

حذف فلزات سرب و کروم (VI) از آب در سیستم ناپیوسته با استفاده از گاما آلومینای فعال

جواد سرفراز، قاسم ذوالفقاری و صفورا سرنوبه

دوره ۷، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰، صفحات ۶۹۷-۷۰۷

Vol. 7(4), Winter 2021, 697-707

DOI: 10.22034/JEWE.2021.275812.1528

**Removal of Lead and Chromium (VI) Metals from
Water in Batch System Using Activated Gamma
Alumina**

Sarfaraz, J., Zolfaghari, G. and Sarnobeh, S.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله:

سرفراز، ج، ذوالفقاری، ق. و سرنوبه، ص. (۱۴۰۰). حذف فلزات سرب و کروم (VI) از آب در سیستم ناپیوسته با استفاده از گاما آلومینای فعال. محیط-زیست و مهندسی آب، دوره ۷، شماره ۴، صفحات: ۶۹۷-۷۰۷.

Citing this paper: Sarfaraz, J., Zolfaghari, G. and Sarnobeh, S. (2021). Removal of lead and chromium (VI) metals from water in batch system using activated gamma alumina. Environ. Water Eng., 7(4), 697-707. DOI: 10.22034/JEWE.2021.275812.1528

مقاله پژوهشی

حذف فلزات سرب و کروم (VI) از آب در سیستم ناپیوسته با استفاده از گاما آلومینای فعال

جواد سرفراز^۱، قاسم ذوالفقاری^{۲*} و صفورا سرنوبه^۱^۱دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده جغرافیا و علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران^۲دانشیار، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده جغرافیا و علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

* نویسنده مسئول: g.zolfaghari@hsu.ac.ir

تاریخ دریافت: [۱۳۹۹/۱۲/۱۱]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۲/۱۸]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۳/۱۹]

چکیده

افزایش آلودگی آب به دلیل تخلیه نامناسب پساب‌های شهری و صنعتی به منابع آبی که حاوی فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها هستند، به یک مشکل محیط‌زیستی مهم تبدیل شده است. از این رو هدف از این پژوهش، بررسی کارایی گاما آلومینای فعال (AGA) در حذف سرب (II) و کروم (VI) از آب بود که برای سنتز آن، از آلومینیوم هیدرات استفاده شد. اثر متغیرهایی مانند pH، زمان تماس، مقدار جاذب، و غلظت اولیه آلاینده‌ها، که مؤثر در حذف سرب و کروم شش ظرفیتی می‌باشند، بررسی شد. حداکثر راندمان حذف سرب و کروم شش ظرفیتی توسط AGA در شرایط مقدار جاذب ۱ g/l، pH معادل ۸ برای سرب و معادل ۳ برای کروم شش ظرفیتی، غلظت اولیه سرب و کروم شش ظرفیتی ۲۰ mg/l و زمان تماس ۶۰ min به دست آمد. همچنین بررسی ایزوترم جذب و مدل سینتیکی نشان داد که داده‌های فرآیند حذف با مدل لانگمویر ($R^2 = 0/980$) سرب و $R^2 = 0/986$ کروم) و سینتیک شبه مرتبه دوم ($R^2 = 0/991$ سرب و $R^2 = 0/953$ کروم)، همبستگی دارند. بیشترین ظرفیت جذب برای سرب و کروم شش ظرفیتی به ترتیب معادل ۲۷/۷۸ و ۳۰/۷۷ mg/g به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده در پژوهش حاضر، جاذب گاما آلومینای فعال از قابلیت بالایی برای حذف سرب و کروم شش ظرفیتی برخوردار است و می‌توان آن را به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای تصفیه پساب‌های آلوده به سرب و کروم پیشنهاد کرد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب؛ آلومینیوم هیدرات؛ سرب (II)؛ کروم (VI)؛ گاما آلومینای فعال

۱- مقدمه

Hashemzadeh et al. (2019). روی حذف سرب از محیط‌های آبی با استفاده از سنتز نانو ذرات اکسید آهن هماتیت، انجام دادند دریافتند که با افزایش pH، راندمان حذف سرب افزایش می‌یابد که pH برابر ۷ به‌عنوان pH بهینه تعیین شد. براین اساس بالاترین راندمان حذف سرب در شرایط بهینه جذب، ۹۹/۴۴ درصد گزارش شده و مساحت نسبتاً بالای نانوذرات هماتیت سنتز شده که برابر با m^3/g ۳۱/۲۹ است، این جاذب را از توانایی بالایی برای حذف کاتیون‌های فلزی سرب از بستر محلول‌های آبی، برخوردار کرده است. در این پژوهش ایزوترم مناسب برای توصیف روند جذب، ایزوترم لانگمویر معرفی شد.

پژوهشی توسط Melvin et al. (2019) تحت عنوان حذف فلز کروم شش ظرفیتی از محلول آبی با استفاده از نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن انجام گرفت. جاذب مورد استفاده در این پژوهش از طریق تابش مافوق صوت تهیه شد. نتایج نشان داد که واکنش با گذشت ۷ hr و در pH برابر با ۲، به حداکثر میزان جذب $(104/16 \text{ mg/g})$ برای فلز کروم می‌رسد. در نتیجه جاذب نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن، به‌عنوان جاذبی مؤثر برای حذف کروم معرفی شد. تحقیقی توسط Ali Alghamdi et al. (2019) روی حذف سرب (II) از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال بر پایه پلی پیرول (Polypyrrole) انجام شد و تأثیر پارامترهای مختلفی از جمله غلظت اولیه یون سرب، pH، زمان تماس و مقدار جاذب برای شناسایی شرایط بهینه جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که داده‌های فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر و مدل شبه مرتبه دوم، پیروی می‌کنند. همچنین حداکثر میزان جذب در $pH = 5/5$ که معادل با 50 mg/g است، به دست آمد. پژوهش حاضر با استفاده از گاما آلومینای فعال (AGA) به‌منظور حذف آلاینده‌های سرب و کروم شش ظرفیتی از آب در سیستم ناپیوسته، انجام شد. همچنین پارامترهایی مانند pH، غلظت اولیه جاذب، غلظت آلاینده، و اثر زمان تماس در سیستم ناپیوسته که دخیل در فرآیند حذف می‌باشند بررسی شد.

آلودگی منابع آبی توسط فلزات سنگین، یکی از مهم‌ترین معضلاتی است که امروزه جوامع انسانی با آن مواجه شده است. زیرا مکانیسم اثر سمیت فلزات سنگین که ناشی از تمایل شدید کاتیون‌های این فلزات به گوگرد بوده به‌گونه‌ای است که در غلظت‌های بسیار کم نیز در بدن موجودات زنده تجمع یافته و سبب مختل شدن فعالیت آنزیم‌های حیاتی می‌شود (Sarioglu 2005). بنابراین حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی، موضوع مهمی در بهداشت عمومی جامعه محسوب می‌گردد. یون‌های سرب و کروم از جمله فلزات سنگینی هستند که علاوه بر ایجاد آلودگی در محیط‌زیست، سبب بروز بیماری‌های مهلکی در انسان می‌شوند. روش‌های ترسیب شیمیایی (Ewecharoen et al. 2009)، اسمز معکوس (Hafez et al. 2002)، الکترودیالیز، و تبادل یونی (Velizarova et al. 2004) از جمله روش‌های حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی می‌باشند. استفاده از جاذب‌ها به سبب هزینه پایین عملیاتی، آسانی انجام فرآیند، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی، و جلوگیری از تشکیل آلاینده‌های فرعی پرکاربردترین روش برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها، به شمار می‌رود (Banafsheh Afshan et al. 2016).

نتایج پژوهش‌های مختلف نشان داده است که جاذب‌ها در حذف فلزات سنگینی نظیر سرب و کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی، از توانایی مطلوبی برخوردار می‌باشند. برای مثال Dianati Tilaki and Hosseini Motlagh (2016)، مطالعه‌ای در زمینه حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی به‌وسیله کربن فعال اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی بنز آلکونیوم کلراید^۱ در سیستم پیوسته و ناپیوسته، انجام دادند. نتایج نشان دادند که اصلاح کربن فعال با سورفکتانت کاتیونی موجب حذف کامل کروم شش ظرفیتی در غلظت‌های کمتر از 10 mg/l می‌گردد به‌گونه‌ای حداکثر ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی براساس مدل لانگمویر برابر با $8/87 \text{ mg/g}$ ، به دست آمد. در پژوهشی که روی حذف فلز سرب توسط نانوتری کلسیم فسفات سنتز شده از محلول‌های آبی به‌وسیله Ghahremani et al. (2018) انجام گرفت مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه یون مورد ررسی و دما، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. طی پژوهشی که

²Activated Gamma Alumina¹Benzyl-dimethyl-tridecyl-azanium chloride

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز AGA

برای تهیه AGA، هیدرات آلومینیوم تولیدی شرکت آلومینای ایران (جاجرم) تهیه شد. آلومینیوم هیدرات در دمای 700°C به مدت ۲ hr در کوره الکتریکی حرارت داده شد که این کار منجر به از دست رفتن سه مولکول آب موجود در آلومینیوم هیدرات گشته و این امر سبب ایجاد تخلخل و افزایش نقاط فعال جهت جذب شد. محصول به دست آمده AGA بود. مساحت سطح ویژه محصول با روش BET اندازه‌گیری شد.

۲-۲- آماده‌سازی محلول‌های استاندارد یون سرب و

کروم

به منظور تهیه محلول حاوی یون سرب در غلظت‌های مختلف، ابتدا با استفاده از حل کردن ۱/۶ g سرب نیترات ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) در ۱۰۰۰ ml آب مقطر، محلول ۱۰۰۰ mg/l یون سرب تهیه شد. همچنین برای تهیه محلول استاندارد یون کروم، محلول استوک کروم شش ظرفیتی (۱۰۰۰ mg/l) با استفاده از حل کردن دی‌کرومات پنتاسیم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) در آب، بدون یون تهیه شد. سپس محلول‌های استاندارد یون سرب و کروم با استفاده از رقیق کردن ۱۰۰۰ ppm محلول به روش رقیق‌سازی و به کمک رابطه (۱) ساخته شدند. C و V به ترتیب معرف غلظت و حجم نمونه می‌باشند.

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad (1)$$

۲-۳- بهینه‌سازی فرآیند جذب

۲-۳-۱- اثر pH

برای بررسی اثر pH، درون پنج ارلن ۲۵۰ ml، مقدار ۰/۱ g جاذب گاما آلومینا ریخته شد. سپس ۱۰۰ ml محلول فلزی سرب و کروم با غلظت ۱۰ mg/l، به هر یک از ارلن‌ها اضافه شد. سپس pH‌های مختلف ۲ تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایش‌ها در دمای ثابت 25°C انجام شد و هر کدام از محلول‌ها به مدت ۶۰ min و با شدت ۱۸۰ rpm، روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. پس از اتمام فرآیند، محلول‌ها را به وسیله کاغذ صافی، صاف نموده و ۲۵ ml از محلول صاف‌شده برای انجام آنالیز جذب اتمی به داخل ظروف درب بسته، منتقل گردید.

۲-۳-۲- اثر زمان تماس

به منظور بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب یون‌های فلزی کروم و سرب، ۱۰۰ ml از محلول ۱۰ mg/l یون‌های سرب و کروم را داخل ارلن ریخته و پس از افزودن ۰/۱ g جاذب، محلول توسط همزن مغناطیسی با شدت ۱۸۰ rpm مخلوط شد. میزان جذب در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ min، در دمای ثابت 25°C و pH برابر ۸ (سرب) و ۳ (کروم)، مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام فرآیند، محلول را به وسیله کاغذ صافی، صاف نموده و ۲۵ ml از محلول جهت آنالیز جذب اتمی به داخل ظروف درب بسته منتقل شد.

۲-۳-۳- اثر مقدار جاذب

مقادیر وزنی ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، و ۰/۶ g از جاذب در تماس با ۱۰۰ ml از محلول ۱۰ mg/l از یون‌های فلزی در دمای ثابت 25°C ، قرار داده شد. پس از اتمام فرآیند، محلول را به وسیله کاغذ صافی، صاف کرده و ۲۵ ml از محلول صاف‌شده برای انجام آنالیز جذب اتمی به داخل ظرف درب بسته منتقل شد.

۲-۳-۴- اثر غلظت آلاینده

تأثیر غلظت اولیه حذف کروم و سرب توسط جاذب گاما آلومینای فعال در شرایط pH برابر ۸ (برای سرب) و pH برابر ۳ (برای کروم)، در مدت‌زمان ۶۰ min و برای غلظت‌های مختلف ۱۰ تا ۴۰ mg/l، مورد بررسی قرار گرفت. دما 25°C و مقدار جاذب ۰/۱ g/l بوده است.

۲-۴- آنالیزهای مشخصه‌یابی

آنالیز روش پراش پرتو ایکس (XRD) در شرکت آلومینای ایران-جاجرم، با استفاده از دستگاه X-RAY Diffract meter (مدل D5000-Siemens)، ساخت کشور آلمان انجام شد. اندازه‌گیری مساحت سطح از طریق جذب گاز نیتروژن و محاسبه به روش BET انجام می‌شود. حجم کلی حفرات و توزیع اندازه حفرات جاذب سنتز شده، به وسیله جذب فیزیکی نیتروژن در دمای جوش آن (۷۷ K)، در آزمایشگاه شرکت آلومینای ایران-جاجرم و با دستگاه کوانتاکروم (مدل STROHLEIN)، انجام گردید. آنالیز اندازه ذرات در آزمایشگاه شرکت آلومینای ایران-جاجرم، توسط دستگاه Laser Particle seizer Analyst 22 (مدل FRITSCHGMBH)، انجام شد.

¹X-ray diffraction

که، q_e ظرفیت جذب گاما آلومینای فعال در حالت تعادل برحسب mg/g ، q_t مقدار آلاینده جذب شده در زمان t برحسب mg/g و k_1 ثابت سرعت شبه درجه اول برحسب min^{-1} می باشد.

۲-۶-۲- مدل شبه درجه دوم

مدل سینتیکی شبه درجه دوم (رابطه ۵)، بازگوکننده جذب شیمیایی است که در نهایت منجر به مداخله جذب فیزیکی-شیمیایی بین دو فاز جامد و محلول می شود (Srinivasa Rao et al. 2010).

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (5)$$

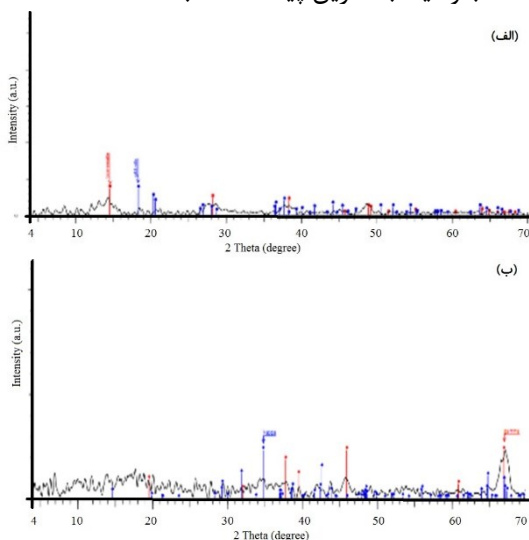
که، k_2 ثابت سرعت جذب درجه دو برحسب $g/mg/min$ است.

۳- یافته ها و بحث

۳-۱- مشخصات جاذب

۳-۱-۱- آنالیز XRD

در شکل (۱) نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه بوهمیت و گاما آلومینا ارائه شده است که با استفاده از این آنالیز میزان بلورهای بودن گاما آلومینای فعال مشخص می شود. همچنین از طریق معادله شرر^۱ اندازه بلورهای نمونه های بوهمیت و AGA به وسیله بلندترین پیک، محاسبه شده است.



شکل ۱- الگوی XRD: الف- بوهمیت و ب) گاما آلومینای فعال
Fig. 1 XRD pattern of: a) boehmite and b) Activated Gamma Alumina

آنالیز ساختاری گاما آلومینای فعال نشان داد که این جاذب به درستی سنتز شده است. همان طور که در شکل (۱) مشاهده می شود در بوهمیت تمامی پیک های پراش نمونه

۲-۵- مدل های همدمای جذب

۲-۵-۱- ایزوترم لانگمویر

در مدل لانگمویر، فرض بر این است که زمانی یک یون فلزی یک مکان جذب را اشغال می کند، دیگر هیچ یونی نمی تواند توسط آن مکان جذب گردد. از این رو این مدل پیشنهاد می کند که فرآیند جذب بر روی مکان های یکنواخت به خصوص بر یک سطح همگن و به صورت تک لایه و بدون برهم کنش یون های جذب شده، صورت گیرد. فرم کلی معادله لانگمویر به صورت رابطه (۲) می باشد (Elouear et al. 2008). در این رابطه C_e غلظت تعادلی برحسب mg/l مقدار جذب فلز برحسب mg/g ، K_1 ثابت جذب برحسب l/mg در دمای معین (مربوط به انرژی جذب) و q_e ظرفیت جذب بیشینه برحسب mg/g است و منحنی خطی C_e/q_e برحسب C_e ، برای محاسبه موارد مذکور به کار می رود.

$$C_e/q_e = 1/q_e k_1 + C_e/q_e \quad (2)$$

۲-۵-۲- ایزوترم فرنلیدج

مدل همدمای فرنلیدج معادله تجربی دیگری است که توصیف کننده جذب چندلایه بر روی سطح ناهمگن جاذب است و با افزایش غلظت فلز ظرفیت جذب نیز افزایش می یابد. در واقع با جذب یون فلزی روی یک مکان جذب، اثرات متقابل بین جاذب و یون فلزی، نیروی محرکه ای برای جذب یون فلزی دیگر روی این سایت خواهد بود. معادله فرنلیدج به صورت رابطه (۳) می باشد (Jain et al. 2004) که در این رابطه q_e مقدار جذب شده برحسب mg/g ، C_e غلظت تعادلی یون های جذب شونده برحسب mg/l و K_f و n به ترتیب ثابت های فرنلیدج مربوط به ظرفیت و شدت جذب هستند. وقتی منحنی q_e برحسب $\log C_e$ رسم می شود، یک خط راست با شیب $1/n$ و عرض از مبدأ $\log k_f$ به دست می آید.

$$\log q_e = \log k_f + 1/n \log C_e \quad (3)$$

۲-۶-۲- سینتیک جذب

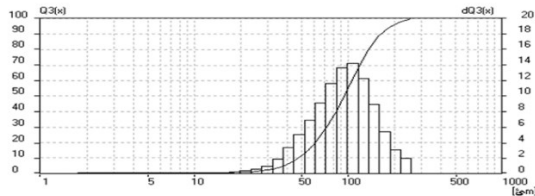
۲-۶-۱- مدل شبه درجه اول

معادله شبه درجه اول آهنگ اشغال سایت های جذب نسبت به مکان های اشغال نشده را مورد بررسی قرار می دهد. این مدل توسط لاگرانژ (Lagrang) به صورت رابطه (۴) بیان گردید (El Nemr, 2009).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

¹Scherrer equation

۳-۱-۳- سنجش اندازه دانه‌ها توسط باریکه لیزر پس از تولید گاما آلومینای فعال، ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن تعیین گردید. به منظور تعیین ویژگی‌های فیزیکی Laser Particle seizer Analyst 22 جاذب، از دستگاه لیزر 22 جهت تعیین توزیع اندازه ذرات استفاده شد (شکل ۳). نتایج حاصل از آنالیز فیزیکی گاما آلومینای فعال نشان داد که سطح مؤثر ذرات $174/4 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی نانوذرات گاما آلومینای فعال در جدول (۲) ارائه شده است.



شکل ۳- توزیع اندازه ذرات AGA

Fig. 3 Particle size distribution of Activated Gamma Alumina

جدول ۲- آنالیز شیمیایی AGA

Table 2 Chemical analysis of AGA

Parameter (%)	Range	
Al ₂ O ₃	Min	99.50
SiO ₂	Max	0.02
Fe ₂ O ₃	Max	0.02
Na ₂ O	Max	0.40
CaO	Max	0.02
*L.O.I	Max	3.00

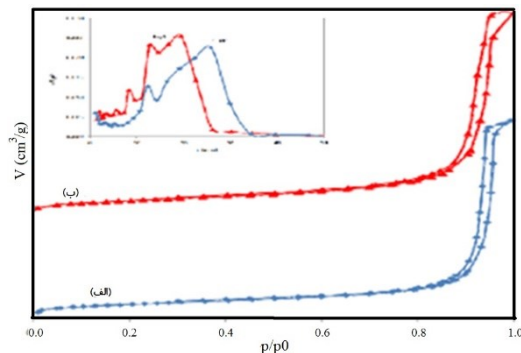
*Loss on ignition

طبق نتایج به دست آمده از شکل (۳)، تمام آلومینیوم هیدرات به صورت یک فاز همگن و دارای یک پیک بودند. همچنین آنالیز شیمیایی آن نشان داد که بیش از ۹۹/۵٪ از ترکیب گاما آلومینا مصرفی به صورت Al₂O₃ بوده و ترکیباتی نظیر CaO، Fe₂O₃، SiO₂ و Na₂O، باقی مانده ترکیبات گاما آلومینا را تشکیل می‌دهند و اندازه ذرات با توجه به نتایج لیزر در محدوده ۲۰ تا ۱۵۰ μm بوده است. در شکل (۳) ستون عمودی آن نشانگر درصدی از مقطعی از متوسط دانه بندی در مقاطع کوچک بوده و نمودار منحنی که مماس بر محور X رسم شده و به سمت بالا میل می‌کند، نمودار انباشتی می‌باشد که نشان می‌دهد آنالیز برای تمام مقاطع دانه بندی انجام شده و مجموع به عدد ۱۰۰ رسیده است.

سنتز شده به شکل اورتورومبیک می‌باشد به گونه‌ای که الگوی XRD آن نشان داد که نمونه سنتز شده از بلورگی بالایی برخوردار است. همچنین در الگوی XRD گاما آلومینا نیز مهم‌ترین پیک‌ها مربوط به 2θ های برابر ۳۲، ۳۷، ۳۹، ۴۵، ۶۰ و ۶۶° به دست آمد و هیچ پیکی که نشان از ناخالصی‌های دیگر باشد در الگوها مشاهده نشده است. علاوه بر آن پیک‌های دارای عرض بیش‌تر و کوتاه موجود در آنالیز گاما آلومینای فعال نشان داد که این جاذب نسبت به بوهمیت، دارای بلورگی کم‌تر است (Mor et al. 2007).

۳-۱-۲- آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن

همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است، از آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن به منظور اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و حجم کلی خلل و فرج، استفاده می‌شود.



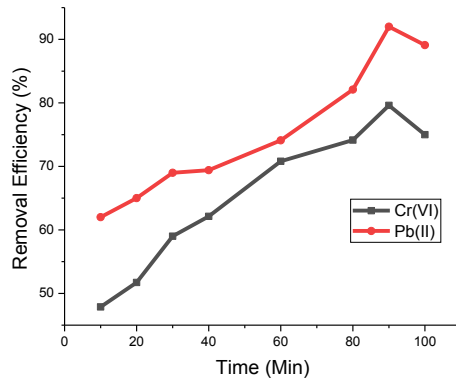
شکل ۲- آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن برای: الف) بوهمیت و ب) گاما آلومینا

Fig. 2 Adsorption-desorption isotherms of nitrogen on: a) boehmite and b) Activated Gamma Alumina

در شکل (۲) ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن برای نمونه‌های بوهمیت و گاما آلومینا، ارائه شده که نشان می‌دهد هر دو نمونه سنتز شده دارای منحنی‌های نوع IV با حلقه‌های پسماند^۱ می‌باشند. این مطلب حاکی از میان حفره بودن نمونه‌های سنتز شده است. با اعمال روش BET، مقادیر سطح ویژه برای نمونه‌های بوهمیت و گاما آلومینا به ترتیب برابر ۶۲ و $174/4 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم کلی خلل و فرج‌ها به ترتیب برابر ۰/۳۴ و $۰/۶۷ \text{ cm}^3/\text{g}$ ، به دست آمده است. به‌طور کلی این نتایج نشان می‌دهند که بعد از عملیات تبدیل بوهمیت به گاما آلومینای فعال، در شکل ذرات تغییر مخصوصی ایجاد نشده، اما مقادیر سطح ویژه و حجم کلی خلل و فرج افزایش یافته است (Hagh Nazari et al. 2013).

¹Hysteresis sloop

۹۰ افزایش می‌یابد، راندمان حذف برای فلز سرب از ۶۲ به ۹۱٪ و برای فلز کروم شش ظرفیتی از ۴۵ به ۸۰٪، افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۵- تأثیر زمان تماس بر درصد حذف فلز کروم شش ظرفیتی و فلز سرب

Fig. 5 The effect of agitation time in the removal of Cr(VI) and Pb(II)

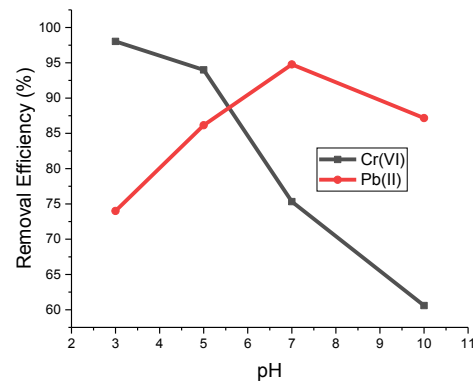
در این مطالعه زمان مناسب برای جذب سرب و کروم توسط گاما آلومینای فعال، ۶۰ min است که با افزایش زمان تماس، میزان جذب نیز افزایش یافته و دلیل آن افزایش احتمال تماس آلاینده با سطح جاذب می‌باشد. میزان جذب در زمان‌های اولیه با سرعت زیادی صورت گرفته و بعد از مدتی سرعت واکنش کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده اشباع شدن مکان‌های فعال جاذب است (Hashemzadeh et al. 2019).

۴-۳- تأثیر دوز گاما آلومینای فعال بر کارایی حذف

تأثیر مقدار اولیه جاذب گاما آلومینای فعال بر درصد حذف سرب و کروم شش ظرفیتی در شرایط $pH=8$ (برای سرب) و $pH=3$ (برای کروم)، در مدت زمان ۶۰ min و برای مقادیر مختلف ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ g/l جاذب، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از شکل (۶) نشان می‌دهد که با افزایش جرم جاذب از ۱ تا ۶ g/l، میزان حذف نیز افزایش می‌یابد به گونه‌ای که میزان حذف سرب از ۷۵ به ۹۷٪ و حذف کروم از ۵۷ به ۹۴٪، افزایش می‌یابد. علت این که با افزایش جرم جاذب، میزان حذف سرب و کروم افزایش می‌یابد این است که افزایش غلظت جاذب منجر به افزایش نقاط فعال سطحی، افزایش تعداد مکان‌های فعال جذب و در نهایت افزایش سطح تماس میان جاذب و آلاینده‌ها می‌شود که در نتیجه باعث افزایش درصد جذب می‌گردد (Li et al. 2010 and Mor et al. 2007).

۳-۲- تأثیر pH بر کارایی حذف

به منظور بررسی تغییرات pH بر راندمان حذف توسط جاذب، میزان جذب در pH های مختلف بررسی شد. طبق شکل (۴) مشخص شد که با افزایش pH، حذف سرب افزایش یافته و در مقابل حذف کروم کاهش می‌یابد به گونه‌ای که با افزایش pH از ۳ به ۹، میزان حذف سرب از ۱۰ به ۹۵٪ افزایش پیدا می‌کند در صورتی که برای فلز کروم تغییر pH از ۳ به ۹، موجب می‌شود که کارایی حذف از ۹۸ به ۶۶٪ کاهش یابد.



شکل ۴- تأثیر pH بر درصد حذف فلز کروم شش ظرفیتی و سرب
Fig. 4 The effect of pH on the removal efficiency of Cr(VI) and Pb(II)

نتایج نشان داد که افزایش pH، افزایش سرب و کاهش کروم را به دنبال دارد. حداکثر میزان حذف سرب در pH برابر با ۸ و کروم شش ظرفیتی در pH برابر با ۳ بوده است که به عنوان pH های بهینه تعیین شدند. زیرا در pH های اسیدی، مقدار یون H_3O^+ برای جذب توسط جاذب، با کاتیون‌های فلزی سرب رقابت کرده که با اشغال مکان‌های جذب موجود روی جاذب، میزان جذب فلز سرب کاهش می‌یابد. همچنین شکل غالب فلز کروم در pH های اسیدی، یون Cr_2O_7 می‌باشد که با تشکیل این یون از غلظت اولیه کروم کاسته شده و درصد حذف آن نیز افزایش پیدا می‌کند (Moazeni et al. 2016 and Alemu et al. 2018).

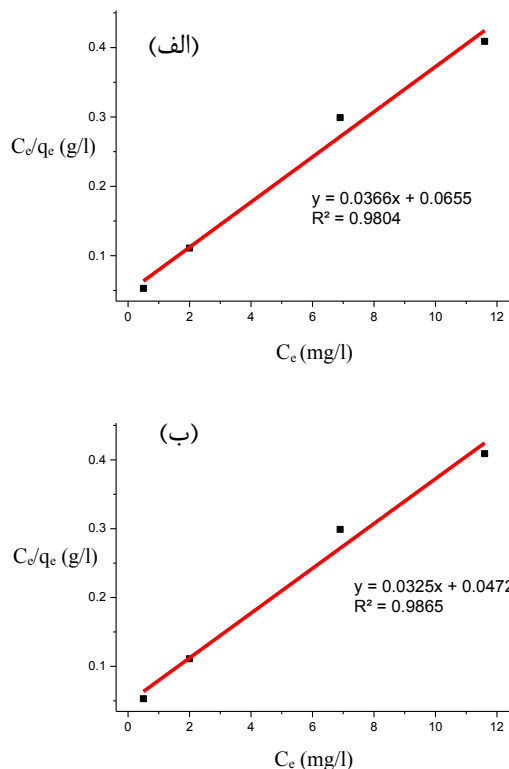
۳-۳- تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف

به منظور بررسی اثر تماس بر میزان جذب سرب و کروم شش ظرفیتی توسط جاذب گاما آلومینای فعال، میزان جذب در مدت زمان ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، و ۱۰۰ min، مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده از شکل (۵)، میزان جذب از ۰ تا ۹۰ min افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند یا تا حدودی کاهش می‌یابد در نتیجه زمان ۹۰ min، به عنوان زمان تعادل در این واکنش تعیین شده است. هنگامی که زمان تماس از ۰ تا min

سرب و کروم در محلول، نسبت غلظت جاذب به آلاینده کاهش یافته و مکان‌های واکنش موجود در سطوح جاذب توسط سرب و کروم شش ظرفیتی اشغال گشته که این امر نیز منجر به کاهش حذف سرب و کروم توسط جاذب می‌شود (Owlad et al. 2010).

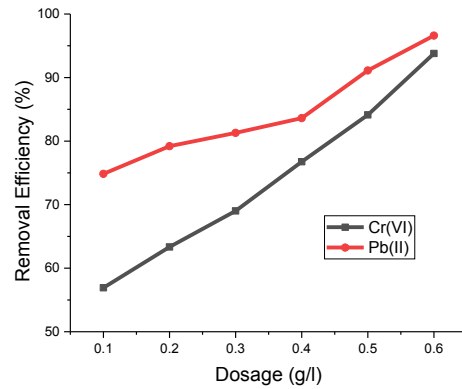
۳-۶- بررسی ایزوترم‌های جذب

شکل‌های (۸) و (۹) نشان‌دهنده ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ برای جاذب گاما آلومینای فعال می‌باشد که با استفاده از ایزوترم‌های جذب می‌توان نحوه عملکرد جاذب را در مقابل حذف فلز سرب و کروم به دست آورد. نتایج حاصل از مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم فلز سرب و کروم شش ظرفیتی در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ mg/l در جدول‌های (۳) و (۴) نمایش داده شده است.



شکل ۸- ایزوترم لانگمویر برای حذف یون‌های الف) سرب و ب) کروم با جاذب گاما آلومینا

Fig. 8 Langmuir isotherms for: a) Pb(II) and b) Cr(VI) adsorption onto synthesized Activated Gamma Alumina

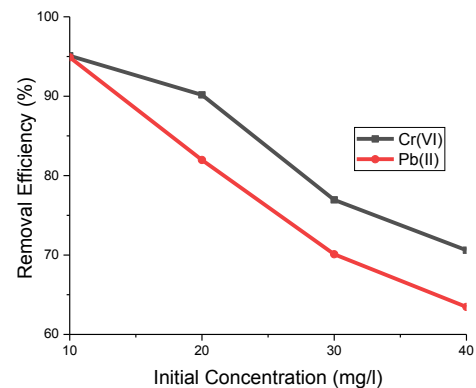


شکل ۶- تأثیر مقدار جاذب اولیه گاما آلومینا بر درصد حذف فلز کروم شش ظرفیتی و فلز سرب

Fig. 6 The effect of adsorbent dosage on the removal of Cr(VI) and Pb(II)

۳-۵- تأثیر غلظت اولیه سرب و کروم شش ظرفیتی بر کارایی حذف

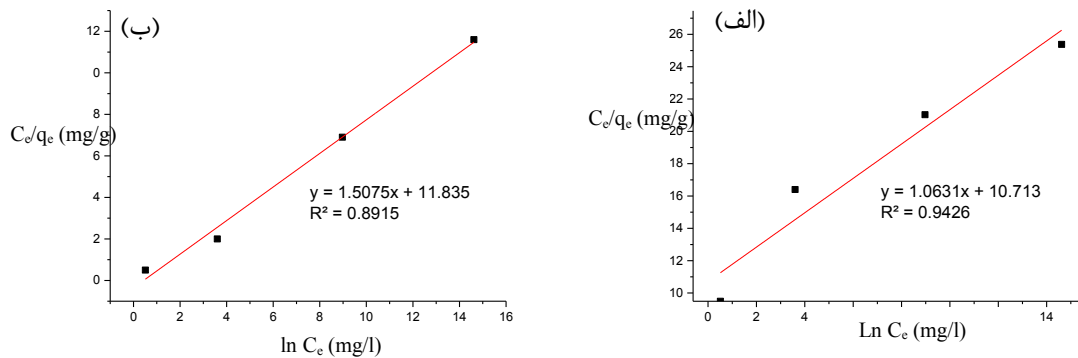
شکل (۷) نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت‌های اولیه سرب و کروم شش ظرفیتی بر میزان جذب را نشان می‌دهد. این آزمایش در غلظت‌های ۱۰ تا ۴۰ mg/l انجام شده است.



شکل ۷- تأثیر مقدار غلظت اولیه آلاینده‌ها بر درصد حذف فلز کروم شش ظرفیتی و فلز سرب

Fig. 7 The effect of initial concentration on the removal of Cr(VI) and Pb(II)

با توجه به شکل (۷) با افزایش غلظت اولیه فلزات سرب و کروم، کارایی حذف کاهش پیدا کرده است. به‌گونه‌ای که با تغییر غلظت اولیه آلاینده‌ها از ۱۰ به ۴۰ mg/l، فرآیند جذب برای سرب از ۹۵ به ۶۳٪ و برای کروم از ۹۵ به ۷۰٪، کاهش یافته است. به دلیل آنکه جاذب‌ها تعداد محل‌های فعال محدودی دارند که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند و با افزایش غلظت



شکل ۹- ایزوترم فروندلیچ برای حذف یون‌های: الف) کروم و ب) سرب با جاذب گاما آلومینا

Fig. 9. Freundlich isotherms for: a) Cr(VI) and b) Pb(II) adsorption onto synthesized Activated Gamma Alumina

جدول ۳- مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای حذف سرب توسط جاذب گاما آلومینا

Table 3 Kinetic adsorption parameters obtained using pseudo-first-order and pseudo-second-order models for the removal of Pb(II) by Activated Gamma Alumina

Initial concentration	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
10	0.003	3.7	0.466	0.0081	9.8	0.699
20	0.066	6.7	0.867	0.0047	17.86	0.991
30	0.10	7.9	0.885	0.0032	26.32	0.994
40	0.124	11.5	0.971	0.00078	35.71	0.996

جدول ۴- مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای حذف کروم توسط جاذب گاما آلومینا

Table 4 Kinetic adsorption parameters obtained using pseudo-first-order and pseudo-second-order models for the removal of Cr(VI) by Activated Gamma Alumina

Initial concentration	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
10	0.039	3.8	0.945	0.012	9.12	0.999
20	0.078	6.8	0.982	0.0028	18.83	0.953
30	0.119	9.8	0.948	0.0012	28.57	0.999
40	0.168	13.6	0.924	0.0095	32.36	0.976

۱- جاذب گاما آلومینای فعال به سبب توانایی و بازده بالا در جذب فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها، حذف سریع فلزات، دسترسی آسان به مواد اولیه موردنیاز و مقرون‌به‌صرفه بودن، می‌تواند در ردیف جاذب‌های کارآمد در سیستم تصفیه فاضلاب قرار گیرد.

۲- مدل جذب سرب و کروم از مدل جذب لانگمویر تبعیت نمود.

۳- مدل سینتیکی حذف کروم و سرب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی نمود.

مطالعه جذب دیگر فلزات سنگین، آنیون‌ها، و کاتیون‌ها از آب آشامیدنی و استفاده از این جاذب در سیستم‌های ساده تصفیه خانگی و یا در تصفیه‌خانه‌های شهری و صنعتی به‌صورت ستون‌های جذب پیوسته پیشنهاد می‌شود. با توجه به راندمان بالای گاما آلومینا در حذف فلزات سنگین، ساخت

براساس نتایج به‌دست‌آمده از بررسی ضرایب همبستگی مدل‌ها در شکل‌های (۸) و (۹)، جذب سرب و کروم به‌وسیله جاذب گاما آلومینای فعال از مدل جذب لانگمویر (برای سرب $R^2 = 0.9805$ و برای کروم $R^2 = 0.9865$) بیش‌تر از مدل فروندلیچ (برای سرب $R^2 = 0.9425$ و برای کروم $R^2 = 0.8915$) تبعیت می‌کند. همچنین طبق جدول‌های (۴) و (۵)، به‌دلیل بیش‌تر بودن ضرایب همبستگی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای حذف سرب و کروم شش ظرفیتی، سرعت فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش گاما آلومینای فعال سنتز شده به‌عنوان جاذب به جهت حذف سرب و کروم شش ظرفیتی از آب در سیستم ناپیوسته، انتخاب شد و مورد مطالعه قرار گرفت.

اکسیر نوین فرآیند آسیا (تهران) به دلیل ارائه راهنمایی‌های لازم و همکاری در سنتز مواد تقدیر و تشکر می‌گردد.

پایلوت نیمه‌صنعتی ستون پیوسته می‌تواند زمینه عملیاتی شده استفاده از این جاذب‌ها را فراهم آورد.

نحوه دسترسی به داده‌ها

در صورت نیاز، داده‌ها از طریق ارسال ایمیل به نویسنده مسئول قابل دسترس می‌باشد.

سیاسگزاری

نویسندگان لازم می‌دانند که از شرکت آلومینای ایران (جاجرم) به سبب همکاری در تهیه مواد اولیه و فراهم کردن امکانات لازم تشکر و قدردانی نمایند. همچنین از شرکت

References

- Alemu, A., Lemma, B., Gabbiye, N., Tadele, M. and Teferi, M. (2018). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using vesicular basalt: A potential low cost wastewater treatment system. *Heliyon*, 4(7), e00682.
- Ali Alghamdi, A., Al Odayni, A. B., Sharaf Saeed, W., Al Kahtani, A., Alharthi, F. A. and Aouak, T. (2019). Efficient adsorption of lead (II) from aqueous phase solutions using polypyrrole-based activated carbon. *Mater.*, 12(12).
- Banafsheh Afshan, S., Junidi Jafari, A., Israfili, A. and Rezaei Kalantari, R. (2016). How to sanitize industrial effluents by eliminating hexavalent chromium. *Social Health J.*, 3(3), 219-227 [In Persian].
- Dianati Tilaki, R. A. and Hosseini Motlagh, S. S. (2017). Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon modified with cationic surfactant benzalkonium chloride. *J. Mazandaran Univ. Med. Sci.*, 27(148), 122-135 [In Persian].
- El Nemr, A. M. (2009). Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: kinetic and isotherm studies. *Int. J. Mineral Process.*, 161(1), 132-141.
- Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jemoussi, F. and Montiel, A. (2008). Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *J. Hazard. Mater.*, 156(1-3), 412-420.
- Ewecharoen, A., Thiravetyan, P., Wendel, E. and Bertagnolli, H. (2009). Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 171(1-3), 335-339.
- Ghahramani, D., Mobasherpour, I. and Joughedoust, S. (2018). Measurement of thermodynamic parameters and investigation of microstructure changes in lead absorption by nano tri calcium phosphate synthesized with Precipitation method. *J. Nanomater.*, 10(33), 23-29 [In Persian].
- Hafez, A. I., El-Manharawy, M. S. and Khedr, M. A. (2002). RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent: A pilot-scale study, Part 2. *Desal.*, 144 (1-3), 237-242.
- Hagh Nazari, N., Abdollahifar, M. and Moradi, R. (2013). The effect of synthesis conditions on the characterization of ALOOH nanoparticles. *Ceram. Sci. Eng.*, 2(2), 0-0 [In Persian].
- Hashemzadeh, M., Nilchi, A., Hassani, A.H. and Saberi, R. (2019). Synthesis of novel surface-modified hematite nanoparticles for lead ions removal from aqueous solution. *J. Water Wastewater*, 30(2), 48-63 [In Persian].
- Jain, C. K., Singhal, D. C. and Sharma, M. K. (2004). Adsorption of zinc on bed sediment of River Hindon: adsorption models and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, 114(1-3), 231-239.
- Li, Y., Dua, Q., Wang, X., Zhanga, P., Wang, D., Wang, Z. and Xiaa, Y. (2010). Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation. *J. Hazard. Mater.*, 183(1-3), 583-589.
- Melvin, S. S., Jayanta, B., Sankalp, R., Needhidasan, S., Hemant, S. N. D. and Pradeep, S. (2019). Efficient removal of Chromium (VI) from aqueous solution using chitosan grafted graphene oxide (CS-GO) nano-composite. *Int. J. Bio. Macromol.*, 121, 285-292.
- Moazeni, M., Ebrahimi, A., Rafiei, N. and Pourzamani, H. R. (2016). Removal of lead ions from aqueous solution by nano zero-valent iron (nZVI). *Health Scope Int. Quart. J.*, 6(2), e40240.

- Mor, S., Ravindra, K. and Bishnoi, N. R. (2007). Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresour. Technol.*, 98(4), 954-957.
- Owlad, M., Aroua, M. K. and Daud, W. M. A. W. (2010). Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. *Bioresour. Technol.*, 101, 5098-103.
- Sarioglu, M. (2005). Removal of ammonium from municipal water using natural Turkish (Dogantepe) Solute. *Separat. Purif. Technol.*, 41(1), 1-11.
- Srinivasa Rao, K., Roy Chaudhury, G. and Mishra, B. K. (2010). Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin. *Int. J. Miner. Process.*, 97(1-4), 68-73.
- Velizarova, E., Ribeiro, A. B., Mateus, E. and Ottosen, L. M. (2004). Effect of different extracting solutions on the electro-dialytic remediation of CCA-treated wood waste Part I.: Behaviour of Cu and Cr. *J. Hazard. Mater.*, 107(3), 13-103.



Research Paper

Removal of Lead and Chromium (VI) Metals from Water in Batch System Using Activated Gamma Alumina**Javad Sarfaraz¹, Ghasem Zolfaghari^{2*} and Safoora Sarnobeh¹**

¹M.Sc. Alumni, Department of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Geography and Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

²Assoc. Professor, Department of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Geography and Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

*Corresponding author: g.zolfaghari@hsu.ac.ir

Received: January 24, 2021

Revised: April 15, 2021

Accepted: June 08, 2021

Abstract

Increased water pollution has become an important environmental problem due to the discharge of urban and industrial wastewater into water resources that contain heavy metals and other pollutants. Therefore, the aim of this study was to investigate the effectiveness of activated gamma alumina (AGA) in the removal of lead and chromium (VI) from water, for the synthesis of which, aluminum hydrate was used. The effect of variables such as pH, contact time, adsorbent dose and initial concentration of pollutants, which are effective in removing lead (II) and chromium (VI), were also investigated. The maximum removal efficiency of lead and chromium (VI) removal by Activated Gamma Alumina obtained was at a dose of 1 g/l, pH = 8 for lead and pH = 3 for chromium (VI), initial lead and chromium (VI) concentration = 20 mg/l and contact time = 60 min. Moreover, the study of adsorption isotherm and kinetic model showed that the data of the removal process had correlation with Langmuir model (Lead: $R^2 = 0.9805$ and Chromium: $R^2 = 0.9865$) and kinetic of the pseudo-second-order models (Lead: $R^2 = 0.9914$ and Chromium: $R^2 = 0.9536$). The maximum adsorption capacity for lead and chromium (VI) obtained was 27.78 and 30.77 mg/g, respectively. According to the results obtained in this research, the AGA adsorbent has a high ability to remove lead and chromium (VI) and can be recommended as a cheap adsorbent for treatment of lead and chromium contaminated effluents.

Keywords: Activated Gamma Alumina (AGA); Chromium (VI); Lead (II); Water Pollution