



دانشگاه گواران و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و چهارم، شماره چهارم، ۱۳۹۶
<http://jwsc.gau.ac.ir>

بررسی امکان حذف کروم شش‌ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از ژئولیت کلینوپتیلولایت

*عباس خاشعی‌سیوکی^۱، علی شهیدی^۱، پریسان طاهریان^۲ و زهرا زراعتکار^۳

^۱دانشیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه بیرجند، ^۲دانشجوی دکتری گروه آبیاری و زهکشی، دانشگاه فردوسی مشهد،

^۳دانشجوی دکتری گروه مهندسی منابع آب، دانشگاه بیرجند

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۶؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۱۲

چکیده

مقدمه: فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در طبیعت با سمیت و سرطان‌زایی بسیار بالا هستند. یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین فلزات سنگین کروم می‌باشد. کروم جزو فلزات سنگینی است که هم از طریق سیستم گوارش و هم از طریق پوست در بدن انسان جذب و ذخیره می‌گردد. هدف از این مطالعه، بررسی امکان حذف کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از ژئولیت کلینوپتیلولایت بوده است.

مواد و روش‌ها: این پژوهش یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بوده که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه آلودگی محیط زیست دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه بیرجند انجام شد. در این پژوهش جاذب ژئولیت کلینوپتیلولایت از معادن استان سمنان تهیه گردید. فرآیند جذب، با تغییر در pH، زمان تماس، مقدار وزن جاذب، غلظت اولیه کروم و دما انجام شد. در ادامه برای سنجش غلظت کروم شش‌ظرفیتی از دستگاه جذب اتمی در آزمایشگاه محیط زیست دانشگاه بیرجند استفاده گردید. تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم نمودارها توسط نرم‌افزار Excel صورت گرفت. داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد؛ بیش‌ترین حذف کروم شش‌ظرفیتی در pH برابر ۵، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، وزن بهینه جاذب ۳ گرم، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. به دلیل محل‌های فعال محدود در جاذب با افزایش غلظت اولیه کروم، جرم جاذب و دما، راندمان حذف کاهش می‌یابد و با افزایش زمان تماس، راندمان افزایش می‌یابد. داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمیر نشان داد که داده‌های جذب با مدل ایزوترم لانگمیر، با ضریب همبستگی بالاتر و همچنین انحراف معیار کم‌تر بیش‌ترین تطابق را نسبت به مدل‌های ایزوترم فروندلیچ داشت. بررسی‌های سینتیکی انجام شده نیز، مدل سینتیکی شبه درجه دوم را جهت جذب کروم شش‌ظرفیتی شاخص می‌داند.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که سینتیک فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دو و داده‌های تعادلی از مدل ایزوترمی لانگمیر پیروی می‌کنند. در مجموع نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها مشخص ساخت که می‌توان از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت به‌عنوان یک روش اقتصادی جاذب، مؤثر و ارزان‌قیمت در جهت حذف کروم شش‌ظرفیتی از زه‌آب‌ها و پساب‌های آلوده استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: جذب، ژئولیت کلینوپتیلولایت، کروم شش‌ظرفیتی، مدل ایزوترمی، مدل سینتیکی

* مسئول مکاتبه: abbaskhashei@birjand.ac.ir

مقدمه

فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در طبیعت با سمیت و سرطان‌زایی بسیار بالا می‌باشند. سمیت زیاد این مواد حتی در غلظت‌های کم، نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده است (۱). یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین فلزات سنگین کروم می‌باشد (۲). که در پساب صنایع مختلفی از جمله آب‌کاری‌ها، معدن‌کاری‌ها، رنگ‌ریزی‌ها، دباغی‌ها، صنایع کودسازی و زهاب‌های کشاورزی وجود دارد (۳). ترکیبات کروم به‌طور معمول در دو حالت کروم سه‌ظرفیتی و کروم شش‌ظرفیتی در محیط دیده می‌شود که کروم شش‌ظرفیتی ۵۰۰ برابر سمی‌تر از کروم سه‌ظرفیتی می‌باشد (۴). حد مجاز غلظت کروم در پساب صنایع مختلف ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر است (۵) و اگر کروم توسط بدن انسان جذب شود، خاصیت تجمعی دارد و می‌تواند در غلظت‌های مشخصی، آسیب‌های جدی را به بدن انسان وارد نماید؛ به‌طوری‌که اگر ۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم از بدن انسان برسد، غلظت بالای آن در بدن می‌تواند سبب مرگ انسان شود (۶). کروم جزو فلزات سنگینی است که هم از طریق سیستم گوارش و هم از طریق پوست در بدن انسان جذب و ذخیره می‌گردد. برای کاهش کروم شش‌ظرفیتی در حد استانداردهای پساب، یک روش ارزان و با راندمان بالا مورد نیاز است که بدین‌منظور روش‌های تصفیه مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یون، ترسیب الکتروشیمی، احیا، جذب، جداسازی ممبرانی، تغلیظ و اسمز معکوس مورد استفاده قرار گرفته است (۷). اما کاربرد این روش‌ها به‌دلیل معایبی مانند حذف ناکامل فلز، نیاز به تجهیزات هزینه‌بر، نیاز به پایش منظم سیستم‌ها، نیاز به انرژی و یا تولید لجن‌های سمی (۸) و در کل نیاز به سرمایه اولیه زیاد و بهای بهره‌برداری بالا، محدود شده است (۹). در پژوهش‌های مختلف مشاهده شد که فرآیند جذب می‌تواند یک روش

اساسی برای حذف انواع ترکیبات کروم از محلول‌های آبی باشد. برای این منظور، گروه وسیعی از مواد طبیعی و سنتتیک برای جذب کروم مورد آزمایش قرار گرفته است (۱۰) که از آن جمله می‌توان مواد زاید ارزان‌قیمت صنعت کودسازی (۱۱)، کربن فعال گرانولی (۱۲)، (۱۳)، پوکه معدنی (۱۴)، کربن فعال و جاذب‌های ارزان‌قیمت (۱۵)، کربن زایدات کشاورزی (۱۶) و زایدات بیولوژیکی و جاذب‌های ارزان‌قیمت (۱۷ و ۱۸) را نام برد. در سال‌های اخیر توجه زیادی معطوف جذب یون‌ها و مولکول‌های خنثی توسط ژئولیت‌های طبیعی و استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت مانند خاکستر، زغال‌سنگ، جرم بیولوژیکی و محصولات جانبی کشاورزی گردیده است. مزیت عمده این جاذب‌های طبیعی و معدنی، هزینه پایین، راندمان بالای آن‌ها در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی، قابلیت تولید مجدد جاذب طبیعی و احتمال احیاء دوباره فلز می‌باشد (۱۸) اما این پژوهش‌ها هنوز برای حل مشکل کروم کافی نیست و لازم است پژوهش‌های پیش‌تری با استفاده از جاذب‌های معدنی ارزان‌قیمت برای حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی صورت پذیرد. ژئولیت با ساختار ویژه فضائی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، حفظ ساختار در دمای بالا، قیمت پائین و توزیع فراوان در جهان به‌عنوان یک حذف‌کننده مؤثر مورد توجه می‌باشد (۹). بدجا و همکاران (۱۹) در مطالعه‌ای پارامترهای کلیدی مؤثر بر فرآیند جذب کروم سه‌ظرفیتی از محلول‌های آبی به‌وسیله کلینوپتیلولایت سورفکتانت را بهینه کردند نتایج نشان داد که با تغییر pH از ۴ به ۷ مقدار جذب کروم از ۰/۱۵۴ به ۰/۳۱ میلی‌مول بر لیتر افزایش یافت. همچنین با افزایش غلظت، راندمان جذب کاهش یافت. به‌منظور توصیف داده‌های حاصل از مدل لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد که طبق نتایج حاصل مشاهده می‌شود که هر دو مدل به خوبی

جذب را توصیف می‌نمایند. جردا و تورسیدی (۲۰) جذب کروم شش ظرفیتی بر روی زئولیت را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که اتصال کروم شش ظرفیتی به زئولیت با افزایش زمان و درجه حرارت افزایش یافته است. همچنین نتایج گویای این مطلب است که استفاده از جاذب‌های معدنی می‌تواند بهترین جایگزین برای حذف و کاهش از کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی از آب‌های آلوده باشد. خسروی و همکاران (۲۱) به بررسی حذف فلزات سنگین (کادمیم، کبالت، روی و سرب) و آمونیوم از پساب‌ها با استفاده از زئولیت طبیعی استان آذربایجان غربی پرداختند. نتایج نشان دادند که زئولیت منطقه آذربایجان غربی با راندمان بالای ۹۸٪ در حذف املاح معدنی می‌تواند به‌عنوان جاذبی مورد اطمینان و ارزان در تصفیه پساب‌های خانگی و صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. میرباقری و همکاران (۲۲) استفاده از زئولیت در مخلوط‌های سیمانی به‌عنوان پوزولان و به‌کارگیری آن به‌عنوان جاذب در تصفیه آب و فاضلاب را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان دادند بهترین راندمان حذف در $\text{pH}=2$ رخ داده و جذب در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده بود. در جرم جاذب ۰/۶ گرم بر میلی‌لیتر و غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر کروم شش ظرفیتی، راندمان حذف برابر با ۹۹/۵٪ به‌دست آمد. قاسمی مبتکر و کاظمیان (۲۳) به بررسی کاربرد زئولیت‌های A و P سنتز شده از زئولیت کلینوپتیلولایت طبیعی ایران برای حذف کاتیون‌های سنگین از پساب‌های شبیه‌سازی شده پرداختند. نتایج نشان داد میزان تعویض یونی سرب به‌وسیله گونه‌های سنتزی به مراتب بهتر از سایر کاتیون‌ها بود و افزایش دما و pH تأثیر زیادی در بهبود آن نداشت. در مورد کاتیون کادمیم نیز نتیجه‌های خوبی حاصل شد و مشخص گردید که با افزایش دما میزان تعویض آن به‌وسیله

زئولیت‌های A و P سنتز شده بهبود می‌یابد و کاهش pH از میزان آن می‌کاهد. تعویض یونی کاتیون روی نیز به نسبت خوب بود اما میزان آن نسبت به دو کاتیون قبلی کم‌تر بود و افزایش دما مقدار آن را می‌افزاید. در مورد نیکل در مقایسه با دیگر کاتیون‌ها در غلظت‌های بالا، نتیجه‌های بسیار مطلوبی حاصل نشد هر چند در غلظت‌های پایین نتیجه خوبی به‌دست آمد و دما تأثیر زیادی در افزایش تعویض یونی نیکل نداشت. تشیعی و همکاران (۲۴) حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانوذرات زئولیت اصلاح شده را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بیانگر آن است که جذب کروم شش ظرفیتی بر روی نانوذرات دارای نسبت معکوس با pH است. همچنین نتایج نشان داد که نانوذرات زئولیت A اصلاح شده، یک جاذب مؤثر جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی بوده و قابلیت جذب در اثر اصلاح سطح ارتقا قابل توجهی یافته است. اصفهانی و شامحمدی (۲۵) حذف منگنز از محیط آبی با زئولیت طبیعی و سدیمی شده را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که سطح ویژه زئولیت طبیعی و سدیمی شده ۱۲/۳۱ و ۱۳/۴۵۳ مترمربع به‌ازای هر گرم است. بررسی سینتیک جذب نشان داد که مدل غیر تعادلی اورامی، لاگرگرن و هو و همکاران فرایند جذب را به‌خوبی توصیف می‌کنند، ولی مدل اورامی دارای کم‌ترین شاخص خطا (۰/۰۱۶ برای زئولیت طبیعی و ۰/۰۰۷ برای زئولیت سدیمی شده) و بیش‌ترین ضریب همبستگی در هر دو حالت (۰/۹۹/۹) است. نتایج پژوهش نشان داد که زئولیت سمنان (ایرانی) نسبت به جاذب‌های مختلف از جمله زئولیت‌های ترکیه و شیلی از ظرفیت بهتری در حذف منگنز از محیط آبی دارد. همچنین، بازده حذف منگنز با زئولیت سدیمی شده بیش‌تر از حالت طبیعی است. با بررسی مطالعات انجام شده، مشخص

درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفت. تمامی مراحل آزمایش‌های ناپیوسته با ۳ بار تکرار انجام گردید. جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و کروم شش‌ظرفیتی از شیکر اریتالی (AG-CH 4103 BOTTMINGEN) با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه استفاده گردید. اسیدیته نمونه‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل (CP-505) و با استفاده از محلول‌های نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال انجام شد. در این پژوهش از دستگاه جذب اتمی مدل Analytikjena ContrAA-700 استفاده شد. مقدار کروم (VI) جذب‌شده از تفاوت مقدار اولیه و باقی‌مانده محلول محاسبه گردید. راندمان حذف کروم شش‌ظرفیتی (R) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید.

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

که در آن، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و باقی‌مانده آلاینده بعد از آزمایش (mg/L) می‌باشد. مقدار کروم جذب‌شده در واحد جرم جاذب q_e با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)M}{V} \quad (2)$$

که در آن، V حجم محلول (L) و M جرم جاذب (gr) می‌باشد (۲۸ و ۲۹).

ایزوترم‌های جذب کروم شش‌ظرفیتی بر روی ژئولیت کلینوپتیلولایت: ایزوترم‌های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشد. در این مطالعه داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت. معادله خطی ایزوترم لانگمیر به صورت رابطه ۳ می‌باشد.

شد که تاکنون هیچ مطالعه‌ای با استفاده از ژئولیت کلینوپتیلولایت بر روی حذف کروم شش‌ظرفیتی انجام نشده است. بنابراین هدف از انجام این پژوهش، استفاده از ژئولیت کلینوپتیلولایت به عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت برای حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی بود.

مواد و روش‌ها

این پژوهش یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بوده که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه آلودگی محیط زیست دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه بیرجند انجام شد. همه مواد شیمیایی مصرفی در مطالعه با درجه خلوص بالای ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در این پژوهش جاذب ژئولیت از معادن استان سمنان تهیه گردید. پس از تهیه جاذب ابتدا برای برطرف ساختن گرد و غبار و دیگر ذرات، ژئولیت‌ها را با آب مقطر به طور کامل شسته و در دستگاه آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت تا رسیدن به وزن ثابت خشک نموده و سپس در دسیکاتور قرار داده تا رطوبت آن کاملاً گرفته شود. پس از خشک شدن، ژئولیت با استفاده از آسیاب برقی (Pro-Prep) پودر گردید و از دو الک با اندازه ۵۰ و ۱۰۰ میکرون عبور داده شد (۲۶). محلول استوک کروم شش (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) با استفاده از حل کردن پودر دی‌کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) در آب دو بار تقطیر تهیه شد (۲۷). سپس از محلول استوک محلول‌های کروم شش‌ظرفیتی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از آب دو بار تقطیر، تهیه گردید. جهت انجام آزمایش از ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری به عنوان راکتور ناپیوسته استفاده شد. در این پژوهش، اثر pH (۱ تا ۹)، زمان تماس (۲۰-۱۲۰ دقیقه)، جرم جاذب (۱۰۰ gr / ۳-۰ ml)، غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی (۲۵-۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دما (۲۲-۵۰

که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل کند و بر مبنای جذب فاز جامد است در این مطالعه، سینتیک جذب با مدل‌های سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌سازی جذب سطحی کروم بر روی جاذب تهیه شده با استفاده از معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است.

معادله سینتیک شبه درجه یک عموماً به صورت رابطه ۶ ارائه می‌شود (۳۸).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

که در آن، q_t و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t بوده و K_1 ضریب سرعت می‌باشد. با انتگرال‌گیری از این معادله، رابطه ۷ حاصل می‌شود.

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -K_1 t \quad (7)$$

از رسم شکل $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$ در مقابل t ، K_1 به دست می‌آید. سینتیک جذب شبه درجه دو عموماً به صورت رابطه ۸ بیان می‌شود (۳۸).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

با انتگرال‌گیری از معادله بالا و نوآرایی آن رابطه خطی ۹ حاصل می‌شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

از رسم $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t ، q_e و K_2 محاسبه می‌شوند (۳۸).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

که در آن، q_e مقدار جزء جذب‌شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب و K ثابت لانگمیر می‌باشند که از رسم شکل $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e به دست می‌آیند.

معادله ایزوترم جذب فروندلیخ به صورت رابطه ۴ می‌باشد.

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

و معادله خطی آن به صورت رابطه ۵ می‌باشد.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

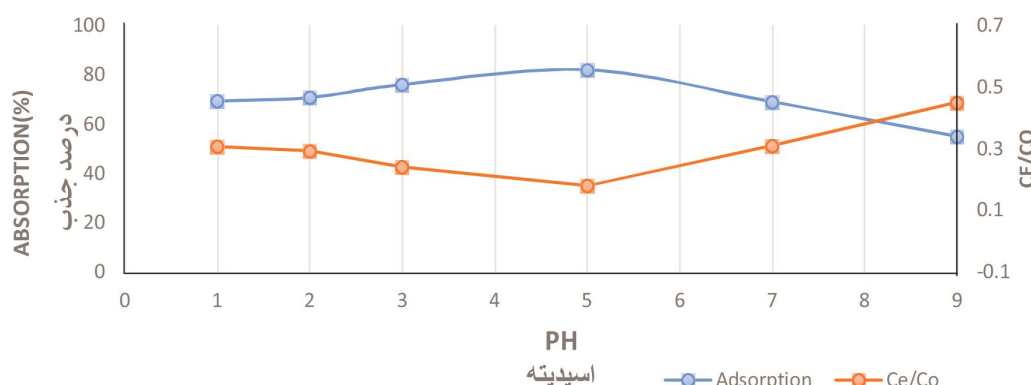
که در آن، C_e غلظت تعادل میلی‌گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم و n و K ثابت‌های فروندلیخ می‌باشند (۳۷) که با رسم شکل $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می‌آیند.

سینتیک جذب کروم شش ظرفیتی بر روی زئولیت کلینوپتیلولایت: برای درک دینامیک واکنش‌های جذب کروم توسط جاذب (شامل عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، همچنین تعیین مکانیسم‌های کنترل‌کننده فرآیند جذب سطحی، مانده جاذب در سطح، واکنش شیمیایی به‌طور گسترده در منابع برای فرآیند جذب به‌کار می‌روند). باید اطلاعات حاصل از سینتیک جذب را بررسی نمود. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد است در صورتی که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد

نتایج و بحث

اثر pH: تأثیر pH به‌عنوان یک پارامتر مهم در جذب یون‌های فلزی سنگین به‌خوبی مستند شده است. به‌طوری‌که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در زمان تماس ثابت (۲۰ دقیقه) و غلظت و حجم ثابت (غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر)، مقدار ماده جاذب ۰/۳ گرم، با افزایش مقدار pH، درصد جذب فلز کروم کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که بیش‌ترین درصد جذب در pH برابر ۵ مشاهده گردید. این پدیده ممکن است به این دلیل باشد که در pH های پایین، سطوح جاذب توسط مقادیر بالایی از یون‌های هیدرونیوم (H^+) احاطه خواهد شد که منجر به اتصال مولکول‌های $Cr_2O_7^{2-}$ به سطوح جاذب می‌شود. نتایج گزارش شده بر روی جذب کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از زئولیت طبیعی توسط

وینگرفلدر و همکاران (۱۹۹۸)، زئولیت توسط کالو و همکاران (۲۰۰۳) و زئولیت سورفکتانت توسط آیسو و همکاران (۲۰۰۵) که محدوده pH مناسب گزارش شده در پژوهش‌های آن‌ها بین ۶ و ۷ متغیر است، مطابقت دارد (۳۰، ۳۱ و ۳۲). جذب در محدوده pH ۶ تا ۷ کاهش می‌یابد به این دلیل که غلظت یون‌های H^+ موجود در محلول با افزایش pH کاهش می‌یابد و شانس رقابت با یون‌های کروم شش‌ظرفیتی را برای جذب بر روی سایت‌های سطحی زئولیت کلینوپتیلولایت ندارند. در نتیجه زئولیت کلینوپتیلولایت بیش‌تر دارای بار منفی می‌شود که این امر باعث تحریک بیش‌تر یون‌های مثبت برای جذب بر روی سطح می‌گردد.



شکل ۱- تأثیر تغییرات pH بر روی کارایی حذف (غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی ۵۰ mg/l، مقدار ماده جاذب ۰/۳gr/100cc، زمان تماس ۲۰ min و دما ۲۲ درجه سانتی‌گراد).

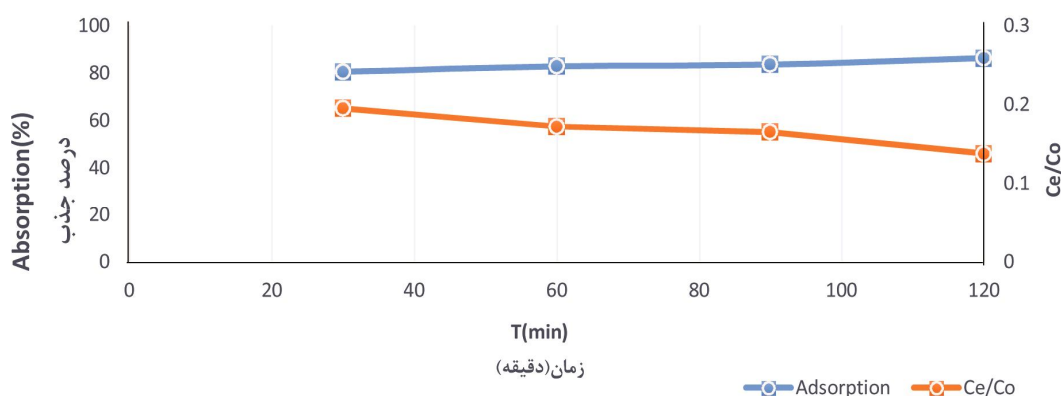
Figure 1. The effect of pH variation on the removal efficiency (initial concentration of hexavalent chromium 50 mg / l, adsorbent 0.3gr / 100cc, Contact time 20 min and temperature of 22 °C).

زمان تماس از ۲۰ به ۱۲۰ دقیقه، کارایی حذف با غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از ۷۹/۳ درصد به ۸۱/۹ درصد در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه افزایش یافت و پس از این زمان راندمان حذف سیر یکنواختی را طی می‌کند. مطابق شکل،

اثر زمان تماس: تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف با تغییر در زمان از ۲۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه در pH=۵، مقدار ماده جاذب ۰/۳ گرم و غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی گردید. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش

نتایج، زمان بهینه به منظور جذب کروم برای زئولیت کلینوپتیلولایت ۱۲۰ دقیقه است؛ به طوری که در این زمان راندمان جذب به ۸۱/۹ درصد رسیده است. بلندچر و همکاران (۲۰۱۰) با استفاده از چوب بلوط و زغال پوسته بلوط اقدام به حذف کروم شش ظرفیتی نمودند (۳۳)، اینگلزکی و همکاران (۲۰۱۳) با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولایت طبیعی، حذف کروم سه ظرفیتی را مورد مطالعه قرار دادند (۳۴) و ریس و همکاران (۲۰۰۹) حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از زئولیت مصنوعی را مورد بررسی قرار دادند که نتایج مطالعات، بیانگر این مطلب است که در جاذبها با توجه به ظرفیت میزان جذب افزایش یافته و بعد از مدتی به تعادل می‌رسد (۳۵).

بیشترین میزان جذب فلزات و کاهش غلظت در همان ۱۲۰ دقیقه اتفاق افتاده است. این کاهش غلظت تا ۱۲۰ دقیقه ادامه یافته و از این زمان به بعد به تعادل می‌رسد. بنابراین جذب زیستی فلزات شامل دو مرحله است: یک مرحله سریع اولیه که بخش زیادی از جذب فلزات را به خود اختصاص می‌دهد، مرحله دوم، مرحله کند ثانویه که در جذب قسمت تقریباً کوچکی مشارکت می‌کند و مشارکت آن در کل جذب زیستی فلزات معنی‌دار نیست. این کاهش سریع اولیه در میزان غلظت فلزات می‌تواند ناشی از فعل و انفعالات با گروه‌های کارکردی که بر سطح سلول مستقر هستند، باشد. در مرحله ثانویه روند کند کاهش ناشی از تجمع درون سلولی است. اساس



شکل ۲- تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف ($\text{pH} = 5$ ، مقدار ماده جاذب $0.3\text{g}/100\text{cc}$ ، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی 50 mg/l و دما 22 درجه سانتی‌گراد).

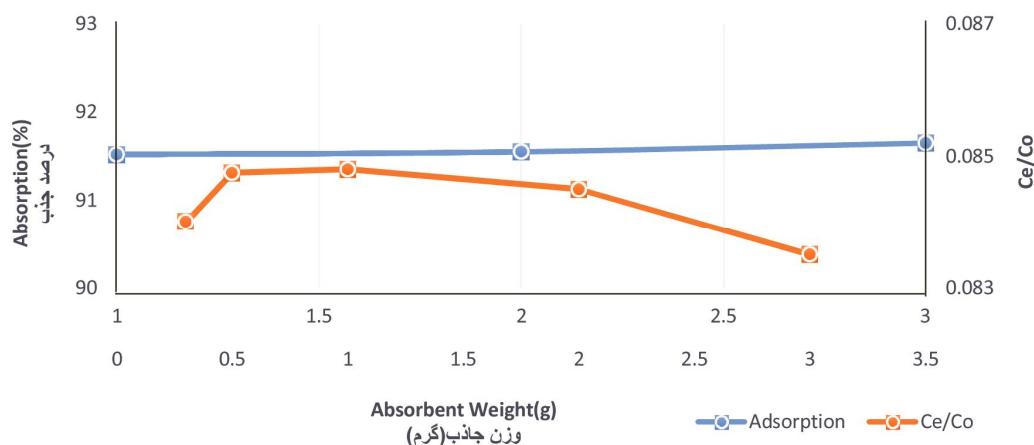
Figure 2. The effect of time on the removal ($\text{pH}=1$, initial concentration of hexavalent chromium 50 mg/l , adsorbent $0.3\text{gr}/100\text{cc}$, Contact time 20 min and temperature of $22\text{ }^\circ\text{C}$).

به‌عنوان تابعی از میزان زئولیت کلینوپتیلولایت نشان می‌دهد. افزایش میزان جاذب از 0.3 به 3 گرم به افزایش جذب یون‌های کروم منجر شده است. این روند افزایشی که به‌علت در دسترس بودن سطح بزرگتر و سایت‌های جذبی بیشتر می‌باشد، مورد انتظار بوده است. همچنین نتایج به وضوح نشان

اثر تغییر میزان جاذب: در این مرحله از پژوهش، وابستگی میزان جذب یون کروم به‌میزان جاذب، در سه سطح (با میزان زئولیت برابر با 0.3 ، 0.5 ، 1 ، 2 و 3 گرم در هر 100 میلی‌لیتر محلول) با غلظت کروم اولیه برابر با 50 میلی‌گرم در لیتر و pH بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۳ کارایی حذف کروم را

قرار گرفت. غیراشباع بودن سایت‌های جذب در طول فرآیند جذب و اثرات متقابل ذرات از جمله تراکم ذرات، مهم‌ترین دلیل افزایش روند q_e با افزایش مقدار جاذب می‌باشد. نتایج غنی‌زاده و همکاران (۱۳۹۲) بیانگر این مطلب می‌باشد که با افزایش مقدار جاذب تا حد معینی میزان حذف کروم افزایش می‌یابد و بعد از آن به مقدار ثابتی می‌رسد و دلیل آن افزایش سایت‌های فعال در دسترس و مساحت سطح بیش‌تر می‌باشد (۲۸).

می‌دهند که بازدهی جذب تا یک مقدار بهینه افزایش می‌یابد و بعد از آن مقدار بهینه، مقدار افزایش بسیار جزئی و قابل چشم‌پوشی می‌باشد. زیرا با افزایش مقدار جاذب از 0.3 به 3 گرم در 100 میلی‌لیتر، سطح تماس ذرات جاذب نیز افزایش یافته و گروه‌های $Cr_2O_7^{2-}$ بیش‌تری امکان نشست بر سطح جاذب را داشته و در نتیجه میزان جذب نیز افزایش خواهد یافت. بنابراین مقدار 3 گرم در 100 میلی‌لیتر به‌عنوان مقدار بهینه جاذب در ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده

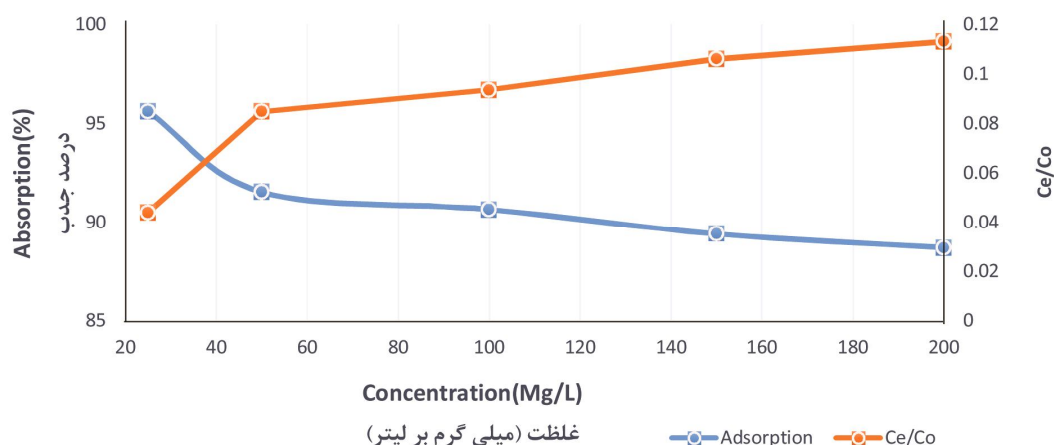


شکل ۳- اثر وزن جاذب بر روی کارایی حذف کروم شش‌ظرفیتی ($pH=5$ ، مقدار ماده جاذب $0.3g/100cc$ ، زمان تماس 120 min و دما 22 درجه سانتی‌گراد).

Figure 3. Effect of adsorbent weight on removal of Cr ($pH=5$, adsorbent $0.3\text{ g} / 100\text{cc}$, exposure time 120 min and temperature of $22\text{ }^\circ\text{C}$).

کاهش می‌یابد. دلیل این امر آن است که جاذب‌ها محل‌های فعال محدودی دارند و این محل‌ها در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند. گاردیه و ترسدی (۲۰۱۲) با مطالعه بر روی جذب کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی بر روی زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی، نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه کروم، راندمان حذف کاهش می‌یابد (۳۶).

اثر غلظت اولیه کروم: با توجه به شکل ۴، کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی کاهش می‌یابد. به‌طوری‌که با افزایش غلظت از 25 میلی‌گرم بر لیتر به 100 میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف از $95/6$ درصد به $88/7$ درصد کاهش می‌یابد. بنابراین مقدار 50 میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان مقدار بهینه غلظت در ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. حذف کروم با افزایش غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی

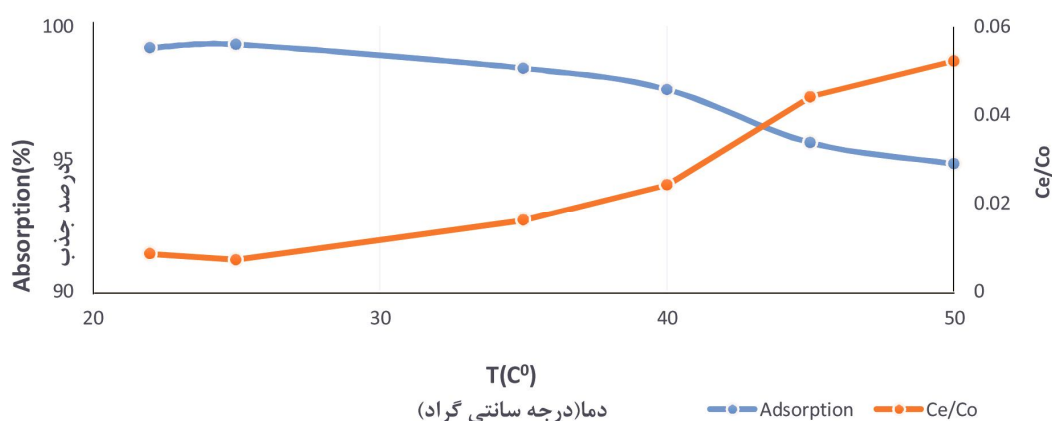


شکل ۴- اثر غلظت اولیه کروم بر روی کارایی حذف (pH=5، مقدار ماده جاذب ۲g/100cc، زمان تماس ۱۲۰min و دما ۲۲ درجه سانتی‌گراد).

Figure 4. Effect of initial chromium concentration on removal (pH=5, adsorbent 2 g / 100cc, contact time 120 min and temperature of 22 °C).

مسأله می‌تواند به دلیل افزایش اندازه منافذ و فعال شدن سطح جاذب نسبت داد. افزایش بیش‌تر درجه حرارت باعث افزایش تحرک و یون‌های فلزی را کاهش می‌دهد. بادجا و همکاران (۲۰۱۲) با مطالعه بر روی حذف کروم با استفاده از کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاهش راندمان حذف با افزایش درجه حرارت را تأیید می‌کند (۱۹).

اثر دما: شکل ۵ اثر دما بر روی راندمان حذف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۲۲ درجه سانتی‌گراد به ۵۰ درجه سانتی‌گراد، کارایی حذف از ۹۹/۱۷ درصد به ۹۴/۸ درصد کاهش یافته است. آخرین پارامتر مورد بررسی بر روی حذف کروم، اثر دما است که نتایج بیانگر افزایش راندمان حذف با افزایش اثر دما می‌باشد. این

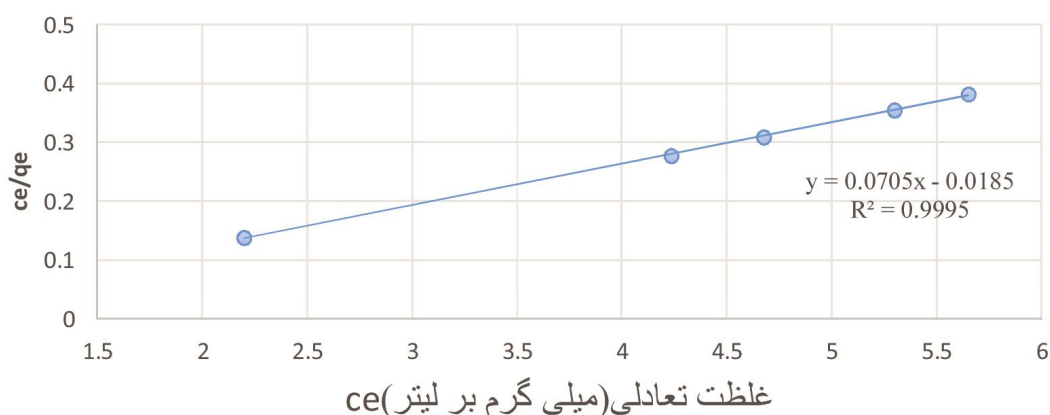


شکل ۵- اثر دما بر روی کارایی حذف (pH=5، مقدار ماده جاذب ۲g/100cc، غلظت اولیه کروم ۵۰mg/l و زمان تماس ۱۲۰min).

Figure 5. Effect of temperature on removal efficiency (pH=5, adsorbent 2g / 100cc, initial chromium concentration mg / l and time 120 min).

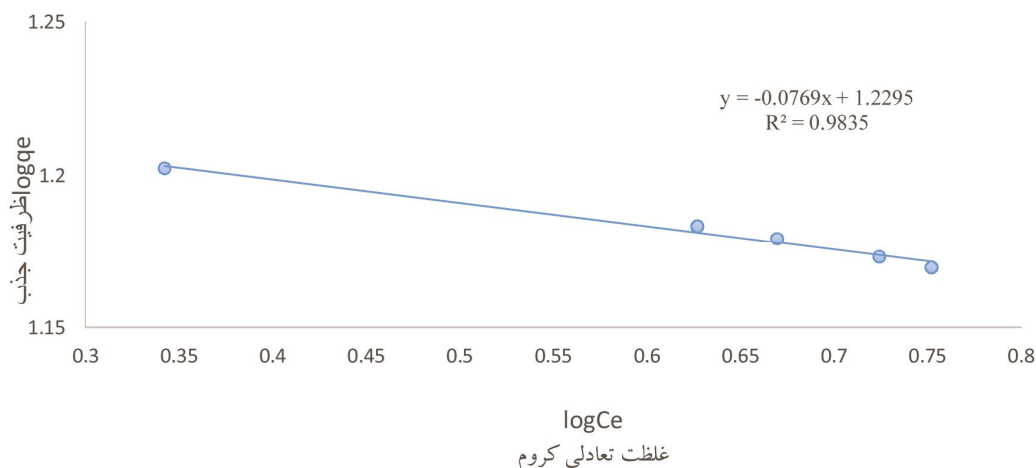
به‌دست آمده از رسم منحنی‌های هر یک از ایزوترم‌ها، می‌تواند به‌عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده‌های آزمایش و ایزوترم‌های مذکور باشد، بنابراین همان‌طور که در جدول نیز مشاهده می‌گردد ایزوترم لانگمیر نسبت به ایزوترم دیگر مطابقت بیشتری دارد. شکل ۶ نمودار خطی مدل ایزوترم لانگمیر و شکل ۷ نمودار خطی مدل ایزوترم فروندلیچ را نشان می‌دهد.

تعیین ایزوترم‌های جذب: در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف، تعیین ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهم‌ترین مشخصه‌هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. با استفاده از نتایج آزمایش‌ها، محاسبه‌های لازم برای مدل‌های خطی لانگمیر و فروندلیچ انجام شد و مقدار ضریب تعیین برای هر یک از ایزوترم‌ها در جدول ۱ بیان شده است. مقایسه ضریب تعیین



شکل ۶- ایزوترم لانگمیر برای جذب کروم در زئولیت کلینوپتیلولایت (غلظت کروم ۵۰ mg/l، وزن جاذب ۲ mg/100cc و pH=۵).

Figure 6. Langmuir isotherm clinoptilolite zeolite to absorb chromium (chromium concentration in 50 mg / l, adsorbent weight 2mg / 100cc and pH=5).



شکل ۷- ایزوترم فروندلیچ، برای جذب کروم در زئولیت کلینوپتیلولایت (غلظت کروم ۵۰ mg/l، وزن جاذب ۲ mg/100cc و pH=۵).

Figure 7. Freundlich isotherm, clinoptilolite zeolite to absorb chromium (chromium concentration in 50 mg / l, adsorbent weight 2 mg / 100cc and pH=5).

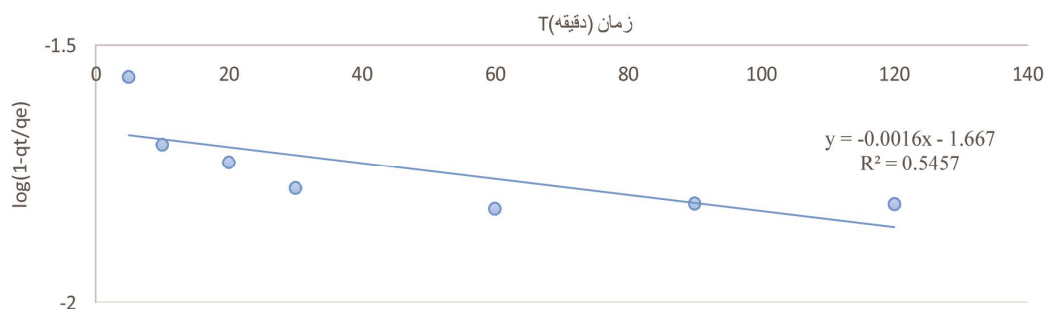
جدول ۱- مقایسه ایزوترم‌های Freundlich و Langmuir برای جذب کروم توسط جاذب.

Table 1. Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms to absorb chromium by adsorbent.

Langmuir			Freundlich		
q_0	b	R^2	$1/n$	K	R^2
14.18	3.81	0.9995	0.0769	16.96	0.9835

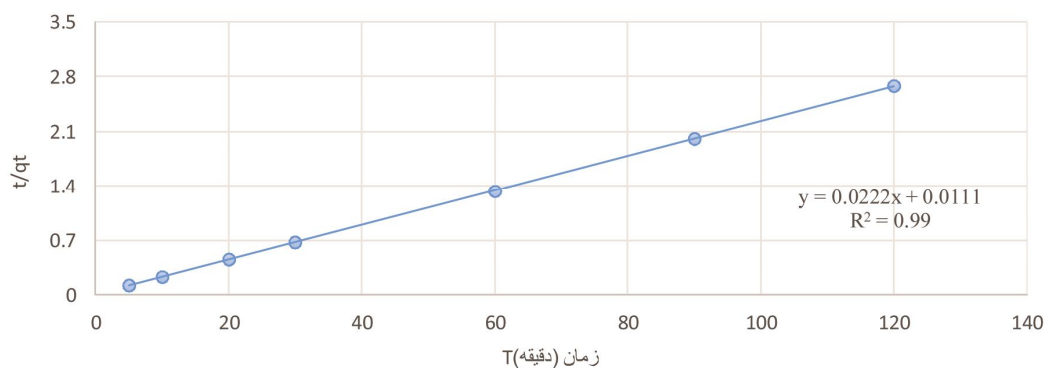
یک و شبه درجه دو مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌سازی جذب سطحی کروم بر روی جاذب تهیه شده با استفاده از معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم در شکل ۸ و ۹ نشان داده شده است.

مدل‌سازی سینتیکی جذب: برای درک دینامیک واکنش‌های جذب کروم توسط جاذب، باید اطلاعات حاصل از سینتیک جذب را بررسی نمود. در این مطالعه، سینتیک جذب با مدل‌های سینتیک شبه درجه



شکل ۸- شکل خطی سینتیک شبه درجه یک جذب کروم شش ظرفیتی بر روی زئولیت کلینوپتیلولایت (pH=5 و مقدار وزن جاذب ۲g/100cc).

Figure 8. Shaped linear pseudo-grade Cr (VI) adsorption on zeolite clinoptilolite (pH=5 and the amount of adsorbent weight 2g / 100cc).



شکل ۹- شکل خطی سینتیک شبه درجه دو جذب کروم شش ظرفیتی بر روی زئولیت کلینوپتیلولایت (pH=5 و مقدار وزن جاذب ۲g/100cc).

Figure 9. Pseudo-linear form of the hexavalent chromium is absorbed on the zeolite clinoptilolite (pH=5 and the amount of adsorbent weight 2g / 100cc).

مدل سینتیکی شبه درجه دو و داده‌های تعادلی از مدل ایزوترمی لانگمیر پیروی می‌کند. پترزلی و پاسینو (۲۰۰۷) با مطالعه بر روی حذف کروم شش‌ظرفیتی از پساب صنایع دباغی با استفاده از ژئولیت طبیعی نشان دادند که ضرایب همبستگی، داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دو بهتر پیروی می‌کند (۳۹).

با توجه به شکل‌های ۸ و ۹ حاصل از مطالعات سینتیک و با توجه به ضرایب همبستگی سینتیک جذب کروم بر روی جاذب تهیه شده (جدول ۲) و با مقایسه رابطه و معادله خط رگرسیون به دست آمده، مدل جذب شبه درجه دوم ضریب همبستگی بالایی نسبت به مدل شبه درجه اول را نشان داده است. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های جذب از

جدول ۲- پارامترها و ضریب همبستگی سینتیک جذب کروم بر روی جاذب تهیه شده.

Table 2. Parameters and kinetic correlation coefficient of chromium adsorption on adsorbent.

Kinetic models	parameters	value
Pseudo first degree	$k_1(1/\text{min})$	0.0036
	R^2	0.55
Pseudo secondary degree	$K_2(1/\text{min})$	0.5
	R^2	0.99

محللول بستگی دارد ظرفیت تعادل با افزایش غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی کاهش می‌یابد زیرا سطح جاذب با افزایش غلظت اولیه کروم اشباع می‌شود. با افزایش مقدار ماده جاذب به دلیل افزایش سطح تماس جاذب درصد حذف کروم شش‌ظرفیتی از پساب ساختگی افزایش می‌یابد. با افزایش دما از ۲۲ درجه سانتی‌گراد به ۵۰ درجه سانتی‌گراد، کارایی حذف از ۹۹/۱۷ درصد به ۹۴/۸ درصد کاهش یافته است. دمای بهینه به منظور جذب کروم برای پودر ژئولیت کالینوپتیلولایت در حدود ۲۲ درجه سانتی‌گراد است. داده‌های جذب با مدل ایزوترم لانگمیر، با ضریب همبستگی بالاتر و همچنین انحراف معیار کم‌تر بیش‌ترین تطابق را نسبت به مدل‌های ایزوترم فروندلیچ داشت. بررسی‌های سینتیکی انجام شده نیز، مدل سینتیکی شبه درجه دوم را جهت جذب کروم شش‌ظرفیتی شاخص می‌داند.

نتیجه‌گیری

مهم‌ترین دستاوردهای این پژوهش در خصوص حذف کروم شش‌ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از جاذب ژئولیت کالینوپتیلولایت در بستر ثابت نشان دادند؛ اسیدیته محللول آبی نقش مهمی در فرآیند جذب بازی می‌کند دلیل این امر این است که کروم شش‌ظرفیتی و بار سطحی جاذب وابستگی زیادی به pH دارند. بالاترین میزان جذب کروم شش‌ظرفیتی توسط جاذب در $\text{pH}=5$ اتفاق می‌افتد. زمان تعادل فرآیند جذب و همچنین بازده جذب به منزله مشخصه‌های اقتصادی، بیش‌ترین اهمیت را برای توسعه تکنولوژی‌های تصفیه آب بر پایه جاذب‌های طبیعی دارد. زمان بهینه به منظور جذب کروم برای ژئولیت کالینوپتیلولایت ۱۲۰ دقیقه است. بازدهی حذف یون محللول کروم شش‌ظرفیتی به غلظت جاذب و غلظت اولیه یون کروم شش‌ظرفیتی در

از اعتبارات پژوهشی دانشگاه بیرجند انجام شده است
که بدین وسیله تشکر و قدردانی می شود.

سپاسگزاری

این پژوهش در قالب طرح پژوهشی به شماره
ابلاغیه ۱۳۹۴/د/۵۶۹۶ مورخ ۱/۰۴/۱۳۹۴ و با استفاده

منابع

- Gupta, V.K., and Ali, I. 2004. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly asha sugar industry waste. J. Coll. Int. Sci. 271: 2. 321-8.
- Sharma, Y.C., Uma, Upadhyay S.N., and Weng, Ch. 2008. Studies on an economically viable remediation of chromium richwaters and wastewaters by PTPS fly ash. Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp. 317: 1-3. 222-8.
- Ku, Y., and Jung, I.L. 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution by UV irradiation with the precens of titanium dioxide. Wat. Res. 35: 135-142.
- Singh, B., Alloway, B.J., and Bocheau, F.J.M. 2000. Cadmium sorption behavior of natural and synthetic zeolites. Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 31: 2775-2786.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., and Miranda, LR. 2005. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesissawdust activated carbon. J. Hazard Mater. 124: 1-3. 192-9.
- Sharma, D.C., and Forster, C.F. 1994. Preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-costadsorbents. Bioresour. Technol. 47: 3. 257-64.
- Dubey, S.P., and Gopal, K. 2007. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. J. Hazard Mater. 145: 3. 465-70.
- Bansal, M., Singh, D., and Garg, VK.A. 2009. Comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutionby agriculture wastes carbons. J. Hazard Mater. 171: 1-3. 83-92.
- Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K., and Chaudhari, S. 2006. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. Bioresour. Technol. 97: 7. 949-56.
- Klimaviciute, R., Bendoraitiene, J., Rutkaite, R., and Zemaitaitis, A. 2010. Adsorption of hexavalent chromium on cationic crosslinkedstarches of different botanic origins. J. Hazard Mater. 181: 1-3. 624-32.
- Gupta, V.K., Rastogi, A., and Nayak, A. 2010. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solutionusing a low cost fertilizer industry waste material. J. Coll. Int. Sci. 342: 1. 135-41.
- Kargalo, A., Coker, Ernest, E., and Ludwig. 2007. Ludwig's applied process design for chemical and petrochemical plants, Volume 1. Elsevier. 114p. ISBN 075067766X.
- Granados-Correa, F., and Jiménez-Becerril, J. 2009. Chromium(VI) adsorption on boehmite. J. Hazard Mater. 162: 2-3. 1178-84.
- Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Ray, AK., and Dutta, B.K. 2012. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst.
- Mohan, D., and Pittman, C.U.Jr. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalentchromium from water. J. Hazard Mater. 137: 2. 762-811.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., and Dundar, M. 2006. Adsorption of chromium(VI) on pomace- an olive oil industry waste: batch andcolumn studies. J. Hazard Mater. 138: 1. 142-51.
- Levankumar, L., and Muthukumar, V. 2009. Gobinath MB. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal fromaqueous solutions by *Ocimum americanum* L. seed pods. J. Hazard Mater. 161: 2-3. 709-13.

18. Mohan, D., Rajput, S., Singh, V.K., Steele, P.H., and Pittman, C.U.Jr. 2011. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *J. Hazard Mater.* 188: 1-3. 319-33.
19. Bajda, T., and Klapya, Z. 2012. Sorption of chromate by clinoptilolite modified with alkylammonium surfactants. *Mineralogia Polonica*, 37: 2. 109-115.
20. Chemical Gherbi, R., Nasrallah, N., Amrane, A., Maachi, R., and Trari, M. 2011. Engin. J. 153: 86-93. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system $CuAl_2O_4/TiO_2$. *J. Hazard. Mater.* 186: 1124-1130.
21. Khosravi, A., Esmhosseini, M., Khezri, S.A., and Habibiazari, A.D. 2012. Bivalent removal of heavy metals (cadmium, cobalt, zinc and lead) and ammonium from wastewater using natural zeolite West Azerbaijan province. *Sci. J. Appl. Chem. Semnan University*. 20p. (In Persian with English Abstract)
22. Mirbagheri, A., President, R., and Beiglari Atmosphere, N. 2013. The use of zeolite as pozzolan cement mixtures and using them as adsorbents in water and wastewater treatment were examined. The Sixth National Conference on Environmental Engineering. (In Persian with English Abstract)
23. Shiism, A., Movahedian, H., Amin, M., Th, D.D., and Nick Aein, D. 2010. Removal of hexavalent chromium by modified zeolite nanoparticles. *J. Ecol.* 43: 44-39. (In Persian with English Abstract)
24. Isfahani, AS., and Shamohamady, N. 2011. Remove manganese from the water with natural zeolite Na. *Ecology*. 58: 97-104. (In Persian with English Abstract)
25. Qasimi Mobtaker, H., and Haghighi, H. 2010. The application of zeolites A and P synthesized from natural clinoptilolite zeolite Iran to remove heavy cations of simulated wastewater. *J. Chem. Chem. Engin. Iran*. 2: 24-37. (In Persian with English abstract)
26. Soltani, F., Shamohamady, N., and Radfar, D. 2012. Chromium removal from aqueous solution by rice stem the environment for sustainable development, the first national conference on strategies to achieve sustainable development, Pp: 8-1. (In Persian with English Abstract)
27. Mor, S., Ravindra, K., and Bishnoi, N.R. 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresour. Technol.* 98: 954-957.
28. Ghani Zadeh, Gh., Ghanaian, M.T., and Asgari, Gh. 2013. Application of Bone Ascorbic Acid in Removal of Chromium Six-Fe Metal, *J. Qom Univ. Med. Sci.* 2: 7-16. (In Persian with English Abstract)
29. Neagu, V., and Mikhalovsky, S. 2010. Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly (4-vinylpyridines). *J. Hazard Mater.* 183: 533-540.
30. Wingenfelder, U. 2005. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 39: 21. 4606-4613.
31. Ayuso, E.A., Sanchez, A.G., and Querol, X. 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Res.* 37: 4855-4862.
32. Kallo, D., and Sherry, H.S. 1988. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. 1988. Budapest: Akademiai Kiado.
33. Blanchard, G.M. 2010. Maunaye and G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18: 1501-1507.
34. Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., and H.P. 2013. Grigoropoulou, Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *J. Coll. Int. Sci.* 261: 49-54.
35. Rios, J., Parsons, J.G., and Gamez, G. 2009. Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of Avena monida (Oat) biomass. *J. Hazard. Mater.* B80. Pp: 175-188.

36. Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Armendariz, V., Bess-Oberto, L., and Chianelli, R.R. 2012. Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Bioresour. Technol.* 92: 1. 79-81.
37. APHA, AWWA, WPCF. 2005. Standard methods for examination of water and wastewater, 21th ed. Washington, D.C., USA, 3: 67-3, 68.
38. Liu, Y., and Juan Liu, Y. 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep Purif Technol.* 61: 229-242.
39. Petruzelli, D., and Passino, R. 2007. Ion exchange process for chromium and recovery from tannery wastes. *India Engineering Chemical Research*, 34: 2612-2617.



Exploring the possibility of removing chromium(IV) from aqueous solution using zeolite clinoptilolite

*A. Khashei Siuki¹, A. Shahidi¹, P. Taherian² and Z. Zeraatkar³

¹Associate Prof., Dept. of Water Science and Engineering, University of Birjand,

²Ph.D. Student, Dept. of Irrigation and Drainage, Ferdowsi University of Mashhad,

³Ph.D. Student, Dept. of Water Resources Engineering, University of Birjand

Received: 02/24/2017; Accepted: 09/03/2017

Abstract

Background and Objectives: The most important toxic heavy metals and carcinogenic pollutants in the environment are very high. One of the most important and most widely used heavy metal chromium. Chromium is a heavy metal that is through the digestive system and absorption through the skin and stored in the human body. The aim of this study was to investigate the possibility of using zeolite clinoptilolite has been the removal of hexavalent chromium.

Materials and Methods: This study was an experimental study in a batch system in a lab environment pollution College of Agriculture and Natural Resources was conducted. In this study, clinoptilolite zeolite adsorbent mines in Semnan province were prepared. The adsorption process, the change in pH, contact time, the amount of adsorbent weight, initial chromium concentration and temperature. Continue to measure the concentration of hexavalent chromium by atomic absorption spectrometry was used in a laboratory environment Birjand University. Data analysis and graphs were done by Excel software. Experimental isotherms Freundlich and Langmuir isotherm equilibrium models were studied.

Results: The results of this study showed that the removal of hexavalent chromium at pH 5, the contact time of 120 minutes, optimum weight adsorbent 3 grams, the initial concentration of 50 ppm and a temperature of 22 °C, respectively. Due to limited active sites in the sorbent by increasing the initial chromium concentration, adsorbent dose and temperature, the removal efficiency decreases with increasing time efficiency increases. Experimental isotherms Freundlich and Langmuir isotherm equilibrium models revealed that sorption data with the Langmuir isotherm model, with a correlation coefficient higher and more consistent standard deviations less than the Freundlich isotherm models. In kinetic studies, the pseudo second model to attract hexavalent chromium knows index.

Conclusion: The results showed that the absorption kinetics of pseudo-quadratic model and the balance of the Langmuir isotherm model follows. Overall results of the tests showed that natural zeolite clinoptilolite can be as economically attractive, effective and inexpensive for the removal of hexavalent chromium from contaminated drainage water and wastewater use.

Keywords: Adsorption, Chromium, Zeolite clinoptilolite, Isotherm model, Kinetic model

* Corresponding Author; Email: abbaskhashei@birjand.ac.ir