dead Bacillus licheniformis biomass." *World J Microbiol Biotechnol.*, 8, 23-43.
- 16- Isfahan Water and Wastewater Agency's Education and Public Relations. (2010). "Southern Isfahan wastewater treatment plant." <[http:// www.abfa-esfahan.ir.ac.uk/phase-trans/html](http://www.abfa-esfahan.ir.ac.uk/phase-trans/html)>, (Oct. 17, 2010).

- 17- APHA. (1998). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 15th Ed., American Public Health Association, USA.
- 18- Montgomery, D.C. (2000). *Design and analysis of experiments*, 6th Ed., John Wiley and Sons, N.Y.
- 19- Fooladyfard, R., Azimi, A., and Nabi Bidhendi, Gh., (2008). "Evaluation of cadmium adsorption using excess municipal activated sludge powder in batch reactor." *J. of Water and Wastewater*, 67, 2-8. (In Persian)
- 20- Abdullah, M.A., and Devi Prasad, A.G. (2009). "Kinetic and equilibrium studies for the biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by potato peel waste." *International Journal of Chemical Engineering Research*, 1(2), 51-62.
- 21- Quintelas, C., Fernandes, B., and Castro, J. (2008). "Biosorption of Cr (VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon - A comparative study." *J. of Hazardous Materials*, 153, 799-809.
- 22- Shams Khorramabadi, G., Darvishi Cheshmeh Soltan, R., and Jorfi, S. (2009). "Cd(II) adsorption using waste sludge from a municipal wastewater treatment system." *J. of Water and Wastewater*, 21(4), 57-62. (In Persian)
- 23- Ho, Y.S., and McKay, G. (1998). "A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents." *Trans Ichem.*, 76, Part B, 332-341.
- 24- Venkata Subbaiah, M., Kalyani, S., and Sankara, R. G. (2008). "Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions using trametes versicolor polyporus fungi." *E-Journal of Chemistry*, 5 (3), 499-510.
- 25- Inglezakis, V.J., and Pouloupoulos, S.G. (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis*, 1st Ed., Elsevier Ltd.
- 26- Michalak, I. (2007). "Biosorption of Cr(III) by microalgae and macroalgae: Equilibrium of the process." *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 2(4), 284-290.