

حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی رزین آنیونی بازی قوی: مطالعه تعادلی و سینتیکی

مهدی شیرزاد سبونی^۱ محمد تقی صمدی^۲ سعید عزیزیان^۳
افشین ملکی^۴ منصور ضرابی^۵

(دریافت ۸۸/۱۱/۱۲ پذیرش ۹۰/۱/۲۱)

چکیده

کروم از جمله فلزات سنگین موجود در پساب صنایع بوده که به شدت برای انسان و محیط‌زیست سمی است. در این مطالعه حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از جذب بر روی رزین آنیونی بازی قوی با تغییرات pH، زمان تماس، غلظت اولیه جاذب و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. همچنین نتایج حاصل از آزمایش‌ها بر روی مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ و لانگمیر و مدل‌های سینتیکی شبهه درجه اول، شبهه درجه دوم و شبهه درجه اول اصلاح شده مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش pH و غلظت اولیه کروم کاهش یافت. در صورتی که با افزایش غلظت اولیه جاذب و زمان تماس، کارایی حذف افزایش یافت. در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه جاذب ۱۰۰ g/۲+ و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر با افزایش pH از ۳ به ۱۱، کارایی حذف از ۳۹/۵۱ درصد به ۹۴/۴۱ درصد افزایش یافت. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس از ۵ به ۱۲۰ دقیقه، کارایی حذف از ۳۹/۵۱ درصد به ۹۴/۴۱ درصد افزایش یافت. نتایج حاصل از مطالعات تعادلی مشخص ساخت که فرایند جذب کروم شش ظرفیتی بر روی رزین آنیونی بازی قوی از مدل سینتیکی شبهه درجه دو و مدل ایزوترمی لانگمیر پیروی می‌کند. در مجموع نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها مشخص ساخت که می‌توان از فرایند جذب بر روی رزین آنیونی به‌عنوان یک روش مؤثر و سریع در حذف کروم شش ظرفیتی از محلولهای آبی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: کروم شش ظرفیتی، رزین، مدل سینتیکی، مدل ایزوترمی، جذب سطحی

Removal of Chromium by Using of Adsorption onto Strong Base Anion Resin: Study of Equilibrium and Kinetic

Mehdi Shirzad Siboni¹

Afshin Maleki⁴

Mohammad Taghi Samadi²

Mansour Zarrabi⁵

Saeed Azizian³

(Received Feb. 1, 2010 Accepted Apr. 10, 2011)

Abstract

Chromium is one of the heavy metals that is found in industrial effluents and is very toxic for human and environment. In this work the removal of hexavalent chromium by using of adsorption onto strongly basic anion was investigated. Various parameters such as pH, initial hexavalent chromium concentration, contact time and resin dosage were studied. Experimental data were expressed by Langmuir and Freundlich isotherm Pseudo-first order, Pseudo-second order and modified Pseudo-first order kinetic models. The results showed chromium

1- Faculty Member of Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Science, Kurdistan (Corresponding Author) (+98 871) 6131504 mehdi_dshirzad@yahoo.com

2- Assoc. Prof., Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Science, Hamadan

3- Prof. of Physical-Chemistry, Faculty of Sciences, Bu-Ali Sina University, Hamadan

4- Assoc. Prof., Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Science, Kurdistan

5- M.Sc. of Environmental Health, Faculty of Public Health, Karaj University of Medical Science, Karaj

۱- عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان (نویسنده مسئول) ۰۸۷۱) ۶۱۳۱۵۰۴ mehdi_dshirzad@yahoo.com

۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۳- استاد گروه شیمی - فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا همدان

۴- دانشیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان

۵- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرج

removal was increased by increase of contact time and resin dosage, while decreased by increase of pH and initial hexavalent chromium concentration. At contact time equal 120 min, resin dosage 0.2 g/100 ml and initial hexavalent chromium concentration of 30 mg/l, by increasing pH from 3 to 11, removal efficiency was decreased from 93.56 % to 69.12 %. In addition, by increasing contact time from 5 min to 120 min, removal efficiency was increased from 39.51 % to 94.41 %. The results also showed hexavalent chromium sorption follows Langmuir isotherm model. Pseudo second order models best describe chromium removal by using of adsorption onto strongly basic anion resin. The results revealed that removal of hexavalent chromium from aqueous solution by using of adsorption onto stringly basic anion resins can be done quick and effective.

Keywords: Hexavalent Chromium, Resin, Kinetic Model, Isotherm Model, Adsorption.

کم، سنتیک واکنش کند بوده و میزان کروم باقیمانده هنگام تخلیه خیلی بیشتر از حد مجاز خواهد بود [۱۱].

فرایندهای پیشرفته نیز اغلب هزینه بر بوده و راهبری آنها نیاز به نیروی متخصص دارد. وجود چنین مشکلاتی همواره محققان را بر آن داشته که به دنبال روشهای جدید در این زمینه باشند. تحقیقات زیادی برای کاربرد و استفاده از روشهایی که به سادگی قابل استفاده و کم هزینه باشند صورت گرفته است.

به طور کلی جذب سطحی، فرایند تجمع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است. در جذب سطحی از مواد مختلفی مثل کربن فعال گرانوله و پودری، خاکستر، بنتونیت، فسفر هیدرات سلولز، بیومس، زغال کک و خاک چینی استفاده می شود. کربن فعال یکی از مؤثرترین موادی است که برای جذب کروم استفاده می شود و از آنجایی که احیای آن هزینه بر و گران است، همواره محققان به دنبال جاذبهای جدید در این زمینه بوده اند [۱۲]. تحقیقات زیادی برای کاربرد و استفاده از جاذبهای کم هزینه که به سادگی قابل استفاده باشند صورت گرفته است که از این میان می توان به زغال تورب حاصل از خزه، برگ، خاک اره اشاره کرد [۱۳، ۱۴، ۱۵].

قوانین و استانداردهای دفع فاضلاب صنعتی روز به روز سخت گیرانه تر می شود و از طرفی با توجه به گسترش صنایع مختلف و وارد شدن فلزات همواره باید از روشهای جدید، کارآمد و ارزان برای تصفیه و حذف آلاینده ها و کروم شش ظرفیتی استفاده نمود. از میان جاذبهای مختلف می توان به رزین ها اشاره کرد که به علت حذف سریع و کامل بیشتر فلزات و همچنین دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز، برای حذف انواع مختلفی از مواد از جمله فلزات سنگین کاربرد زیادی پیدا کرده اند. رزین های آنیونی به طور کلی به دو دسته آنیونی ضعیف و قوی تقسیم می شوند که از این میان رزین های آنیونی قوی به علت گروههای عامل آنیونی فعال تر به طور مثال گروه آمین چهارم، نسبت به رزین های آنیونی ضعیف به طور وسیع برای حذف آلاینده ها از محیط های آبی استفاده می شود [۱۶]. از لحاظ فیزیکی شیمیایی دو پارامتر مهم برای ارزیابی فرایند جذب، بحث تعادل و سینتیک است که ایزوترم های جذب معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال هستند.

۱- مقدمه

یکی از عمده ترین آلاینده های محیط زیست، وجود فلزات سنگین در پسابهای صنعتی است که از نظر شدت آلاینده گی در گروه آلاینده های درجه اول سمی قرار دارند. ترکیبات سمی درجه اول، موادی هستند که دارای خطرات زیست محیطی بوده و برای سلامت انسان زیان آور هستند [۱]. اغلب فلزات سنگین در واکنش های بیولوژیک سلول های موجودات زنده دخالت می نمایند و باعث اختلال در فعالیت های متابولیکی می شوند [۲]. کروم از جمله فلزات سنگین است که در پساب صنایع شامل پردازش فلزات، صنایع آبکاری، نساجی، چرم سازی و کودسازی یافت می شود [۳]. کروم موجود در پسابهای صنعتی و همچنین در طبیعت در دو حالت کروم شش ظرفیتی و کروم سه ظرفیتی یافت می شود. کروم شش ظرفیتی در مقایسه با کروم سه ظرفیتی تقریباً ۱۰۰ برابر سمی، سرطانزا و جهشزا است [۴]. تجمع کروم در بافتهای حیوانی و گیاهی می تواند سبب بروز مخاطرات جدی گردد. کروم باعث ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه می شود [۵].

سازمان جهانی بهداشت^۱ سرطانزا بودن کروم شش ظرفیتی در انسان را تأیید کرده است [۶]. حداکثر مجاز کروم در آب آشامیدنی توسط مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به شماره ۱۰۵۳، ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر تعیین شده است [۷]. بنابراین با توجه به مخاطرات کروم شش ظرفیتی در محیط زیست و همچنین در برخی موارد با ارزش بودن بازیافت آن از پساب، روشهای مختلفی از جمله فرایند ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و الکترو دیالیز برای حذف یا بازیافت کروم توسط محققان مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است [۸، ۹ و ۱۰]. فرایندهای متداول از قبیل ترسیب شیمیایی به دلیل کارایی نسبتاً پایین، قادر به حذف کامل کروم شش ظرفیتی و سایر فلزات سنگین از پسابهای صنعتی نیستند. به طور مثال در روش ترسیب شیمیایی، کروم ۶ ظرفیتی با حلالیت زیاد به شکل کروم ۳ ظرفیتی با حلالیت کم تبدیل می شود که در غلظتهای

¹ World Health Organization (WHO)

سینتتیک جذب نیز میزان جذب محلول در واحد زمان را توصیف می کند [۱۲].

با توجه به مشکلات مربوط به فلزات سنگین در محیط زیست، در این مطالعه رزین آنیونی باز قوی به عنوان جاذب در حذف کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه پارامترهای مختلفی از جمله pH، زمان تماس، غلظت اولیه رزین و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین داده های حاصل از مطالعات ثابت تعادل با استفاده از ایزوترم های فروندلیچ و لانگمیر و مدل های سینتتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و شبه درجه اول اصلاح شده بررسی گردید.

۲- مواد و روشها

این مطالعه یک مطالعه بنیادی-کاربردی بود که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گردید. کلیه مواد مورد نیاز شیمیایی از شرکت مرک^۱ خریداری شد. مشخصات رزین مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. بعد از تهیه مواد شیمیایی ابتدا محلول استوک کروم شش ظرفیتی (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) با استفاده از حل کردن دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) در آب بدون یون تهیه شد. سپس محلولهای استاندارد برای آزمایشها با استفاده از رقیق نمودن محلول استوک تهیه گردید. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده شد. پارامترهای مختلفی از جمله زمان تماس (۵ تا ۱۲۰ دقیقه)، pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، غلظت اولیه رزین (۰/۱، ۰/۲، ۰/۲۵، ۰/۳، ۰/۳۵، ۰/۴ g/۱۰۰ ml) و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۱۵ میلی گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت.

برای انجام آزمایشها ابتدا زمان تعادل در شرایط pH برابر ۷، غلظت اولیه جاذب ۰/۲ g/۱۰۰ ml و غلظت اولیه کروم ۶

ظرفیتی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم در لیتر برابر با ۱۲۰ دقیقه تعیین گردید. سپس در هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه با غلظت مشخص از محلول کروم شش ظرفیتی با pH مشخص و غلظت اولیه جاذب مشخص در دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس در همزن مغناطیسی با ۱۶۰ دور در دقیقه به مدت دو ساعت مخلوط شد و کارایی حذف مشخص گردید. به منظور مطالعه مدل های ایزوترمی، غلظت مشخصی از کروم شش ظرفیتی به مدت ۱ روز در تماس با غلظتهای اولیه مختلف از رزین قرار گرفت. سپس برای حذف رزین به مدت ۲ دقیقه به نمونه اجازه ته نشینی داده شد و غلظت باقیمانده کروم شش ظرفیتی به روش ۵۰۱ دی فنیل کربازاید توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/VIS مدل شیمادزو^۲ محصول کشور ژاپن در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین گردید. کلیه روشهای مورد استفاده بر اساس کتاب روشهای استاندارد برای آزمایشها آب و فاضلاب انجام گردید [۱۷].

۳- نتایج

۳-۱- تأثیر زمان تماس بر روی حذف کروم شش ظرفیتی

تأثیر زمان تماس (زمان تعادل) بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در زمان تماس از ۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه در pH برابر ۷، غلظت اولیه جاذب ۰/۲ g/۱۰۰ ml و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۲۰، ۳۰، ۴۰ میلی گرم در لیتر) بررسی شد. شکل ۱ تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف را نشان می دهد. همانطور که از شکل پیدا است وقتی زمان تماس از ۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه افزایش یافت، کارایی حذف از ۳۹/۵۱ درصد به ۹۴/۴۱ درصد در غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۳۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافت. که زمان ۱۲۰ دقیقه، همان زمان تعادل در آزمایشها بود.

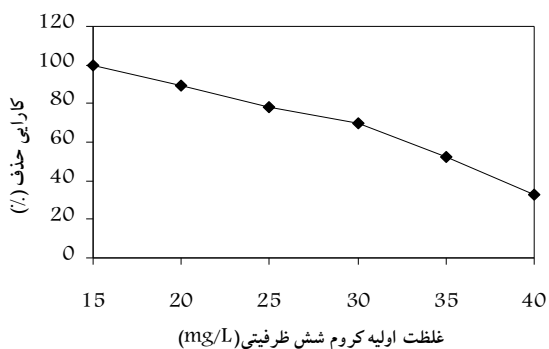
² Shimadzo

¹ Merck

جدول ۱- مشخصات رزین مورد مطالعه

رزین	نوع
گروه عاملی	آنیونی بازی قوی
ماتریکس	ترشیری آمین (دی متیل آمینو اتانول)
اندازه باز	پلی استیرن (ماکروپور)
محدوده pH	۰/۳۰-۱/۲۰
ظرفیت تبادل کل	۱-۱۴
پایداری حرارتی (°C)	۳/۷ meq/g
	۲۰ تا ۷۰-

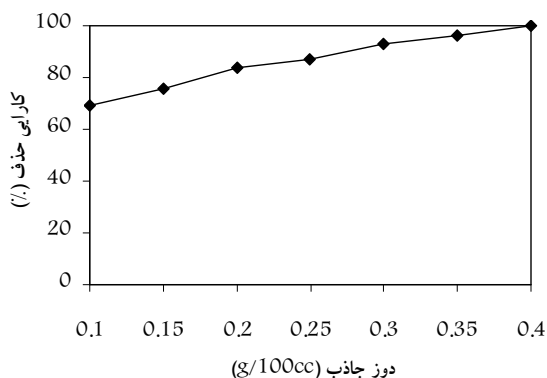
روی کارایی حذف نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش یافت. به طوری که وقتی غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی از ۱۵ به ۴۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت، کارایی حذف از ۹۹/۹۶ درصد به ۳۲/۱۵ درصد کاهش یافت.



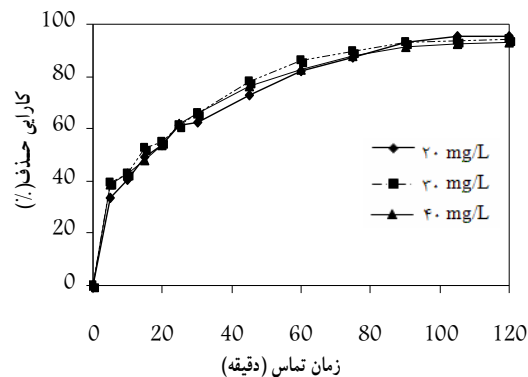
شکل ۳- تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی کارایی حذف (pH برابر ۷، غلظت اولیه جاذب ۰/۲g/۱۰۰ml، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

۳-۴- تأثیر غلظت اولیه جاذب بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی

تأثیر غلظت اولیه جاذب بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه جاذب (۰/۳۵، ۰/۴ g/۱۰۰ ml، ۰/۳، ۰/۲۵، ۰/۲، ۰/۱)، در شرایط ثابت pH برابر ۷ و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر بعد از زمان تعادل بررسی گردید. در شکل ۴ تأثیر غلظت اولیه جاذب بر روی کارایی حذف نشان داده شده است. همانطور که از شکل پیدا است وقتی که غلظت اولیه جاذب از ۰/۱ g/۱۰۰ ml به ۰/۴ g/۱۰۰ ml افزایش یافت، کارایی حذف از ۶۹/۱۲ درصد به ۹۹/۹۹ درصد رسید.



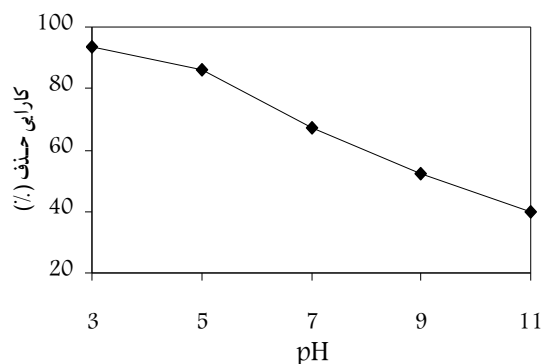
شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه جاذب بر روی کارایی حذف (pH برابر ۷، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)



شکل ۱- تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی (pH برابر ۷، و غلظت اولیه جاذب ۰/۲ g/۱۰۰ml)

۳-۲- تأثیر pH بروی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی

تأثیر pH بروی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با تغییر در pH اولیه (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) در شرایط ثابت غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت اولیه جاذب ۰/۲g/۱۰۰ml بعد از زمان تعادل بررسی گردید. در شکل ۲ تأثیر pH بر روی کارایی حذف نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد، با افزایش pH کارایی حذف کاهش یافت به طوری که با تغییر pH از ۳ به ۱۱ کارایی حذف از ۹۳/۵۶ درصد به ۴۰/۱۲ درصد کاهش یافت.



شکل ۲- تأثیر pH بروی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی (غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت اولیه جاذب ۰/۲g/۱۰۰ml، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

۳-۳- تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی کارایی حذف

تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰) میلی‌گرم در لیتر) در شرایط ثابت pH برابر ۷ و غلظت اولیه جاذب ۰/۲g/۱۰۰ml بعد از زمان تعادل بررسی گردید. در شکل ۳ تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر

۴- مطالعات تعادلی و سینتیکی

مطالعات تعادلی در یک ارلن مایر به حجم ۲۵۰ سی سی حاوی ۳۰ سی سی غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی با مقدار اولیه جاذب متفاوت (۰/۴-۰/۰۸) و $pH=7 \pm 0.2$ بعد از ۲۴ ساعت انجام شد. سپس نمونه‌ها جداسازی و آنالیز شد و ظرفیت جذب با استفاده از رابطه ۱ به دست آمد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

که در این رابطه

q_e مقدار جز جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه در محلول قبل از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم در لیتر محلول، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم است.

۴-۱- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال هستند. در این تحقیق داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۱-۱- مدل ایزوترم لانگمیر

مدل ایزوترمی لانگمیر در مورد جذب سطحی تک لایه معتبر است. شکل خطی مدل ایزوترم لانگمیر به صورت رابطه ۲ است [۱۸]

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \quad (2)$$

که در این رابطه

q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، c_e غلظت باقیمانده ماده جذب شونده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_m حداکثر مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم و b نشان دهنده ثابت لانگمیر است. مدل ایزوترم لانگمیر در مطالعه حاضر در شکل ۵ - الف نشان داده شده است.

۴-۱-۲- مدل ایزوترم فروندلیچ

شکل خطی مدل ایزوترم فروندلیچ به صورت رابطه ۳ است [۱۹].

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (3)$$

که در این رابطه

c_e مقدار باقیمانده ماده جذب شونده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار ماده جذب شده به ازای جرم جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم و k_f و n ثابتهای فروندلیچ هستند [۱۸]. مدل ایزوترم فروندلیچ در مطالعه حاضر در شکل ۵- ب نشان داده شده است.

در جدول ۲ پارامترهای مدل‌های ایزوترمی نشان داده شده است. نتایج حاصل از این قسمت مشخص ساخت که حداکثر مقدار ماده جذب شده ۴۸/۰۸ میلی‌گرم بر گرم است. همچنین مشخص گردید که داده‌های حاصل از آزمایش‌ها از مدل ایزوترم لانگمیر ($R^2 > 0.9989$) پیروی می‌کنند.

جدول ۲- ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر در جذب کروم شش ظرفیتی بر روی رزین آنیونی بازی قوی

فروندلیچ	لانگمیر
K	b
۱۳/۰۷	۰/۹۲
n	q_m
۵/۵۲	۴۸/۰۸
R^2	R^2
۰/۸۹۵۳	۰/۹۹۶۸

۴-۲- سینتیک جذب

سینتیک جذب کروم شش ظرفیتی بر روی رزین آنیونی بازی قوی با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه درجه یک، شبه درجه دو و شبه درجه اول اصلاح شده به دست آمد.

۴-۲-۱- مدل سینتیک شبه درجه اول

سینتیک شبه درجه اول به صورت رابطه ۴ است [۲۰]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

با انتگرال گیری از این رابطه، رابطه ۵ زیر به دست می‌آید

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (5)$$

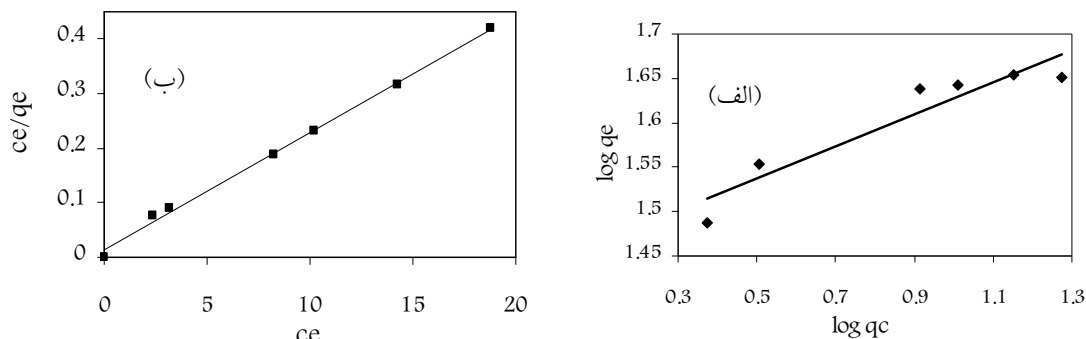
که در این رابطه

q_e و q_t به ترتیب مقدار ماده جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم در حالت تعادل و در زمان t و k_1 نیز ثابت سرعت بر حسب $1/\text{min}$ است.

۴-۲-۲- مدل سینتیک شبه درجه دوم

به طور کلی این مدل به صورت رابطه ۶ است [۲۰]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$



شکل ۵- مدل ایزوترمی لانگمیر (الف) و فروندلیچ (ب) بر روی کارایی حذف

جدول ۳- ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی مدل سینتیکی شبه درجه یک، شبه درجه دو و شبه درجه یک اصلاح شده در جذب کروم شش ظرفیتی بر روی رزین آنیونی بازی قوی

سینتیک شبه درجه یک			سینتیک شبه درجه دو			سینتیک شبه درجه یک اصلاح شده			
C_0 (mg/l)	k_1 (1/min)	q_e	R^2	k_2 (g/mg min)	q_e	R^2	k_m (1/min)	q_e	R^2
۲۰	۰/۰۲۳	۱۰	۰/۹۸۳۵	۰/۰۹۲	۰/۵۸	۰/۹۹۳۱	۰/۰۰۸	۱۱/۵۵	۰/۹۹۱۸
۳۰۳۰	۰/۰۲۲	۱۴/۹۹	۰/۹۸۳۵	۰/۰۶۳	۱/۰۴	۰/۹۹۵	۰/۰۱۷	۱۵	۰/۹۹۰۲
۴۰	۰/۰۱۸	۲۰/۶۶	۰/۹۸۳۱	۰/۰۴۷	۰/۳۱	۰/۹۹۴	۰/۰۱۱	۲۱/۲	۰/۹۹۰۱

می توان مقادیر k_m و q_e را به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ منحنی بالا به دست آورد.

در جدول ۳ پارامترهای حاصل از مطالعات سینتیک آورده شده است. با توجه به ضرایب همبستگی R^2 می توان نتیجه گرفت که داده های جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دو پیروی می کند.

۵- بحث

حذف کروم شش ظرفیتی با کاهش pH افزایش یافت. در pH اسیدی (pH برابر ۳) شکل غالب کروم به صورت یون $HCrO_4^-$ است. از طرف دیگر از آنجایی که رزین مورد مطالعه دارای گروه های تبادل OH است، در محیط های اسیدی خاصیت چسبندگی سایر یون های منفی از قبیل $HCrO_4^-$ نسبت به یون OH بیشتر است. بنابراین در محیط های اسیدی کارایی حذف افزایش می یابد. افزایش pH باعث تغییر شکل $HCrO_4^-$ به H_2CrO_4 و CrO_4^{2-} می شود. از طرف دیگر در محیط های خنثی و قلیایی، یون OH با سایر یون های با بار منفی از قبیل CrO_4^{2-} در محیط برای چسبیدن بر روی رزین رقابت می کند، بنابراین با افزایش pH کارایی حذف کاهش می یابد [۲۳]. مطالعات مشابهی توسط محققان

با انتگرال گیری از رابطه فوق در محدوده $t=0, q_t=q_i, t=t, q_t=0$ ، رابطه ۷ به دست می آید

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

در این رابطه k_2 ثابت سرعت بر حسب g/mg min است. با رسم مقادیر t/q_t در مقابل زمان تماس می توان مقادیر k_2 و q_e را به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ منحنی بالا به دست آورد.

۴-۲-۳- مدل سینتیک شبه درجه اول اصلاح شده

شکل کلی این نوع مدل به صورت رابطه ۸ است [۲۱ و ۲۲]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_m \frac{q_e}{q_t} (q_e - q_t) \quad (8)$$

با انتگرال گیری از این رابطه در محدوده $t=0, q_t=q_i, t=t, q_t=0$ ، رابطه ۹ حاصل می گردد

$$\left(\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) + \frac{q_t}{q_e} \right) = -k_m t \quad (9)$$

در این رابطه k_m ثابت سرعت بر حسب (g/mg min) است. با

رسم مقادیر $\left(\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) + \frac{q_t}{q_e} \right)$ در مقابل زمان تماس

مختلف صورت گرفته است که نتایج مشابهی را نشان می‌دهد. در مطالعه‌ای که توسط رنگاراج و همکاران^۱ در حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از رزین‌های تبادل یونی صورت گرفت، مشخص گردید که زمانی که pH از ۲ به ۸ افزایش می‌یابد کارایی حذف نیز کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد [۲۴]. همچنین طی مطالعه‌ای که ابرووسکی و همکاران^۲ بر روی حذف فلزات سنگین از آبها و فاضلاب صنایع با استفاده از روش تبادل یون انجام داده‌اند، نشان داده شده است که pH اسیدی برای حذف کروم شش ظرفیتی مطلوب‌تر است [۱۱].

حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش یافت. دلیل این امر آن است که جاذبها دارای تعداد محلل‌های فعال محدودی هستند که در غلظتهای بالای آلاینده، این محلل‌ها سریع‌تر اشباع شده و باعث کاهش کارایی فرایند می‌شوند. به‌علت افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی بیش از خروجی فاضلاب صنایع، با توجه به ضرایب همبستگی R^2 ، داده‌های جذب معمولاً از مدل سینتیکی شبه درجه دو و داده‌های تعادلی از ایزوترم لانگمیر (حداکثر مقدار ماده جذب شده ۰/۸۸ میلی‌گرم بر گرم) بهتر پیروی می‌کنند. در مطالعه‌ای که پتروزلی و همکاران^۳ بر روی حذف کروم شش ظرفیتی از پساب صنایع دباغی با استفاده از فرایند تبادل یون انجام داده‌اند، مشخص شده است که با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، کارایی حذف کاهش می‌یابد. نتایج این مطالعه نشان داده که با افزایش غلظت اولیه رزین تبادل یون، کارایی حذف افزایش می‌یابد. در مطالعه مذکور حداکثر مقدار ماده جذب شده ۰/۷۴ میلی‌گرم در گرم بوده است که این مقدار در مقایسه با حداکثر مقدار ماده جذب شده در سیستم مورد مطالعه خیلی کمتر است [۲۵].

حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه جاذب و زمان تماس افزایش یافت. با افزایش غلظت اولیه جاذب، محللهای جذب نیز افزایش می‌یابد. بنابراین یون‌های کروم بیشتری در سطح رزین جذب شده و در نتیجه کارایی حذف افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش زمان تماس، یون‌های موجود در محیط زمان بیشتری دارند

تا بر روی جاذب جذب شوند. از طرف دیگر با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش می‌یابد و به نقطه‌ای می‌رسد که در آنها مقدار جذب و واجذب تقریباً برابر بوده و کارایی حذف تغییر چندانی نشان نمی‌دهد. در مطالعه حاضر این زمان تماس در حدود ۱۲۰ دقیقه به‌دست آمد. کاواکو و همکاران^۴ نیز در مطالعه‌ای برای حذف کروم شش ظرفیتی از روش تبادل یون استفاده کرده‌اند. نتایج مطالعه آنها نشان داده است که با افزایش غلظت اولیه رزین تبادل یون، کارایی حذف افزایش می‌یابد. در مطالعه مذکور حداکثر مقدار ماده جذب شده ۱۲/۳۵ میلی‌گرم بر گرم بوده که این مقدار در مقایسه با حداکثر مقدار ماده جذب شده در سیستم مورد مطالعه خیلی کمتر است [۲۶].

۶- نتیجه‌گیری

حذف کروم شش ظرفیتی با کاهش pH به‌علت گونه غالب یون $HCrO_4^-$ در pH اسیدی (pH برابر ۳) افزایش یافت. حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش یافت. به‌علت افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی بیش از خروجی فاضلاب صنایع، با توجه به ضرایب همبستگی R^2 ، داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دو و داده‌های تعادلی از ایزوترم لانگمیر بهتر پیروی می‌کنند. حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه جاذب و زمان تماس به‌علت افزایش محللهای جذب بیشتر روی سطح جاذب افزایش یافت. در مجموع نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها مشخص ساخت که می‌توان از فرایند جذب بر روی رزین آنیونی به‌عنوان یک روش مؤثر و سریع در جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی استفاده نمود.

۷- قدردانی

از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان به‌خاطر حمایت مالی از این تحقیق و فراهم نمودن امکانات لازم کمال تشکر را داشته و از خانم مهندس فاطمه ناظمی به‌خاطر همکاری در انجام تحقیق تشکر و قدردانی به‌عمل می‌آید.

⁴ Cavaco et al.

¹ Rengarij et al.

² Abrowski et al.

³ Petruzelli et al.

۸- مراجع

- 1- Mahvi, A.H., Naghipour, D., Vaezi, F., and Nazmara, S. (2005). "Teawaste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters." *American J. of Applied Sciences*, 2, 272-275.

- 2- Fiol, N., Villaescusa, I., Miralles, N.U., Poch, J., and Serarols, J. (2006). "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste." *Separation and Purification Technology*, 50, 122-140.
- 3- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K., and Jain, N. (2001). "Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae spirogyra species." *Water Research*, 25, 4079-4090.
- 4- Raj, C., and Anirudhan, T.S. (1997). "Chromium (VI) adsorption by sawdust: Kinetics and equilibrium." *Indian J. of Chemical Technology*, 4, 226-228.
- 5- Park, S., and Jung, W.Y. (2001). "Removal of chromium by activated carbon fibers plated with copper metal." *Carbon Science*, 2, 15-21.
- 6- WHO. (1992). *Guidelines for drinking water quality*, 2nd Ed., World Health Organization, USA.
- 7- <<http://www.isiri.org/std/1052.htm>> (Sep. 2009)
- 8- Sun, J.M., Shang, C., and Huang, J.C. (2003). "Co-removal of hexavalent Chromium through copper precipitation in synthetic wastewater." *American J. of Applied Sciences*, 37, 4281- 4287.
- 9- Hafeza, A.I., Manharawy, M.S., and Khedr, M.A. (2002). "RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent A pilot-scale study." *Desalination*, 144, 237-242.
- 10- Ribeiro, A.B., Mateus, E.P., Ottosen, L.M., and Nielsen, G.B. (2000). "Electrodialytic removal of Cu, Cr, and as from chromated copper arsenate-treated timber waste." *Environmental Science Technology*, 34, 784-788.
- 11- Abrowski, D., Hubicki, Z., Podko Scielny, P., and Robens, E. (2004). "Selective of the heavy metal ions from waters and industrial wastewater by ion-exchange method." *Chemosphere*, 56, 91-106.
- 12- Selvi, K., Pattabhi, S., and kadirvelu, K. (2001). "Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon." *Bioresource Technology*, 80, 87- 89.
- 13- Sharma, D.C., and Forster, C.F. (1993). "Removal of hexavalent chromium using shagnum moss peat." *Water Research*, 27, 1201-1208.
- 14- Ranganathan, K. (2000). "Chromium removal by activated carbons prepared from Casurina equisetifolia leaves." *Bioresource Technology*, 73, 99-103.
- 15- Ahmad, R. (2004). "Sawdust: Cost effective scavenger for the removal of chromium(iii) ions from aqueous solutions." *Water, Air, and Soil Pollution*, 163, 169-183.
- 16- Abo-Farhaa, S.A., Abdel-Aala, A. Y., and Garamon, S. E. (2009). "Removal of some heavy metal cations by synthetic resin pyrolite C100." *Hazardous Materials*, 169, 190-194.
- 17- Glesceria, L. A. E., and Eaton, A.D. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., APHA., WEF., USA.
- 18- Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) Ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41." *J. of Water and Wastewater*, 73, 25-33. (In Persian)
- 19- Babarinde, N.A.A., Oyesiku, O.O., Oyebamiji, J., and Abalola, B. (2008). "Isothermal and thermodynamic studies of the biosorption of Zn (II) Ions by calymperes erosum." *J. of Applied Sciences Research*, 4, 716-721.
- 20- Azizian, S. (2004). "Kinetics models of sorption: A theoretical study." *J. of Colloids and Interface Science*, 276, 47-52.
- 21- Yang, X. (2005). "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon." *J. of Colloids and Interface Science*, 287, 25-34.

- 22- Azizian, S., and Bashiri, H. (2008). "Adsorption kinetics at solid/solution interface: Statistical rate theory at initial times of adsorption and close to equilibrium, Langmuir." *The ACS J. of Surface and Colloids*, 24, 11669-11676.
- 23- Gutsanu, V., Drutsa, R., and Rusu, V. (2001). "Sorption of Fe(III) containing ions on strongly basic anion exchangers AV-1 7 and Varion-AD." *Reactive and Functional Polymers*, 46, 203-211.
- 24- Rengaraj, S., Joo, C.K., Kim, Y., and Jongheop, Y. (2003). "Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H." *Hazardous Materials*, 102, 257-275.
- 25- Petruzelli, D., and Passino, R. (1995). "Ion exchange process for chromium and recovery from tannery wastes." *India Engineering Chemical Research*, 34, 2612-2617.
- 26- Cavaco, S., and Fernandes, S. (2007). "Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins." *J. of Hazardous Materials*, 144, 634-638.