

بررسی حذف سرب موجود در شیرابه های اطراف تهران توسط کربن فعال هسته زیتون

مهسا چله ای^{۱*} و رضا مرندی^۲

۱. گروه محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۱۸

چکیده

امروزه نگرانی درباره مشکلات آلودگی آب ها افزایش یافته است. بنابراین یکی از فعالیت های کارخانه ها و راهکارها می بایست حذف آلاینده ها باشد. از فرآیندهای متفاوتی برای حذف آلاینده ها استفاده می شود، اما جذب سطحی یکی از روش های دوست دار محیط زیست و روشی اقتصادی است. در این پژوهش، کربن فعال هسته زیتون به عنوان جاذبی جدید برای حذف فلز سرب مورد استفاده قرار گرفته است. در فرآیند حذف فلز تأثیر پارامترهای pH، غلظت فلز، میزان جاذب و زمان در تماس بودن آنها در فرآیند ناپیوسته وابسته به زمان مورد ارزیابی قرار گرفته است. بر اساس نتایج میزان حذف فلز حدود 109 mg/g بدست آمد. در تحقیق حاضر، مدل های سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت و پارامترهای این مدل ها محاسبه شد. از بررسی تأثیر غلظت این نتیجه به دست می آید که معادله ایزوترم لانگمویر بهترین معادله برای بیان این سیستم با توجه به میزان بالای همبستگی نتایج ($R^2=0/998$) و کمترین میزان خطا می باشد. ضرایب همبستگی مدل مرتبه اول بالاتر از $0/99$ بود.

واژگان کلیدی: فلز سرب، هسته زیتون، کربن فعال، سینتیک، ایزوترم

مقدمه

آب های زیرزمینی یکی از منابع مهم تأمین آب در همه کشورها دنیا محسوب می گردند و استفاده از آنها چه در آبیاری و کشاورزی و چه در مصارف شهری و صنعتی رو به تزاید است. استفاده بیش از حد از منابع طبیعی و تولید فراوان محصولات زائد در جامعه مدرن غالباً آب های زیرزمینی را مورد تهدید قرار داده و سبب آلودگی آن می گردد. بعلت اینکه حرکت آب های زیرزمینی بسیار کند می باشد حذف آلودگی مشکل تر خواهد بود. اگر فضای زیرزمینی آلوده شود مشاهده آن مشکل تر و لذا نگرانی آن نیز بیشتر است. از بین بردن آلودگی یک آبخانه، زمانبر و مشکل بوده و هرگز نمی توان آنرا بطور کامل انجام داد. بر این اساس سال های زیادی طول می کشد تا یک لایه آبدار آلوده، پس از حذف منبع آلودگی به حالت نخستین برگردد و اگر اقدام جدی در این خصوص بعمل نیاید کیفیت آب های زیرزمینی روز به روز بدتر خواهد شد (عمرانی، ۱۳۷۳). فرآیند توسعه کشورها از جمله ایران، مسائل گسترده ای از آلودگی آب را ایجاد کرده است. مواد زائد جامد شهری دفن شده در زمین خود حاوی درصد بالایی آب هستند. چنانچه آب های سطحی نیز به درون آن نفوذ یابد در اثر فعل و انفعالات شیمیایی و بیولوژیکی که در درون لندفیل رخ می دهد نهایتاً شیرابه آلوده ای تولید می گردد که حاوی انواع عناصر سمی می باشد. شیرابه زباله حاوی ترکیبات و آلاینده های گوناگون از جمله فلزات سنگین می باشد، این عناصر یکی از مهم ترین آلاینده های محیط زیست محسوب می شوند. فلزات سنگین به دلیل ماهیت تجزیه ناپذیر خود اهمیت دارند و اغلب از طریق سطح تروفیک انباشته می شوند و اثرات زیستی زیان آور ایجاد می کنند (Wagner & Jula, 1981). یکی از نتایج مهم این پایداری، تغلیظ و یا تجمع این فلزات در مواد غذایی و یا بافت های جاندارانی است که از این مواد غذایی استفاده می کنند. با توجه به عدم بی هوازی بودن آن، سرب تمایل دارد در خون، بافت نرم و استخوان تجمع پیدا می کند و می تواند سبب آسیب مغزی، آسیب کلیه، ناراحتی گوارشی و آسیب به مرکز عصبی مرکزی شود. از این رو، آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده حداکثر حد مجاز به ۰/۰۱۵ میلی گرم در لیتر (۱۵ ppb) اعلام کرده است در حالی که سازمان بهداشت جهانی توصیه می نماید حد مجاز ۱۰ میکروگرم در لیتر سرب در آب آشامیدنی است. نتایج مطالعات متعددی مشخص می نماید که جاذب های کم هزینه اثر قابل توجهی

بر حذف سرب در محلول های آبی دارد (Liu & Zhang, 2010; Homagai, 2009; Wual & Hasan, 2014). نوعی قارچ خوراکی با استفاده از روش سنتز می تواند در حذف پتاسیم (II) از محلول آبی موثر باشد (Ding *et al.*, 2014). در این قارچ گروه OCH 3- را می توان به ساختار لیگنین آن نسبت داد (Garg *et al.*, 2008)، همچنین آنها متوجه شدند که قارچ نیشکر دارای اکسیژن گروه های عملکردی است که با یافته های Garg و همکاران (2008) و Ding و همکاران (2014) که پتانسیل زتا را برای مشخص کردن بار سطحی تعیین کرده اند، سازگار است، آنها دریافتند که نیشکر زباله های قارچ تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد بالاترین مقدار ظرفیت مبادله کاتیون را دارد. در تحقیق دیگری نشان داده شد که آگاس نیشکر (CXSb) می تواند برای حذف یون سرب از فاضلاب به علت ظرفیت جذب بالا و نتایج جنبشی به عنوان یک جاذب انتخابی مورد استفاده قرار گیرد (Lal Homagai, 2010). فرآیندهای تصفیه برای حذف فلز از فاضلاب عبارتند از انعقاد، لخته سازی، ازن زنی، فیلتراسیون غشاء، واکنش فنتون، تبادل یونی و تیمار بیولوژیکی. با این حال، این روش ها دارای یک یا چندین محدودیت مانند راندمان پایین، هزینه بالا، تولید آلودگی ثانویه و نیاز وسیع به دستگاه می باشند. برای غلبه بر این محدودیت ها، شمیمیدان ها روش های موثر، اقتصادی و راحت تری را جستجو می نمایند. اخیراً بر روی فرآیند جذب که یکی از موثرترین روش ها است، مطالعات متعددی صورت گرفته است. علاوه بر این، اثبات شده است که جذب روی کربن فعال (AC) می تواند در شیرابه های ساختمان بسیار موثر باشد. با این حال، استفاده گسترده از آن به دلیل هزینه های بالای کربن های معمولی و تجاری محدود است. بنابراین، در سال های اخیر، تلاش بسیاری شده است تا کربن فعال را با استفاده از پیش سازهای تجدیدپذیر و ارزان که عمدتاً محصولات صنعتی و کشاورزی فرعی (لیگنوسلولوزی) از جمله هسته های هلو، هسته های خرما، پالپ سیب در تولید آب سیب، پوسته برنج، پوسته پسته و الیاف می باشند، تولید کنند. استفاده از این مواد به عنوان پیش ماده تولید کربن فعال می باشند. کربن فعال نه تنها به عنوان جاذب مفید و کم هزینه برای تمیز کردن آلودگی هستند، بلکه باعث کم کردن ضایعات جامد نیز می شود. قالب های ضایعات زیتون از زباله های زراعی و غذایی هستند که عمدتاً در شمال کشور کشت می شود. با توجه به اینکه مطالعات محدودی در

مقدار مشخصی از جاذب کربن فعال به محلول اضافه و تا مدت زمان رسیدن به تعادل هم زده شد. بعد از سانتریفیوژ، محلول صاف و دوباره جذب (سیگنال) محلول باقی مانده خوانده و از روی اختلاف جذب دو محلول درصد حذف محاسبه گردید. پس از بهینه سازی سنتیک و ایزوترم فرایند در مقادیر بهینه بررسی شد

مدل سازی ایزوترم جذب

زمانی که ماند حل شونده روی ذره ی جامد بررسی می شوند، غلظت باقیمانده ی حل شونده ی ترکیب C (مول بر لیتر یا کیلوگرم بر لیتر) می تواند با غلظت این ترکیب که روی ذرات جامد باقی مانده است (مول بر کیلوگرم یا کیلوگرم بر کیلوگرم) مقایسه شود. رابطه ی $Q=f(C)$ ایزوترم جذبی نامیده می شود. در فرآیند جذب سطحی در یک سیستم (جامد- مایع) جزء یا اجزایی از محلول در سطح جامد تجمع و تغلیظ و این فرآیند تا رسیدن به حالت تعادل ادامه می یابد. برای توصیف تعادل از دو پارامتر q_e و C_e استفاده شده است (رابطه ۱).

$$Q=f(C) \quad (1)$$

این معادلات را محاسبه نمود. همچنین باید به این نکته توجه داشت که کدام معادله برای ارزیابی جذب مناسب تر است که از طریق میزان متناسب بودن نتایج آزمایش با معادله مورد نظر به دست می آید. پس از تعیین بهترین ایزوترم جذب و پارامترهای این معادله می توان برای مقادیر دیگر که از طریق تجربی به دست نیامده مورد بررسی قرار گیرد.

ایروینگ لانگمویر در سال ۱۹۱۸ جذب سطحی یک ذره سیال بر روی سطح جامدات را مورد بررسی قرار داد (Werth & Reinhard, 1997) در این معادله فرض می شود سطح جاذب کاملاً یکنواخت است و نقاطی روی سطح جاذب وجود دارند که دارای ظرفیت جذب می باشند. هر کدام از این سایت ها قادر به جذب یک مولکول می باشند، به طوری که هیچ برهمکنشی بین مولکول های جذب شونده وجود ندارد، بنابراین لایه های جذب شده دارای ضخامت یک مولکول خواهند بود. به علاوه فرض می شود که همه سایت های جذب، تمایل

خصوص حذف فلزات سنگین موجود است، هدف اصلی پژوهش حاضر بررسی پتانسیل جذب کربن فعال خاص از ضایعات زیتون برای فلزهای سنگین، بویژه فلز سنگین سرب می باشد.

مواد و روش ها

کربن فعال مورد نیاز در پژوهش حاضر از درخت زیتون گرفته شده است. برای این منظور حدود ۱ کیلوگرم از هسته زیتون تهیه شد و پس از شستشو با آب در هوای طبیعی خشک گردید. سپس هسته ها به مدت زمان ۳ الی ۴ ساعت در ۳۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شدند تا کربن تولید گردد. کربن تولید شده توسط آسیاب کربن ریز و خرد گردید و با مش ۸۰-۱۰۰ و یا ۲۰۰-۱۰۰ جدا شدند. سپس به مدت ۱۲ ساعت در محلول فسفریک اسید غلیظ قرار گرفتند.

برای تنظیم pH از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید استفاده شده است. ابتدا اثر pH به صورت تک عاملی بررسی گردید. پس از آن درصد حذف را بدست آورده و pH که درصد حذف آن بیشتر است به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. سپس اثر پارامترهای مؤثر بر میزان حذف سرب یعنی مقدار جاذب و زمان تماس انجام گردید. در این مرحله

q_e : مقدار جزء گونه جذب شده در واحد جرم جسم جاذب

C_e : غلظت گونه باقیمانده در محلول در تعادل

رابطه تغییرات میزان جذب را با غلظت جزء باقیمانده در محلول در دمای ثابت ایزوترم جذب می نامند. منحنی تغییرات q_e و C_e یا به عبارتی ایزوترم های جذب برای سیستم های مختلف شکل های گوناگونی دارد. با مروری به تاریخچه کارهای انجام گرفته در بین چهار معادله متداول برای بیان ارتباط جذب گونه ها بر جاذب های مختلف، برای هر سیستم مشخص با انجام آزمایشات باید بررسی نمود که کدام یک از این معادلات به عنوان ایزوترم مناسب جذب برای تفسیر نتایج تجربی قابل استفاده می باشد. در این روابط و معادلات به دلیل ثابت بودن دمای سیستم در تمام مدت انجام آزمایش آن ها را ایزوترم های جذب می نامند که با استفاده از آن ها در هر لحظه میزان جزء جذب شده تعیین می گردد (Cornelissen, 1997). پس از رسم نمودارهای مرتبط با هر یک از این ایزوترم ها که متغیرهای مختلف از معادلات این ایزوترم ها را به هم ارتباط می دهد می توان مقادیر ثابت برای هر یک از

تعریف می شود:

یکسانی برای مولکول های ماده جذب شونده دارند و حضور مولکول های جذب شده روی یک سایت بر جذب سطحی مولکول ها در سایت مجاور تاثیری ندارد. این رابطه یک رابطه برگشت پذیر و منطقی بوده که به صورت (رابطه ۲)

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_a Q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (2)$$

C_e : غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل (میلی گرم بر لیتر)

q_e : ظرفیت جذب تعادلی (میلی گرم بر گرم)

Q_m : ماکزیمم ظرفیت جذب تک لایه (میلی گرم بر گرم)

K_a : ثابت تعادلی جذب که به انرژی جذب مربوط می شود (میلی گرم بر لیتر)

یک باشد جذب به صورت خطی و اگر کوچکتر از یک باشد، جذب شیمیایی و اگر بزرگتر از یک باشد فرایند جذب به صورت فیزیکی و مطلوب رخ می دهد. C_e غلظت تعادلی بر حسب (mgL^{-1}) و K_F ثابت فرندلیچ (L/g) ، بیان کننده ضریب توزیع (جذب) می باشد و نشان دهنده مقدار گونه جذب شده در غلظت تعادلی واحد بر روی جذب است.

ایزوترم فرندلیچ (Freundlich Isotherm) که در اصل دارای ماهیت تجربی است، جذب بر روی سطوح ناهمگن را در نظر می گیرد و در آن فرض می شود که سایت هایی که پیوند قوی تر می دهند ابتدا پر می شوند و قدرت پیوند با افزایش درجه اشغال سایت ها کاهش می یابد. در آن q_e ظرفیت جذب نهایی جاذب (mg/g) ، $1/n_F$ فاکتور شدت فرندلیچ و n_F میزان انحراف از جذب خطی است. اگر این پارامتر برابر

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (3)$$

برخلاف مدل لانگمویر، مدل فروندلیچ در فشار بالا به ظرفیت جذب ثابت نمی رسد که این مغایر با خصوصیات کلی جذب سطحی است و از ایرادهای معادله فرندلیچ به شمار می رود.

گرمای جذب و برهمکنش بین مواد جذب شده با یکدیگر در یک فرایند جذب توسط تمکین (Tempkin Isotherm) مطالعه شده است و معادله آن به صورت رابطه (۴) می باشد:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (4)$$

A_T : ثابت پیوندی در حالت تعادل.

B_T : پارامتری است که به گرمای جذب مربوط می شود.

T : دما بر حسب کلوین.

R : ثابت عمومی گازها $(۸/۳۱۴)$ ژول بر مول درجه کلوین).

b_T : ثابتی است که به گرمای جذب مربوط می شود.

سینتیک جذب

با استفاده از اندازه گیری های سینتیکی می توان ثابت های سرعت و تعادل را تعیین کرد. پیش بینی سرعت انجام فرایند جذب و باز جذب یکی از مهم ترین عوامل مؤثر در طراحی راکتور ها و انتخاب جاذب مناسب می باشد، چرا که با دانستن سینتیک فرایند، می توان ضمن در نظر گرفتن ابعاد راکتور، زمان لازم برای قرار گرفتن جذب شونده بر روی سطح جاذب را کنترل نمود. به منظور بررسی و کنترل مکانیسم معادله سرعت شبه مرتبه اول به شکل رابطه (۵) می باشد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (5)$$

در رابطه (۵) q_e و q_t به ترتیب مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل می باشند و k_1 ثابت سرعت جذب سطحی شبه مرتبه اول است. با رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t می توان k_1 و q_e را به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا نمودار به دست آورد. اگر مقدار $(q_e \text{ cal})$ حاصل از عرض از مبدا به مقدار تجربی $(q_e \text{ exp})$ نزدیک نباشد، مکانیسم جذب شبه مرتبه اول نیست.

فرایند جذب، معادله های سرعت متنوعی مانند شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره ای و معادله ایلویچ برای آنالیز داده های تجربی، استفاده می شود.

یکی از ساده ترین و قدیمی ترین مدل های سنتیکی جذب سطحی، مدل شبه مرتبه اول است که توسط لاگرگرن در سال ۱۸۹۸ بیان شده است. این معادله به صورت وسیعی در فرایند جذب سطحی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مدل دیگری که برای آنالیز سینتیک جذب وجود دارد، معادله سرعت شبه مرتبه دوم (Pseudo second order kinetics) است که در سال ۱۹۸۴ توسط بلانچارد برای سیستم های تبادل یون ارائه شد. سپس هو و مک کی آن را برای سیستم های جذب سطحی به کار بردند. معادله دیفرانسیلی این مدل به فرم زیر بیان می شود:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (6)$$

که در آن k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم است. مقادیر ثابت های q_e و k_2 را می توان از رسم نمودار t/q بر حسب

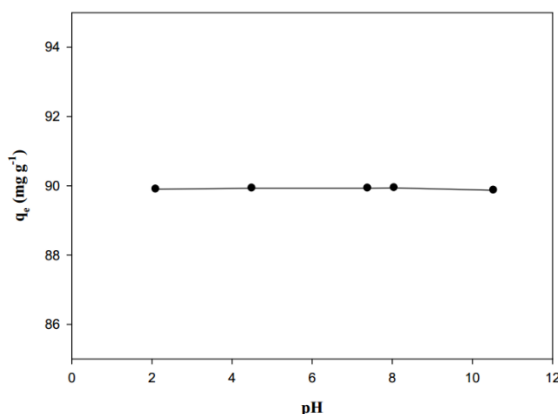
t و از طریق شیب و عرض از مبدا به دست آورد.

نتایج

تاثیر pH روی جذب فلز

در این مورد، pH محلول فلزی در محدوده ۲ تا ۱۱ متغیر بود. در مورد تاثیر pH بر میزان جذب فلز، نتایج آزمایش ها شکل (۱) نشان داد که تغییر معنی داری در مقدار محلول جذب شده در محدوده pH مورد مطالعه وجود ندارد. بر اساس یافته های تحقیقات متعدد در مورد جذب فلز ساختارهای شیمیایی مختلف، تاثیر pH بر جذب کربن فعال می تواند بالا، متوسط یا کم باشد. مقدار جذب تحت تاثیر تغییر pH محلول قرار می گیرد، زیرا این پارامتر بر میزان یونیزاسیون فلز و خواص سطحی جاذب تاثیر می گذارد.

مقادیر pH پایین باعث کاهش تعداد نواحی با بار منفی در کربن فعال می شود و این امر نیز به نوبه خود باعث افزایش تعداد نواحی با بار مثبت می گردد و در نتیجه جذب فلز های آنیونی را افزایش می دهد. با افزایش مقدار pH، غلظت یون هیدروکسیل افزایش و در سطح کربن تعداد نواحی با بار منفی افزایش می یابد، بطوری که میزان جذب کاتیونی نیز افزایش می یابد. توصیف قابل اعتماد این رفتار ممکن است وجود گروه های عملکردی با بار مثبت و منفی در مولکول های فلز باشد. با توجه به تاثیر ناچیز منشاء pH، ما برآورد کردیم که این یافته در عملکرد فرایند جذب بسیار معنی دار است، زیرا تنظیم pH محلول قبل از تیمار ضروری نیست.

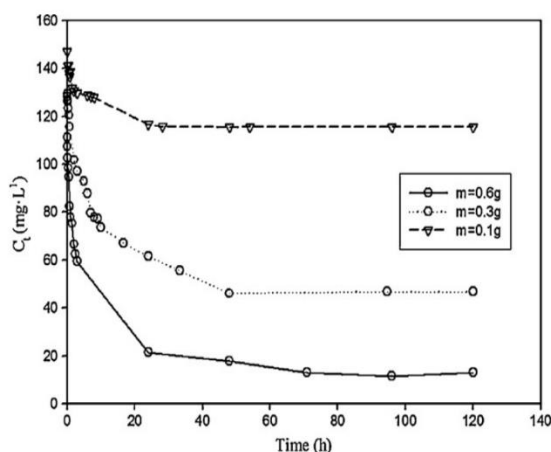


شکل ۱- تاثیر pH بر جذب فلز سنگین سرب (T=25 °C)

رسیدن به تعادل جذب فلز سنگین سرب در کربن فعال حدود ۵۰ ساعت است. بنابراین، زمان تماس ۳ روز در آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت که برای رسیدن به حالت تعادل کافی است.

تاثیر زمان تماس بر جذب فلز

شکل شماره (۲) غلظت های فلز باقی ماند در برابر زمان تماس را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشخص است تنها منحنی های مربوط به ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۶ گرم جاذب ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که زمان تماس مورد نیاز برای



شکل ۲- تاثیر زمان تماس بر جذب سرب (T=25 °C)

ایزوترم جذب

جدول (۱) پارامترهای مربوط به ایزوترم های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین را در ۲۵ درجه سانتی و مقایسه مقادیر R^2 برای سه مدل نشان می دهد.

در ابتدا، فلز توسط سطح بیرونی کربن فعال جذب می شود. سرعت جذب سریع است. هنگامی سطح جذب بیرونی اشباع می شود، فلز وارد منافذ جاذب شده و از طریق سطح ذرات داخلی جذب می شود. این پدیده به زمان تماس نسبتاً طولانی نیاز دارد.

جدول ۱- پارامترهای مدل ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین و ضرایب همبستگی برای جذب فلز سنگین سرب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

پارامتر	ایزوترم
$q_{max}=108.7 \text{ mg.g}^{-1}$ $R_L = 0.031$ $R^2 = 0.998$	لانگمیر
$K_F=48.6 \text{ mg.g}^{-1} (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ $n = 5.847$ $R^2 = 0.854$	فروندلیچ
$A=15.8 \text{ L.mg}^{-1}$ $B = 0.031 \text{ J.mol}^{-1}$ $R^2 = 0.854$	تمکین

بدست آمده مقایسه شده است. با توجه به این دو ملاحظات، می توان نتیجه گرفت که مکانیسم شبه مرتبه اول غالب است.

سینتیک جذب

مقادیر q_e ، K_1 ، K_2 و ضریب رگرسیون خطی R^2 در جدول (۲) ارائه شده است. استفاده از مدل سینتیک در مورد ضریب همبستگی R^2 و توافق بین مقادیر q_e محاسبه شده و

جدول ۲- پارامترهای مدل سینتیک مرتبه اول و دوم

مدل سینتیک مرتبه دوم			مدل سینتیک مرتبه اول				
R^2	q_e, cal (mg.g^{-1})	$K_2 * 10^5$ ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	q_e, cal (mg.g^{-1})	K_1 (min^{-1})	q_e, exp (mg.g^{-1})	مقدار جاذب (g)
۰/۹۶۱	۷۱/۲	۸	۰/۹۹۷	۱۰۶/۴	۰/۰۰۱۹	۱۱۳/۶	۰/۱
۰/۸۶۹	۶۰/۸	۶	۰/۹۹۵	۱۰۵/۲	۰/۰۰۱۹	۱۰۳/۲	۰/۳
۰/۹۶۸	۴۱/۵	۲	۰/۹۹۸	۸۰/۰	۰/۰۰۱۹	۸۰/۲	۰/۵
۰/۹۴۲	۳۹/۶	۲۵/۵	۰/۹۹۱	۶۸/۹	۰/۰۰۱۴	۶۸/۵	۰/۶

ماده جذب شده با ریشه مربع زمان تماس $t^{1/2}$ نسبت به t است:

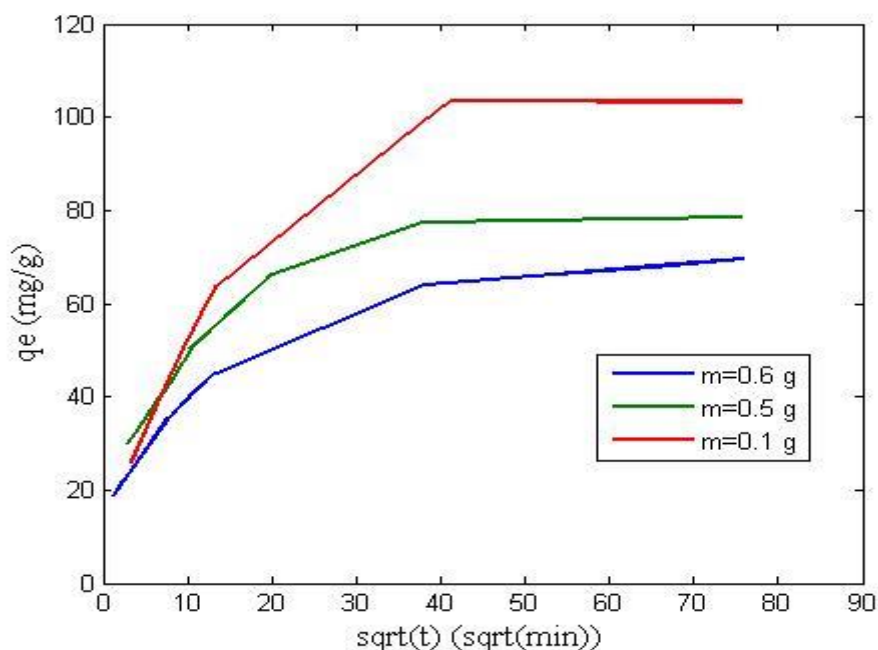
$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (7)$$

ویژگی کلی سه مرحله را نشان می دهد: بخش اول منحنی، به دنبال آن یک بخش خطی متوسط و نقطه اوج. بخش اول به علت جذب سریع یا جذب سطح خارجی است (انتقال توده خارجی) بخش طی میانی به علت نفوذ درون ذره و نقطه اوج مرحله تعادل است که در آن نفوذ درون ذره به آرامی شروع می شود که به علت غلظت بسیار کم سلوت در محلول است.

مدل نفوذ درون ذره ای بر اساس نظریه پیشنهاد شده توسط وبر و ماریس (۱۹۶۳) برای شناسایی مکانیسم انتشار مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به این نظریه، مقدار q_t جذب

که در آن C جدا کننده و K_{id} ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$) ثابت میزان نفوذ درون ذره است. اگر نفوذ درون ذره رخ دهد، پس q_t در مقابل $t^{1/2}$ بصورت خطی خواهد بود و اگر نمودار از مبدا عبور کند، مرحله محدود کننده تنها به دلیل نفوذ درون ذره است. در غیر اینصورت، برخی از مکانیسم های دیگر با نفوذ درون ذره درگیر خواهند بود. در اکثر موارد، این طرح

منحنی مقدار فلز سنگین سرب جذب شده در مقابل ریشه مربع زمان در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳- منحنی جذب فلز سنگین سرب در برابر ریشه مربع زمان تماس

تأثیر دما

آزمایش های جذب در زمان های تماس مختلف در سه دمای مختلف شامل ۱۵، ۲۵ و ۳۷ درجه سانتی گراد انجام گرفت. در هر دما مقدار C_e و q_e مربوط به حالت تعادل تعیین شد. نتایج مربوط به وابستگی زمان qt در شکل (۳) نشان داده شده است. مشخص شد که جذب فلز با افزایش دما از ۱۵ تا ۳۷ درجه سانتی گراد افزایش می یابد که نشان دهنده فرآیند اندوترمیک جذب است.

ثابت تعادل K_D فرآیند جذب، می تواند برای ارزیابی پارامترهای ترمودینامیک ناشی از وابستگی به دما استفاده شود. تغییرات در انرژی آزاد استاندارد (ΔG^0)، آنتالپی (ΔH^0) و آنتروپی (ΔS^0) فرآیند جذب با استفاده از معادله ۸ تا ۱۰ تعیین شد:

$$k_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_D) \quad (9)$$

$$\ln(k_D) = \frac{\Delta G^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

نقطه قطع منحنی محاسبه می شود. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در جدول (۳) ذکر شده است.

می توان مشاهده کرد که منحنی در کل زمان خطی نیست و نمودارهای این شکل نشان دهنده ماهیت دوگانه با بخش خطی اولیه و به دنبال آن نقطه اوج است. واقعیت این است که بخش اول منحنی (مرحله اول) بسیار سریع بوده و مرحله نفوذ درون ذره (مرحله دوم) به سرعت حاصل شده و به مدت ۵۰ ساعت ادامه می یابد. در نهایت، تعادل جذب (مرحله ۳) پس از ۵ ساعت شروع می شود. مولکول های فلز به آرامی از طریق نفوذ درون ذره منتقل شده و در نهایت در منافذ باقی می ماند. بخش خطی منحنی و مرحله دوم جذب فلز سنگین سرب از معادله وبر-موریس پیروی نمی کند. در نتیجه، مکانیسم جذب این فلز یک فرآیند پیچیده بوده و انتشار دیواره داخلی تنها تا مرحله کنترل نمی باشد.

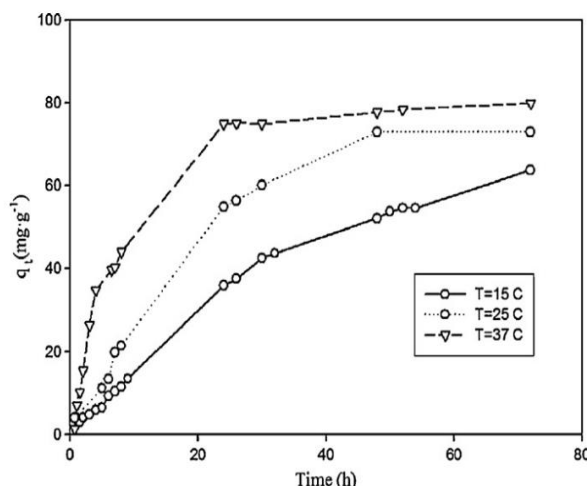
منحنی و انت هوف $\ln K_D$ به عنوان تابعی از $1/T$ خط مستقیم است. پارامترهای ΔH^0 و ΔS^0 به ترتیب از شیب و

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب فلز سنگین سرب روی کربن فعال تهیه شده از قالب های ضایعات زیتون در دماهای مختلف

ΔS^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔG^0 (KJ.mol ⁻¹)		
		288 K	298 K	310 K
۱۶۹/۷	۴۹/۰	۰/۱۴ -	۱/۵۶ -	۳/۶۰ -

مرتبه اول و شبه مرتبه دوم لاگرتن مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مربوط به هر مدل در جدول (۴) ارائه شده است.

با در نظر گرفت پروفیل زمان جذب فلز موجود در شکل (۴)، تاثیر دما روی سینتیک جذب توسط مدل های شبه



شکل ۴- تغییر جذب فلز با زمان تماس در دماهای مختلف (۱۵، ۲۵ و ۳۷ درجه سانتی گراد)

جدول ۴- پارامترهای مدل سینتیک مرتبه اول و دوم در دماهای مختلف

مدل سینتیک مرتبه دوم			مدل سینتیک مرتبه اول			دما (°C)
R ²	q _{e,cal} (mg.g ⁻¹)	K ₂ *10 ⁵ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	q _{e,cal} (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	
۰/۷۷۱	۱۵۱/۵	۱/۲	۰/۹۹۸	۶۷/۵	۰/۰۰۰۶	۱۵
۰/۸۶۱	۱۱۳/۶	۴/۵	۰/۹۹۴	۸۰/۶	۰/۰۰۱۰	۲۵
۰/۸۵۲	۱۰۱/۰	۱۲/۰	۰/۹۵۶	۶۶/۴	۰/۰۰۱۳	۳۷

برای حذف فلز سنگین سرب مناسب است. نتایج اصلی که از این بررسی حاصل شده در زیر آورده شده است: مدل لانگمیر بهترین همبستگی بین داده ها را فراهم نمود. ظرفیت جذب کربن فعال ۱۰۸/۷ میلی گرم در گرم تعیین شد که در مقایسه با سایر جاذب های تهیه شده از ضایعات کشاورزی مناسب تر بود و همچنین نسبت به کربن فعال تجاری CAL (۵۶/۸ میلی گرم در گرم) نیز بهتر بود. سیستم جذب مدل سینتیک مرتبه اول را مطابق معادله لاگرتن ارائه داد. علاوه بر این، افزایش دما باعث افزایش سینتیک جذب فلز شد.

مکانیسم جذب این فلز یک فرآیند پیچیده بود و جذب درون ذره تنها مرحله کنترل نیست. پارامترهای ترمودینامیکی

همانطور که قبلا مشاهده شد، نتایج مدل مرتبه اول برای سه دما در نظر گرفته شد. ضرایب همبستگی مدل مرتبه اول برای ۱۵ درجه سانتی گراد و ۲۵ درجه سانتی گراد بالاتر از ۰/۹۹ بود به جزء دمای ۳۷ درجه سانتی گراد که برابر ۰/۹۵۴ بود. داده های ارائه شده در جدول (۵) نشان می دهد که ثابت K₁ شبه مرتبه اول با افزایش دما افزایش می یابد که بیانگر افزایش سینتیک جذب با افزایش دما است. این افزایش نشان دهنده ویژگی اندوترمیک فرآیند جذب است.

بحث و نتیجه گیری

بر اساس نتایج بدست آمده در چارچوب این مطالعه، به نظر می رسد که کربن فعال تهیه شده از قالب ضایعات زیتون

جامد/محلول در طول جذب فلز در کربن فعال است. چنین مقدار مثبت می تواند به شرح زیر توضیح داده شود: در جذب فلز، گونه های جاذب، مولکول های حلال جذب شده جایگزینی برای جذب آنروبی بیشتر توسط جاذب می باشد که باعث حالت تصادفی در سیستم می شود. پارامتر ΔH_0 ، $49/02$ کیلوژول در مول بود. مقدار مثبت ΔH_0 نشان دهنده ماهیت اندوترمیک فرآیند جذب است. کاهش مقدار ΔG_0 نشان دهنده امکان جذب با افزایش دما است. نتایج مشابه توسط لی و همکاران (۲۰۰۹) برای جذب ۲-نیتروآئینین روی کربن فعال تهیه شده از فیبر ساقه پنبه گزارش شده است. مقایسه مقادیر برخی از ظرفیت های جاذب، نسبت به فلز سنگین سرب، در جدول ۵-۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، ظرفیت کربن مورد استفاده در این مطالعه (۱۰۸/۷ میلی-گرم در گرم) مطلوب بوده و نسبت به سایر جاذب های تهیه شده از ضایعات کشاورزی بهتر است.

محاسبه شده طبیعت خودبخودی و اندوترمیک فرآیند جذب را نشان داد. مقدار انرژی فعال سازی پایین فرآیند جذب توسط کربن فعال را نشان داد که ممکن است شامل جذب فیزیکی نیز باشد. زمانی که ظرفیت جذب کربن فعال نسبت به فلز محلول صنعتی (۱۳۳/۹ میلی گرم در گرم) با فلز منفرد (۱۰۸/۷ میلی گرم در گرم) مقایسه گردید، مشخص شد که ترکیبات اضافه شده تاثیری روی حداکثر جذب فلز هدف توسط جاذب ندارند.

واقعیت این است که ایزوترم لانگمیر برای داده های آزمایشی مناسب است که به علت توزیع همگن نواحی فعال در سطح کربن فعال می باشد. مشاهدات مشابه در جذب فلزات سنگین روی خاک اره صنوبر نیز گزارش شده است، ظرفیت جذب (q_{max}) تعیین شده از مدل لانگمیر ۱۰۸/۷ میلی گرم در گرم بود. مقدار R_L در مطالعه حاضر ۰/۰۳۱ بود که نشان دهنده جذب مطلوب فلز سنگین سرب است مقدار مثبت ΔS_0 به معنای افزایش تصادفی در اتصال

جدول ۵- مقایسه ظرفیت جذب کربن های فعال تهیه شده از قالب های ضایعات زیتون و سایر جاذب ها

منبع	ظرفیت جذب $q_{max}(mg \cdot g^{-1})$	جاذب
مطالعه حاضر	۱۰۸/۷	ضایعات زیتون
شاه محمدی، ۱۳۸۸	۹۱	خاک اره صنوبر
Wong <i>et al.</i> , 2003	۶۶	پوسته شلتوک
Karnitz, 2007	۳۱۳	چغندر قند
Lal Homagai, 2010	۴۲۲/۲۸	زانتیک قند و شکر
Zhao, 2009	۱۲۰/۶۸	کود مایع

Monserr & Adam (۲۰۰۹) در مورد جذب تارتراژین روی کربن فعال مطابقت دارد.

با مقایسه یافته های تحقیق حاضر با نتایج پژوهش های دیگر در سال های اخیر (جدول ۵) می توان به این نتیجه رسید که هسته زیتون میزان جذب تقریباً مناسبی دارد و با وجود اینکه قدرت جذب کمتری نسبت به برخی جاذب ها نشان می دهد اما از نکته های مثبت آن می توان به ارزان بودن مواد اولیه تهیه جاذب و زیست دوست بودن این جاذب اشاره نمود که می تواند مورد توجه قرار گیرد. همچنین با توجه به اینکه زیتون در شمال ایران به طور وسیع کشت می شود می توان این جاذب را با قیمتی مناسب تهیه نموده و حتی صادر کرد.

Chen و همکاران (۲۰۰۱) برای جذب ایزوترم های فلز بر سطح جاذب از زمان تماس ۵ روز استفاده کردند. لازم به ذکر است که نتایج مبتنی بر زمان که در بالا توضیح داده شد با نظریه عمومی فرآیند جذب فلز موافقت دارد: ابتدا مولکول های فلز روی لایه مرزی تاثیر می گذارند و سپس از لایه مرزی روی سطح جاذب پخش می شوند و در نهایت به ساختار متخلخل جاذب نفوذ می کنند. بر این اساس، غلظت باقی مانده فلز سنگین سرب با گذشت زمان کاهش می یابد و در برخی از زمان ها به مقدار ثابت می رسد که و فراتر از آن فلز از محلول حذف نمی شود. در این نقطه، مقدار فلز جذب نشده توسط کربن فعال با مقدار فلز جذب شده روی کربن در حالت تعادل پویا می باشد. نتایج بدست آمده با نتایج

منابع

- عسگری، ز. ۱۳۹۲. ارزیابی مدل های سینیتیک جذب (مدل لاگرون و هو و همکاران) در محیط آبی. اولین کنفرانس حفاظت از محیط زیست و توسعه پایدار. همدان.
- bagasse. *Bioresource Technology*, 101:2067-9.
- Liu, Z. & Zhang, F. S. 2009. Removal of lead from water using biochar's prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 167:933-9.
- Wual, M.R. & Hasan, M.M. 2014. A novel fine-tuning mesoporous adsorbent for simultaneous lead (II) detection and removal from wastewater. *Sensors & Actuators, B: Chemical*, 202:395-403.
- Wagner. N. J. & Jula, R. J. 1981. Activated Carbon Adsorption. Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment. Jerry R. Perrich (Ed.). CRC Press. Boca Raton. Florida.
- Werth, C.J. & Reinhard, M. 1997. Effects of temperature on trichloroethylene desorption on silica gel and natural sediments. 2. Kinetics. *Environmental Science and Technology*, 31: 697-703
- Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S. & Haron, M.J. 2003. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solution. *Chemosphere*, 50(1):23-8.
- شاه محمدی، ش. ۱۳۸۸. مطالعه حذف فلز مس در محلول آبی توسط جاذب خاک اره صنوبر، *مجله آب و فاضلاب*، ۲: ۱۳۳-۱۲۷.
- Chen H. and Zhao J. 2009. Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgit. *Adsorption*, 15:381-389
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Parsons, J.R. & Govers, H.A.J. 1997. The temperature dependence of slow adsorption kinetic of organic compounds in sediments. *Environmental Science and Technology*, 31: 454-40.
- Ding, W., Dong, X., Mandu, I., Gao, B. & Ma, L.Q. Pyrolytic temperatures impact lead Sorption mechanisms by bagasse biochip's. *Chemosphere*, 2014: 105:68-74.
- Garg, U., Kaur, M.P., Jawa, G.K., Sud, D. & Garg, V.K. 2008. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 154:1149-57.
- Karnitz, Jr. O., L.V.A. Gurgel, J.C.P. de Melo, V.R. Botaro, T.M.S. Melo, R.P. de Freitas Gil and L.F. Gil, 2007. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 98(6):1291-7.
- Lal Homagai, P., Ghimire, K. N. & Inoue, K. 2010. Adsorption behavior of heavy metals on to chemically modified sugarcane

Investigation of Lead Removal Process from Leachates around Tehran

Chelehei^{1*}, M. & Marandi², R.

1- Environmental Dept., Islamic Azad University North Tehran Branch

2- Chemical Engineering Dept., Islamic Azad University, North Tehran Branch

ABSTRACT

Nowadays, increasing public concern have challenged the environmental problem associated with wastewater. Indeed, the removal of contaminates from wastewater is still far away from a satisfactory solution. Different processes are used for the treatment of wastewater. However, adsorption on activated carbon can be an environmentally friendly and economically sound process. In this study, olive-waste activated carbon as was employed as a novel adsorbent for efficient removal of lead (heavy metals). In the removal process the variables; pH, concentration of lead, amount of adsorbent and contact time, were studied on their influence on removal of lead, using one at a time approach, in a batch procedure on removal of lead which used 109 mg/g. Following the investigation of concentration effect, fitting the experimental equilibrium data to numerous conventional isotherm models showed that the Langmuir model with high correlation coefficient and low error analysis ($R^2=0.998$) is more usable to explain the experimental data. The kinetic models were studied and parameters of this model was calculated. First order kinetics was predicted for adsorption with 0.99 error tolerance.

Keywords: lead, Olive-waste, Activated Carbon, Kinetic, Isotherm

*Corresponding author: mahsachelehei@gmail.com