مجلة محيط شناسي ،سال سي و چهارم،شمارة ٤٨ زمستان٨٧،صفحة ١-١٢

مطالعة آزمايشگاهي جذب و انتقال كادميم در حضور بار بستر

علي مهدوي*[١]، محمد حسين اميد[٢] ، محمدرضا گنجعلي[٣]

١-دانشجوي دكتري سازه‌هاي آبي ،دانشكدةآب و خاك، پرديس كشاورزي و منابع طبيعي دانشگاه تهران

٢-دانشيار گروه آبياري و آباداني، دانشكدةآب و خاك، پرديس منابع طبيعي دانشكاه تهران

٣-استاد دانشكدة شيمي پرديس علوم دانشگاه تهران

تاريخ دريافت: ٨٧/٣/٤ تاريخ پذيرش:٨٧/٨/١٢

چكيده

اثر متغيرهاي محيطي بر جذب فلزات سنگين به طور گسترده‌اي به‌وسيلة آزمايش در راكتورها بررسي شده است. اما به دليل مكانيسم حركت رسوبات، اثرات متقابل بين آب، رسوب و فلزات سنگين در آنها با آنچه در شرايط طبيعي اتفاق مي‌افتد، متفاوت است. در اين مطالعه سينتيك جذب كادميم در يك كانال دايره‌اي و همچنين راكتورها بررسي شده و تغييرات غلظت كادميم با زمان در آب و رسوب اندازه‌گيري شد. در ضمن با استفاده از نتايج به‌دست آمده، اثر مشخصه‌هايي چون دما، شوري، pH، غلظت كادميم و غلظت رسوب بر جذب مورد بررسي قرار گرفت. نتايج نشان داد كه راكتورها ميزان جذب نهايي و نرخ جذب را بيش از مقدار واقعي تخمين مي‌زنند. افزايش دما و غلظت كادميم سبب افزايش ميزان جذب در واحد جرم رسوب مي‌شود، اما با افزايش غلظت درصد كادميم حذف شده از محلول كاهش مي‌يابد. همچنين نتايج نشان داد كه افزايش غلظت رسوب سبب كاهش مقدار كادميم جذب شده در واحد جرم رسوب مي‌شود اما به‌هرحال ميزان كل كادميم حذف شده افزايش مي‌يابد. اگرچه تحقيقات قبلي نشان داده است كه pH بيش از ۶ تأثير چنداني بر جذب ندارد، اما اين تحقيق نشان داد كه در شرايط آبراهه‌هاي طبيعي افزايش pH باعث رسوب كربنات كلسيم مي‌شود كه تأثير زيادي بر ميزان جذب نهايي و زمان رسيدن به تعادل دارد. بنابراين در مدلسازي انتقال و تبديل فلزات سنگين بايد جذب توسط كربنات كلسيم را در pHهاي مختلف در نظر گرفت.

كليد واژه

بار بستر- جذب- كانال دايره‌اي- انتقال آلودگي- فلزات سنگين

سرآغاز

حضور رسوبات در ستون آب و همچنين بستر، به دليل تمايل يون‌هاي فلزي براي جذب شدن به ذرات رسوب، نقش مهمي در انتقال و سرنوشت يون‌هاي فلزات سنگين در رودخانه‌ها، درياچه‌ها و اقيانوسها بازي مي‌كند. فلزات سنگين كه به رودخانه‌هاي طبيعي وارد مي‌شوند جذب ذرات رسوب معلق و همچنين ذرات بستر مي‌شوند و بدين ترتيب از فاز محلول خارج و به فاز جامد وارد مي‌شوند. اين فرايند تا حدودي يك فرايند خودپالايي است (Fornster and Gottfried 1981; Herut et al. 1995; Bird and Evenden 1996). از طرف ديگر ذرات رسوب آلوده در بعضي از شرايط محيطي ممكن است فلزات سنگين را آزاد كرده و تبديل به يك منبع ثانويه آلودگي شوند (Huang, 2003). بنابراين فهم مكانيسم جذب رسوبات و مشخصه‌هاي مؤثر بر آن ضروري است. پتانسيل اثر متغيرهاي محيطي بر جذب فلزات سنگين به طور گسترده‌اي توسط آزمايش‌هاي راكتوري تحقيق شده است(Soong, 1974; Jenne, 1976; Benjamin and Leckie, 1980; McKinley and Jenne, 1991; Gagnon et al, 1992; Warren and Zimmerman, 1994; Bertin and Bourg; 1995; Jain and Ram, 1997a,b; Patrick and Verloo, 1998; Wang and Chen, 2000, Jain and Sharma, 2001; Sharma et al, 2007, Sharma and Weng, 2007).

اين مطالعات بيشتر بر اساس مشخصه‌هايي نظير غلظت فلزات سنگين، نوع فلزات سنگين، حضور يون‌هاي فلزي ديگر، نوع مواد معدني تشكيل دهندة رسوب، منبع رسوب، دانه‌بندي رسوب، غلظت

نويسندة مسئول:تلفن: ٠٢٦١-٢٢٤١١١٩

E-mail: almazdeh@yahoo.com

رسوب، شوري، pH، پتانسيل اكسيداسيون و احيا و دما انجام شده است. Huang (1993) و Huang and Wan (1995) مروري كامل بر كارهاي انجام شده در اين زمينه انجام داده‌اند. راكتورهاي مورد استفاده در CSBR[1] معمولاً حجمي كمتر از ١٠٠ ميلي‌ليتر دارند (Huang and Wan, 1995) و حجم مشخصي از آب، رسوب و يون فلز سنگين به طور پيوسته در آنها مخلوط مي‌شود. در نتيجة حركت آب، رسوب و يون فلز سنگين در چنين راكتورهايي به طور قابل توجهي متفاوت از شرايط طبيعي است. به عنوان مثال شدت آشفتگي در چنين راكتورهايي يكنواخت‌تر و بيشتر از رودخانه‌هاست كه منجر به تماس تناوبي بيشتر بين ذرات رسوب و يون‌هاي فلزي سنگين مي‌شود (Huang, 2001).

Taqvy وهمكاران(2006) جذب كادميم بر ماسه‌هاي ساحلي را در سرعت‌هاي متفاوت بررسي كردند. تحقيقات آنها نشان داد كه جذب ماكزيمم در سرعت‌هاي لرزشي حدود ١٠٠strokes/min اتفاق خواهد افتاد. Huang و همكاران(2007) اثر الگوهاي انتقال رسوب را بر جذب يون‌هاي كادميم توسط ذرات رسوب با تغيير شرايط ارتعاشي در راكتورهايي كه به طور معمول مورد استفاده قرار مي‌گيرد، بررسي كرد و نتايج آن را با تانك شبيه‌ساز آشفتگي[2] (كه در آن آشفتگي جريان مشابه آبراهه‌هاي روباز توسط حركت صفحات مشبك ايجاد مي‌شود) مقايسه كردند. نتايج اين تحقيق خطاي مثبت زيادي در تخمين توانايي جذب رسوبات و به ويژه نرخ جذب در آزمايش‌هاي راكتوري نشان داده است. از آنجايي كه جابه‌جايي كه يكي از عوامل مهم در انتقال آلودگي و رسوب است، در آزمايش‌هاي TST در نظر گرفته نشده است، نتيجة اين روش، شبيه‌سازي مناسبي از شرايط طبيعي نيست.

در تحقيق حاضر براي شبيه‌سازي بهتر شرايط طبيعي، يك كانال دايره‌اي كه وسيله‌اي معمول در تحقيقات انتقال رسوبات چسبنده است، استفاده شد. به منظور مقايسه، آزمايش‌هاي انجام شده در كانال به صورت راكتوري نيز انجام شد. نتايج نشان داد كه در آزمايش‌هاي راكتوري مقدار نهايي جذب و همچنين نرخ جذب بيش از مقدار واقعي تخمين زده مي‌شود و در نهايت با استفاده از نتايج اين آزمايش‌ها، اثر مشخصه‌هاي مختلف بر سينتيك جذب مورد بررسي قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

رسوب

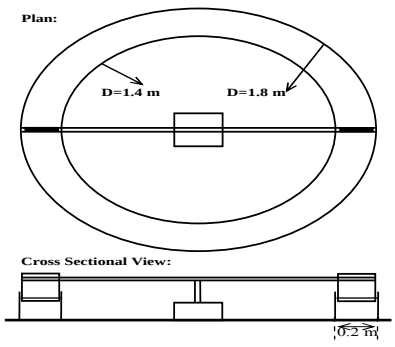
نحوة جذب فلزات سنگين توسط رسوبات ريزدانه (كمتر از ٥٠ ميكرومتر) به طور گسترده‌اي مطالعه شده است. اگرچه ذرات رس و سيلت، يون‌هاي فلزي را بهتر از ذرات درشت دانه جذب مي‌كنند، اما بايد توجه داشت كه در اغلب رسوبات رودخانه‌اي ٩٠ تا ٩٥ درصد ماسه و كمتر از ١٠ درصد رس و سيلت وجود دارد. بنابراين در سيستم‌هاي رودخانه‌اي با ماسة زياد، بايد سهم كلي ماسه در جذب يون‌هاي فلزي در نظر گرفته شود (Jain and ram, 1997a, b; Jain and Ali, 2000). در اين مطالعه ماسة درشت دانه (d=٠/٥٢٥mm) استفاده شد. رسوبات با استفاده از الكهاي استاندارد، الك شده و در محلول اسيد نيتريك ١٠ درصد به مدت ٢۴ ساعت براي حذف كادميم احتمالي غوطه‌ور شد. سپس رسوبات به طور كامل با آب مقطر شسته شد تا آب بي رنگ ملاحظه شود.

فلز سنگين

كادميم به عنوان فلزي سمي از طريق فاضلاب صنايع آبكاري فلزي، صنايع باطري‌هاي نيكل-كادميم، كودهاي فسفاته، حفر معادن، رنگ‌ها و تثبيت‌كننده‌ها وارد آبراهه‌ها مي‌شود (Low and Lee, 1991). از آنجايي‌كه مسموميت كادميم اثر شديدي بر سلامت انسان دارد، فهم شرايط و مكانيسم كنترل كنندة حركت و توزيع آن در محيط زيست بسيار مهم است. بنابراين در اين تحقيق كادميم به عنوان فلز سنگين مورد مطالعه، در نظر گرفته شد. محلول ٣٠٠٠ppm كادميم از طريق حل ١٠/٢۶٨ گرم $3CdSO_4, 8H_2O$ در ١۵٠٠ ميلي ليتر آب مقطر تهيه شد و براي تمام آزمايش‌ها استفاده شد. اندازه‌گيري‌هاي كادميم به‌وسيلة دستگاه ICP-OES Varian VISTA-MPX انجام شد.

كانال

به منظور شبيه‌سازي شرايط طبيعي يك آبراهه روباز، كانالي دايره‌اي به عرض ٠/٢ متر مطابق شكل شمارة (١) مورد استفاده قرار گرفت. كانالهاي دايره‌اي در آزمايش‌هاي رسوبات چسبنده شناخته شده هستند.



شكل شمارة(١): پلان و مقطع عرضي كانال دايره‌اي

تعدادي از محققان از فلومهاي دايره‌اي براي مطالعة انتقال رسوبات چسبنده استفاده كرده‌اند (Partheniades et al. ,1966; Mehta and Partheniades,1973; Fukuda and Lick,1980; Sheng,1988; Delo,1988 and Maa, 1989). كانالهاي دايره‌اي از يك آبراهه دايره‌اي به همراه يك پوشش حلقوي چرخنده كه مماس بر سطح آب قرار مي‌گيرد، تشكيل شده‌اند. در بعضي از آنها هر دو جزء، در دو جهت مخالف مي‌چرخند.

كانال دايره‌اي مورد استفاده در اين تحقيق داراي قطر متوسط ۱/۶ متر، عرض ۰/۲ متر و عمق ۰/۱۵ متر است. كانال روي يك پاية ثابت ۲m*۲m نصب شد و از دو پدال چرخنده براي حركت آب و رسوب در داخل كانال استفاده شد. به منظور ارزيابي نتايج، آزمايش‌ها به صورت راكتوري نيز انجام شد.

روش‌ها

براي انتخاب محدودة مشخصه‌هاي مؤثر بر جذب، داده‌هاي سه سال از رودخانه كارون ارزيابي شد. با توجه به داده‌هاي رودخانه كارون و محدوديتهاي آزمايشگاهي، محدوده مشخصه‌ها مطابق با جدول شمارة(۱) انتخاب شد.

جدول شمارة(۱): محدودة مربوط به مشخصه‌هاي مورد استفاده در آزمايش‌ها

Parameter	*Max*	*Mean*	*Min*
Temprature	۳۰	۲۰	۱٤
Ec(μS/cm)	۳۲۰۰	۱٤۱۲	٦۰۰
HCO_3^- *(meq/lit)*	۳/٤۳	۲/۷۱	۲/۲٤
pH	۸/٥	۷/۹	۷/۳
Dimeter (mm)	۰/٥٤٥	--	۰/۱٦۳
Sed. Con.(gr/lit)	۱۱/٥٤	--	۲/۳
Cd con.(ppb)	۴۱٥	--	۱٥۰

از آنجايي‌كه بي‌كربنات يك بافر معمول در سيستم‌هاي آبي طبيعي است. از غلظت ۳meq/lit نمك $NaHCO_3$ به عنوان بافر در تمامي آزمايش‌ها استفاده شد.

ليست آزمايش‌هاي انجام شده به همراه مقادير مربوط به مشخصه‌هاي هر آزمايش در جدول شمارة (۲) آورده شده است. FR و BD كه در اين جدول نشان داده شده است، به ترتيب مربوط به آزمايش‌هاي كانال و راكتور است. از HNO_3 و NaOH رقيق شده براي تنظيم pH در تمامي آزمايش‌ها و از NaCl كه نمك غالب در اكثر رودخانه‌ها است، براي تنظيم هدايت الكتريكي(EC) استفاده شد.

جدول شمارة(۲): شرايط آزمايشگاهي مربوط به هر آزمايش

No.	*Temp. (°C)*	*pH*	*EC (μS/cm)*	*Cd Con. (ppb)*	*Sed.Con. (gr/lit)*
FR1	۳۰	۹	۳۲۰۰	۳۰۰	۱۱/٥٤
FR2	۳۰	۹	۳۲۰۰	۱٥۰	۱۱/٥٤
FD1	۳۰	۸/٥	۳۲۰۰	۳۰۰	۱۱/٥٤
BD1	۳۰	۸/٥	۳۲۰۰	۳۰۰	۱۱/٥٤
FD2	۳۰	۸/٥	۳۲۰۰	۱٥۰	۱۱/٥٤
BD2	۳۰	۸/٥	۳۲۰۰	۱٥۰	۱۱/٥٤
BD3	۲۲	۸/٥	۳۲۰۰	٤۱۷	۴/۶۲
FD4	۲۲	۸/٥	٦۰۰	٤۱۷	۳/۸٥
BD4	۲۲	۸/٥	٦۰۰	٤۱۷	۳/۸٥
FD5	۲۲	۸/٥	۳۲۰۰	۳۰۰	۱۱/٥٤
BD5	۲۲	۸/٥	۳۲۰۰	۳۰۰	۱۱/٥٤
FD6	۲۲	۸/٥	۳۲۰۰	٤۱۷	۱۱/٥٤
BD6	۲۲	۸/٥	۳۲۰۰	٤۱۷	۱۱/٥٤
FD7	۲۲	۸/٥	٦۰۰	٤۱۷	۴/۶۲
BD7	۲۲	۸/٥	٦۰۰	٤۱۷	۴/۶۲

آزمايش‌هاي كانال

آزمايش‌هاي كانال را به دو دسته مي‌توان تقسيم كرد. در آزمايش‌هاي FR1 و FR2 از آب شهر (EC=650 μS/cm) استفاده شد، در حالي‌كه در بقية آزمايش‌ها از آب مقطر براي انجام آزمايش‌ها استفاده شد.

قبل از هر آزمايش، كانال از اسيد نيتريك ۰/۱ درصد پر مي‌شد و به مدت سه ساعت براي حذف ناخالصي‌هاي احتمالي به كار انداخته مي‌شد. سپس با استفاده از آب مقطر به طور كامل شسته و تا ارتفاع ۰/۱۳ متر (۱۳۰ ليتر)از آب شهر / آب مقطر پر مي‌شد. سپس سرعت جريان برابر ۰/۷m/s و دماي آب به كمك دو بخاري آكواريم ۳۰۰W روي مقدار مورد نظر تنظيم مي‌شد. پس از آن رسوب به سيستم اضافه و pH و EC با استفاده از NaOH، اسيد نيتريك و NaCl تنظيم مي‌شد.

براي اختلاط سريع، محلول كادميم رقيق شده (با آب كانال) به آب كانال اضافه شده و در گامهاي زماني مشخص نمونه‌گيري انجام شد. مقدار كادميم محلول موجود در هر نمونة اندازه‌گيري شده و بر اساس آن مقدار كادميم جذب شده در هر زمان با استفاده از روابط زير تعيين شد:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \qquad (۱$$

$$\%\,\text{Sorption} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \qquad (٢$$

كه در آن q_t، مقدار كادميم جذب شده در واحد جرم رسوب در زمان t ، C_0 و C_t به ترتيب غلظت محلول در t=0 و t=t (µgr/lit)، V حجم آب (١٣٠ ليتر) و W، وزن رسوبات است.

آزمايش راكتوري

آزمايش‌هاي راكتوري به‌منظور مشاهدة اثر شدت آشفتگي و حركت رسوبات بر فرايند جذب انجام شد. در اين سري از آزمايش‌ها، براي هر آزمايش تا بيست فلاسك در نظر گرفته شد كه هر يك از آنها مربوط به يك مدت زمان آزمايش بود.

در اين آزمايش‌ها ابتدا محلولي با غلظت كادميم مورد نظر تهيه شد و مشخصه‌هاي pH و EC به مقدار مطلوب رسانده شد. سپس ١٠٠ ميلي‌ليتر از محلول تهيه شده به همراه مقدار معيني از رسوب (بسته به هر آزمايش) در داخل هر فلاسك ريخته شد. هر فلاسك به مدت لازم در داخل شكر قرار داده شد و بعد از آن نمونه‌گيري بعمل آمد.

نتايج و بحث

سينتيك جذب

مطالعات سينتيك براي تعيين نرخ جذب كادميم انجام شد. منحني جذب تجمعي كادميم نسبت به زمان براي هر آزمايش در شكل شمارة(٢) نشان داده شده است.

همان‌طوركه مشاهده مي‌شود جذب كادميم داراي رفتار دو مرحله‌اي نسبت به زمان است. در واقع واكنش جذب، با سرعت بالا آغاز شده و به مرور زمان از سرعت آن كاسته مي‌شود و در نهايت به مقدار ثابتي مي‌رسد.

مدل شبه مرتبة يك

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \qquad (٣$$

و مدل شبه مرتبة دو

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (٤$$

به داده‌ها برازش داده شد (Azizian, 2004). در معادلات فوق k_1 ، ثابت نرخ مدل شبه مرتبة يك، k_2 ثابت نرخ مدل شبه مرتبة دو، q_t و q_e، بترتيب مقادير كادميم جذب شده در زمان t و زمان تعادل است. مقادير R^2، خطاي معيار برآورد براي مدل شبه مرتبة يك و دو و همچنين ثابت‌هاي نرخ مربوط به هر يك از اين معادلات در جدول شمارة (٣) آورده شده است.

مقدار S.E. از رابطة زير محاسبه مي‌شود (Shariatmadari et al, 2006).

$$\text{S.E.} = \left(\frac{\sum (q_t - q'_t)^2}{n-2} \right)^{0.5} \qquad (٥$$

كه در آن q'_t ، مقدار كادميم جذب شده در زمان t است كه از روابط ٣ يا ۴ به‌دست آمده است و n، تعداد اندازه‌گيري‌هاست. با دقت در جدول شمارة(٣) مشخص مي‌شود كه، مدل شبه درجة يك با نتايج راكتور و ٣ آزمايش از ٦ آزمايش كانال تطابق خوبي ندارد درحالي‌كه مدل شبه درجة دو هم با نتايج راكتور و هم با نتايج كانال برازش خوبي دارد.

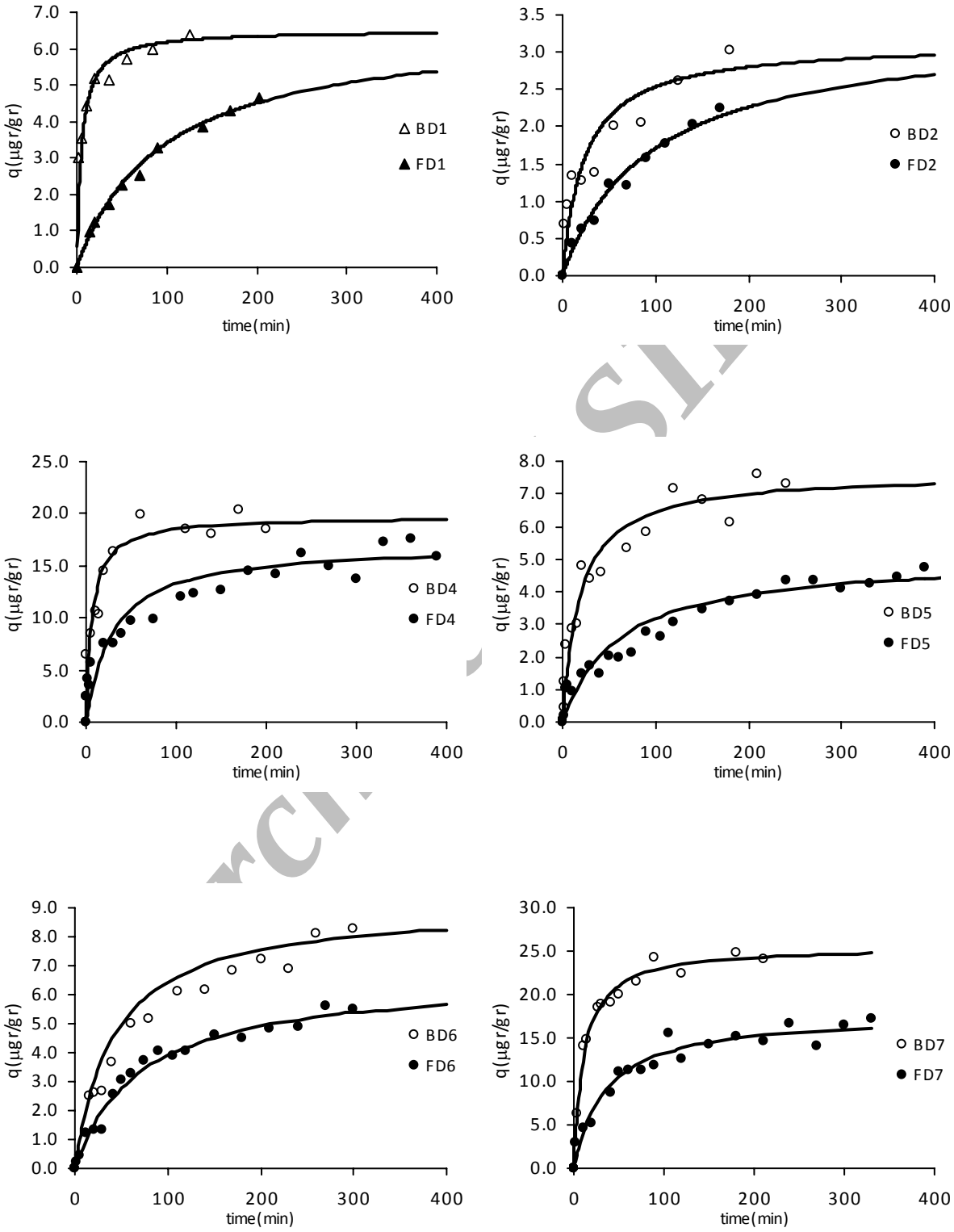
بنابراين به نظر مي‌رسد كه مدل شبه درجة دو مدلي مناسب براي بيان سينتيك جذب در اين تحقيق است. اين نتيجه با نتايج Ho and McKay(1999) و Azizian(2004) تطابق دارد.

تغييرات غلظت جذب شده به رسوب نسبت به زمان توسط رابطة انتشار سهموي (Sparks, 1995) به‌صورت زير، كنترل شد.

$$q_t = K_{id} t^{1/2} \qquad (٦$$

كه در آن K_{id}، ثابت نرخ انتقال ميان ذره‌اي[٣] ($\mu gr\ gr^{-1}\ min^{-1/2}$) است. مقادير K_{id}، R^2 و S.E. مربوط به هر آزمايش در جدول شمارة (٣) آورده شده است. با توجه به جدول شمارة (٣)، نتايج مربوط به آزمايش‌هاي راكتوري از فرض انتشار سهموي پيروي نمي‌كند. اين مسئله در شكل شمارة (٣) نيز نشان داده شده است.

همان‌طوركه در ستون سمت چپ شكل شمارة (٣) مشاهده مي‌شود، نمودار q_t نسبت به $t^{1/2}$ در آزمايش‌هاي كانال، خطي با شيب ثابت در طول زمان آزمايش است، در حالي‌كه جذب در آزمايش‌هاي راكتوري رفتاري دو مرحله‌اي نشان مي‌دهد (ستون سمت راست). اين موضوع نشانگر اثر قابل توجه نوع حركت رسوب بر ثابت ميان ذره‌اي است.



شكل شمارة(۲): جذب تجمعي كادميم نسبت به زمان در آزمايش‌هاي مختلف

جدول شمارة(٣): مقادير مشخصه‌هاي هر برازش براي آزمايش‌هاي مختلف

No.	مدل شبه مرتبة ١			مدل شبه مرتبة دو				انتشار سهموي		
	k_1	R^2	S.E	k_2	q_e	R^2	S.E	k_{id}	R^2	S.E.
FD1	٠/٠١١٢	٠/٩٨٥	٠/١٦٩	٠/٠٠١٦	۴/٣٠*	٠/٩٧٧	٠/١٤٢	٠/٣٥٦٠	٠/٩٩٤	٠/١١٤
BD1	٠/٠٤٣١	٠/٨٧٦	١/٦١٨	٠/٠٢٨٧	٦/٣١*	٠/٩٩٧	٠/٥٤٣	٠/٣٢٦٠	٠/٨٩٥	١/١٢٩
FD2	٠/٠١٠٥	٠/٩٨٥	٠/١١٦	٠/٠٠٢٧	٢/٢٤*	٠/٨٩٥	٠/١١٩	٠/١٨٩٠	٠/٩٧٩	٠/٠٩٢
BD2	٠/٠٢٠٩	٠/٨٨٩	٠/٤٨٦	٠/٠١٣٥	٢/٧٥	٠/٩٤٩	٠/٣٧٤	٠/١٨٢٨	٠/٩٦٥	٠/٢٤٧
BD3	٠/٠٠٩٥	٠/٧٦٠	١/٦٢٠	٠/٠٠١٨	١٥/٠٣	٠/٩٧٢	١/٠٤٣	٠/٧٨٦٦	٠/٩١٤	١/٣٩٠
FD4	٠/٠٠٩٥	٠/٦٧٦	٢/٥٦٠	٠/٠٠٢٠	١٧/٠٩	٠/٩٧٣	١/٨٢٠	٠/٧١٩٢	٠/٩٤٩	١/١٩٩
BD4	٠/٠٢٢٠	٠/٤٣٠	٥/٤٢٠	٠/٠٠٧٨	١٩/٧٣	٠/٩٩٣	٢/٦٤٠	٠/٩٢٩٧	٠/٧٧١	٢/٤٩٦
FD5	٠/٠٠٦٥	٠/٩٤٠	٠/٢٣٥	٠/٠٠٣٢	٥/١٠	٠/٩٦٠	٠/٣٩٣	٠/٩٧٠٠	٠/٩٧٠	٠/٢٦٠
BD5	٠/٠١٨٠	٠/٧١٠	١/١٩٥	٠/٠٠٧١	٧/٦٣	٠/٩٨٢	٠/٦٤٥	٠/٤٢٧٣	٠/٨٨٤	٠/٧٩٧
FD6	٠/٠١٣٢	٠/٧٧٠	٠/٣٣٩	٠/٠٠٢٢	٦/٦٣	٠/٩٦٩	٠/٢٧٨	٠/٣٣٦٨	٠/٩٣٣	٠/٤٥٩
BD6	٠/٠١٢٤	٠/٩٠٥	٠/٩٧٠	٠/٠٠٢٧	٩/٠٩	٠/٩٨٤	٠/٥٢٥	٠/٤٤٣٧	٠/٩٤٣	٠/٥١٣
FD7	٠/٠٠٩٧	٠/٧٣٨	٢/٤٤٠	٠/٠٠١٦	١٧/٨٧	٠/٩٧٦	١/٢٠٩	٠/٧٩٩٩	٠/٨٦٧	١/٦٣٥
BD7	٠/٠٥٠٣	٠/٥٦٧	٢/٦٧٠	٠/٠٠٣٦	٢٥/٥٥	٠/٩٩٧	١/٠١٨	١/٩٦٣٥	٠/٨٨٢	٥/٢٧٠

* مقدار جذب در زمان ١٧٠ دقيقه

اثر حركت رسوبات

نتايج آزمايش‌هاي راكتوري و كانال در شكل شمارة (٢) نشان داده شده است. با توجه به اين شكل، نوع حركت رسوب اثر قابل ملاحظه‌اي بر فرآيند جذب دارد. از جدول شمارة (٣) مشخص مي‌شود كه در آزمايش‌هاي راكتوري مقدار q_e و ثابت نرخ جذب بيش از مقدار واقعي تخمين زده مي‌شود. اين يافته با نتايج Huang (2003) تطابق دارد. با توجه به نمودارهاي ستون سمت راست شكل شمارة (٣) ملاحظه مي‌شود كه فرآيند جذب در آزمايش‌هاي راكتوري برخلاف آزمايش‌هاي كانال از يك فرآيند دو مرحله‌اي پيروي مي‌كند. در نتيجه براي مدلسازي صحيح فرآيند جذب چه به صورت سينتيك و چه به صورت تعادلي، مي‌بايد شرايط طبيعي حركت رسوبات درآبراهه‌هاي طبيعي را مد نظر قرار داد.

اثر غلظت

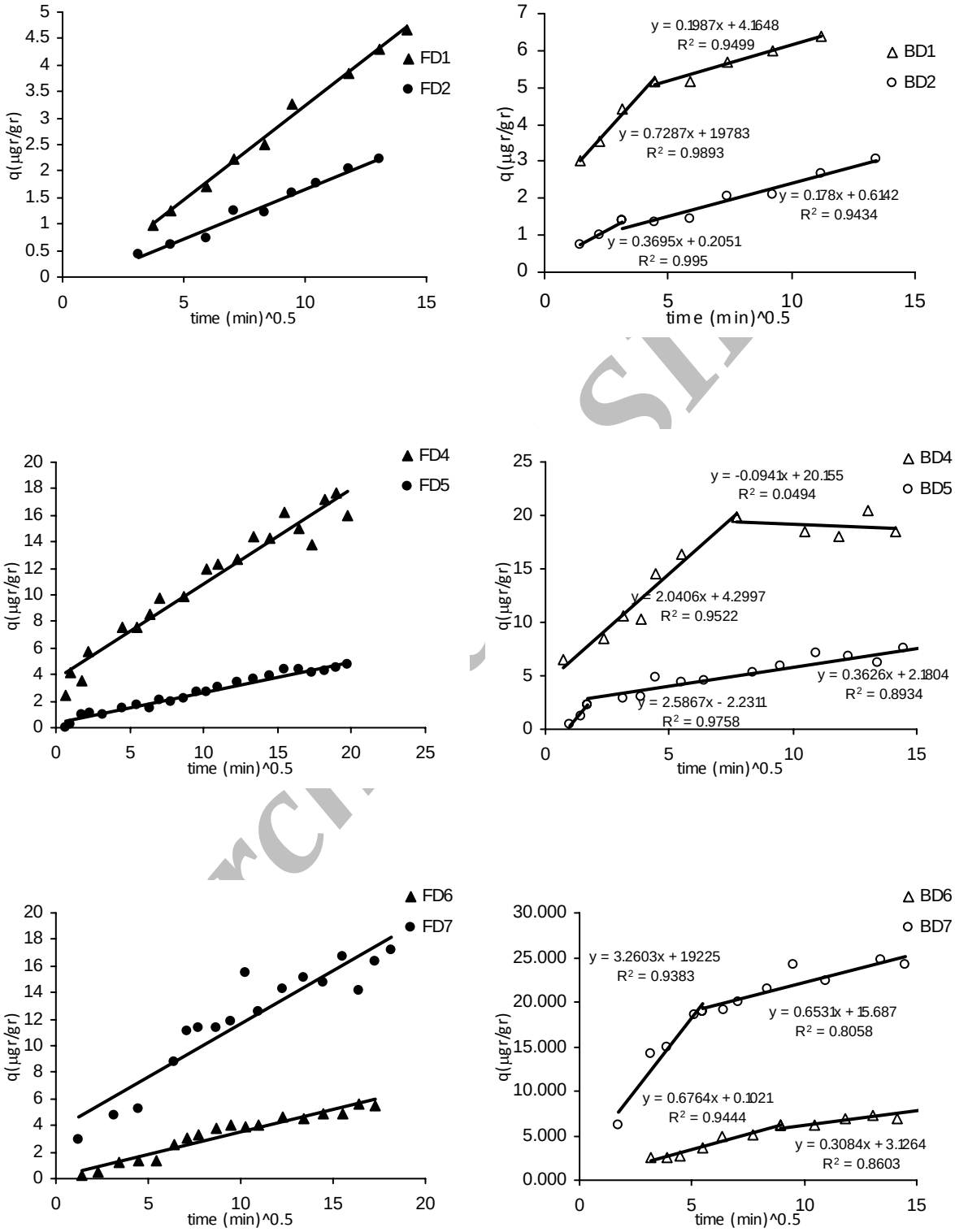
غلظت اولية فلز سنگين، اثر قابل توجهي بر فرآيند جذب دارد. ميزان جذب كادميم نسبت به زمان در شكل شمارة (۴)-الف براي غلظت ۴١٧ppb و ٣٠٠ppb در دماي ٢٢°C و در شكل شمارة (۴)-ب براي غلظت ١٥٠ppb و ٣٠٠ppb در دماي ٣٠°C نشان داده شده است.

همان‌طوركه در شكل مشخص است با افزايش غلظت كادميم مقدار جذب در واحد جرم رسوب افزايش مي‌يابد. اين در حالي است كه با توجه به جدول شمارة (٣) درصد كادميم حذف شده از محلول با افزايش غلظت كاهش مي‌يابد. در دماي ٢٢°C با افزايش غلظت كادميم ميزان جذب از ۵/١ به ۶/۶٣ ميكروگرم در هر واحد جرم رسوب افزايش مي‌يابد، اما درصد حذف از ١٩/٩٩ به ١٨/۴٣ درصد كاهش مي‌يابد. ميزان جذب در دماي ٣٠°C در مدت ١٧٠ دقيقه از ٢/٢٣٨ به ۴/٣ ميكروگرم بر گرم رسوب مي‌رسد و درصد حذف از ١٧/٢ به ١۶/۵ درصد كاهش يافته است. نتايج اين تحقيق، نتايج Sharma و همكاران (2007) را تأييد مي‌كند.

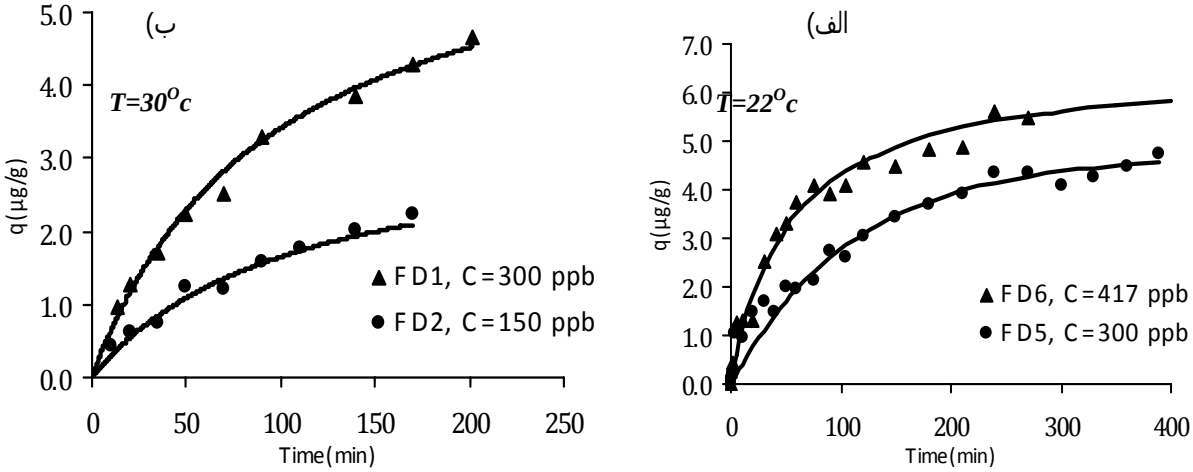
اثر دما

دما يكي از مشخصه‌هاي مؤثر بر جذب است. Jain and Sharma (2001) اثر دماهاي ٢٠، ٣٠ و ۴٠ درجه سانتيگراد بر جذب كادميم به رسوبات رودخانه هيندون را، مطالعه كردند. تحقيقات آنها نشان داد كه با افزايش دما جذب نيز افزايش مي‌يابد. اما بر خلاف نتايج ايشان مطالعه Sharma و همكاران (2007) نشان داد كه افزايش دما از ٢۵ تا ٣۵ درجه سانتيگراد سبب كاهش جذب مي‌شود. اثر دما بر جذب كادميم براي غلظت رسوب ١١/۵۴gr/lit، شوري ٣٢٠٠µS/cm، غلظت كادميم ۴١٧ppb و pH برابر با ٨/۵ مربوط به تحقيق حاضر در شكل شمارة (۵) نشان داده شده است.

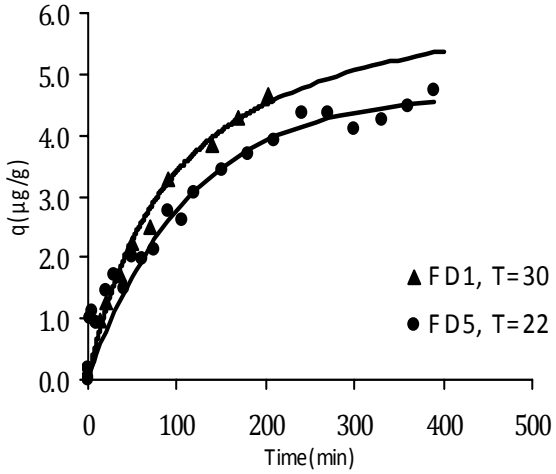
با توجه به شكل مشخص است كه افزايش دما به ميزان كمي باعث افزايش جذب شده است، بعلاوه با گذشت زمان ميزان اين افزايش، بيشتر مي‌شود. نتايج مطالعه حاضر، مطالعهSharma و Jain (2001)را تأييد مي‌كند.



شكل شمارة (۳): نمودارهاي انتشار بين ذره‌اي براي جذب كادميم: سمت راست وچپ به‌ترتيب مربوط به آزمايش‌هاي رآكتوري و كانال



شكل شمارة(۴): مقايسة اثر غلظت در دماهاي مختلف



شكل شمارة (۵): اثر دما بر جذب كادميم

اثر pH

pH، بعنوان متغير اصلي فرايندهاي جداسازي كه بر اساس پديدة جذب است، بيان شده است (Sharma, et al., 2007). اگرچه مطالعات حذف كادميم توسط ماسه و آب مقطر نشان داده است كه مقادير pH بيش از ۶ بر فرآيند جذب اثري ندارد (Jain and Sharma,2002; Taqvy, et al., 2006; Sharma, et al., 2007)، اما افزايش pH در محيطهاي طبيعي مي‌تواند باعث رسوب كربنات كلسيم شود.

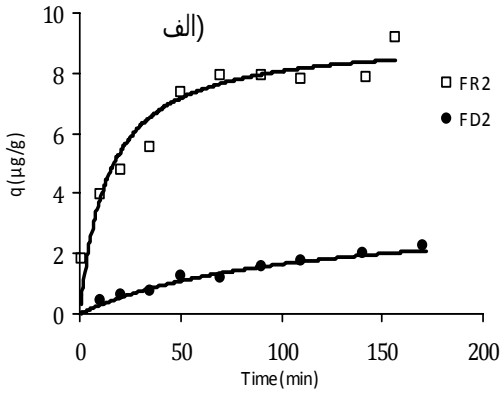
غلظت بي‌كربنات بيش از ۲ ميلي اكي‌والان بر ليتر و pH بيش از ۷/۵ (مانند رودخانه كارون و بسياري رودخانه‌هاي ديگر) مي‌تواند باعث رسوب كربنات كلسيم شود. در آزمايش FR2، مقدار pH محلول با افزودن NaOH بتدريج بالا برده شد تا به‌طور كامل كربنات كلسيم رسوب كند و در نهايت مقدار pH به ۹ رسانده شد. نتايج اين آزمايش (با استفاده از آب شهري) و FD2 (آب مقطر) در شكل شمارة (۶) الف نشان داده شده‌است. همانطور كه مشاهده مي‌شود مقدار كادميم جذب شده در اين آزمايش به‌طور قابل ملاحظه‌اي بيشتر از مقدار كادميم جذب شده در آزمايش FD2 است. مقادير q_e و درصد جذب بترتيب از ۳/۴۲ به ۹/۲۲ ميكروگرم بر گرم و از ۲۶/۲۷ به ۷۰/۹۲ درصد افزايش يافته است. با توجه به اثر ناچيز گزارش شده مربوط به pH بيش از ۶، اين تفاوت، ناشي از جذب كادميم توسط رسوب كربنات كلسيم است.

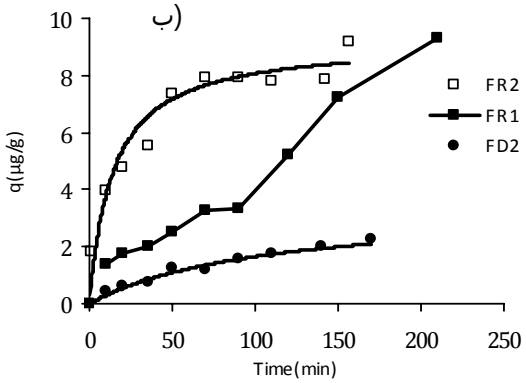
دقت در شكل شمارة (۶)-الف نشان مي‌دهد كه رسوب كربنات كلسيم نه فقط بر مقدار جذب تأثير مي‌گذارد، بلكه به‌طور قابل ملاحظه‌اي بر زمان رسيدن به تعادل نيز مؤثر بوده و باعث كاهش آن مي‌شود.

به منظور مطالعة اثر رسوب تدريجي كربنات كلسيم، مقدار pH در FR1 توسط NaOH به ۹ رسانده شد و در همان لحظه آزمايش، آغاز شد. نتايج اين آزمايش به همراه FR2 و FD2 در شكل شمارة(۶)-ب نشان داده شده است. همان‌طوركه مشاهده مي‌شود نمودار FR1، برخلاف FR2 و FD2 به‌دليل ايجاد منابع جديد جذب يك نمودار افزايشي نسبت به زمان است. به عبارت ديگر برخلاف حالتي كه در آن تمام $CaCO_3$ رسوب كرده است، زمان رسيدن به تعادل افزايش مي‌يابد. با توجه به اين نتايج براي مدلسازي انتقال و تبديل فلزات سنگين، بايستي احتمال رسوب كربنات كلسيم و اثرات آن بر حذف فلز سنگين را در نظر گرفت.

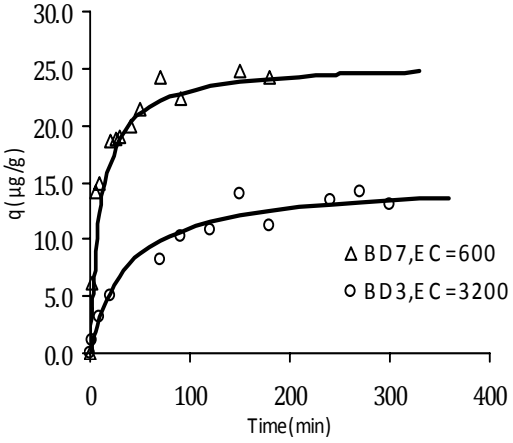
اثر شوري

اثر شوري بر جذب كادميم براي غلظت رسوب ۱۱/۵۴gr/lit، دماي ۲۲°C، غلظت كادميم ۴۱۷ppb و pH برابر با ۸/۵ در شكل شمارة(۷) نشان داده شده است.

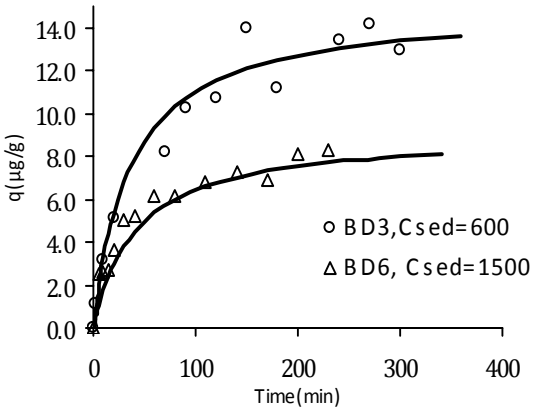




شكل شمارة(٦): اثر رسوب كربنات كلسيم: الف) به‌طور كامل رسوب يافته ب) درحال رسوب



شكل شمارة(۷): اثر شوري بر جذب كادميم



شكل شمارة(۸): اثر غلظت رسوبات بر جذب كادميم

با توجه به اين شكل و جدول شمارة(۳)، افزايش شوري باعث كاهش ميزان جذب از ۲۵/۵۵ به ۱۵/۰۳ ميكروگرم بر گرم رسوب مي‌شود. در ضمن درصد حذف از ۲۷/۹۵ به ۱۵/۸۵ درصد كاهش مي‌يابد.

اثر غلظت رسوبات

نتايج آزمايش‌هاي BD3 و BD6 به منظور مشاهده اثر غلظت رسوبات بر ميزان جذب در شكل شمارة (۸) نشان داده شده است. در اين مقايسه مقدار pH برابر ۸/۵، شوري ۳۲۰۰µS/cm، دما ۲۲°C و غلظت كادميم نيز برابر ۴۱۷ppb بوده است.

همان‌طوركه در شكل ديده مي‌شود، افزايش غلظت رسوب باعث كاهش ميزان كادميم جذب شده در واحد رسوب مي‌شود. با توجه به جدول شمارة (۳)، با افزايش غلظت رسوب، ميزان جذب در يك گرم رسوب از ۱۵/۰۳ به ۹/۰۹ ميكروگرم كاهش مي‌يابد. نكتة مهم در اين خصوص اين است كه اگرچه ميزان كادميم در واحد جرم رسوب كاهش مي‌يابد، اما درصد حذف كادميم از ۱۵/۸۵ به۲۷/۴ درصد افزايش مي‌يابد.

بحث و نتيجه‌گيري

اثر نوع حركت رسوبات، دما، شوري، غلظت رسوبات، غلظت اولية محلول كادميم و رسوب كربنات كلسيم بر جذب كادميم با استفاده از يك سري آزمايش‌هاي رآكتوري و كانال دايره‌اي بررسي شد:

- بررسي اثر رسوب كربنات كلسيم نشان داد كه حضور رسوب كربنات كلسيم به ميزان چشمگيري بر ميزان جذب كادميم و همچنين زمان رسيدن به تعادل اثر مي‌گذارد. اگر شرايطي به وجود آيد كه كربنات كلسيم موجود در آب به طور كامل رسوب كرده باشد، مقدار كادميم جذب شده افزايش يافته و زمان رسيدن به تعادل به ميزان چشمگيري كاهش مي‌يابد. بالعكس در زماني كه كربنات كلسيم به تدريج شروع به رسوب كردن مي‌كند، به دليل ايجاد منابع جديد در هر لحظه، هم مقدار كادميم جذب شده و هم زمان تعادل افزايش مي‌يابد. بنابراين در مدلسازي انتقال و تبديل آلودگي فلزات

سنگين در به pHبيش از ٧/٥ و غلظت بي‌كربنات بـيش از ٢/٥ ميلـي اكي‌والان بر ليتر بايستي اثر جذب توسط رسوب كربنات كلـسيم را در نظر گرفت؛

- اگرچه در هنگام افزايش غلظت اوليه كادميم، ميزان كـادميم جـذب شده كلي و در واحد جرم رسوب افزايش مي‌يابد، امـا درصـد كـادميم حذف شده از محلول كاهش مي‌يابد؛

اين تحقيق نشان داد كه:

- افزايش شوري هم باعث كاهش جذب در واحد جرم رسوب مي‌شود و هم ميزان كل كادميم حذف شده را كاهش مي‌دهد؛

- كاهش غلظت رسوب سبب افزايش ميزان جـذب كـادميم در واحـد جرم رسوب مي شود ولي ميزان كل كـادميم حـذف شـده از محلـول كاهش مي‌يابد؛

- افزايش دما از ٢٢ تا ٣٠ درجة سانتيگراد باعث افزايش ناچيز جـذب مي‌گردد. با توجه به نتايج متفاوت در تحقيقات گذشته نشان مـي‌دهـد كه اثر دما بسته به نوع رسوب و شرايط شيميايي متفاوت است.

- نوع حركت رسوب بر ميزان جذب و زمان رسيدن بـه تعـادل تـأثير مي‌گذارد. فرآيند جذب در آزمايش‌هاي كانـال، زمـان بيـشتري بـراي رسيدن به تعادل در مقايسه با آزمايش‌هاي راكتوري و TST دارد.

- مقـدار كـادميم جـذب شـده در آزمـايش‌هـاي راكتـوري بيـشتر از آزمايش‌هاي كانال است. در نتيجة نوع حركت رسوب از مشخصه‌هاي بسيار تأثير گذار بر فرآيند جذب اسـت. بنـابراين در مطالعـة سـينتيك فرآيند جذب، بايد حركت طبيعي ذرات رسوب در رودخانـه‌هـا در نظـر گرفته شود.

تشكر و قدر داني

اين تحقيق در راستاي برنامه‌ها و اهداف قطب علمي ارزيابي و بهسازي شبكه‌هاي آبياري و زهكشي و با حمايت‌هاي اعتبار ويژه پژوهشي دانشگاه و اعتبار قطب ياد شده به انجام رسيد. بدين‌وسيله از معاونت محترم دانشگاه تهران و دبيرخانة قطب‌هاي علمي كشور تشكر و قدرداني مي‌شود.

يادداشت‌ها

1- Continuously stirred batch reactor
2- Sedimentation turbulence tank (TST)
3- Intra-particle transport

منابع مورد استفاده

Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, J. Colloid Interf. Sci., Vol. 276, 47–52.

Benjamin M. M. and J. O., Leckie. 1980. Adsorption of metals at oxide surface: Effects of the concentrations of adsorbate and competing metals. In Contaminants and Sediments (Edited by Baker R. A.), Vol. 2, 305-322. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.

Bertin C. and A. C. M., Bourg. 1995. Trends in the heavy metal content (Cd, Pb, Zn) of river sediments in the drainage basin of smelting activities, Wat. Res., Vol. 29, 1729-1736.

Bird, G. A. and W. G., Evenden. 1996. Transfer of ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{95}Tc, ^{134}Cs and ^{238}U from water to organic sediment, Water, Air, Soil Pollut., Vol. 86, 251–261.

Delo, E. A. 1988. The behaviour of Estuarine muds during tidal cycles, Rep. SR 138, Hydraulic Research Station, Wallingford, England.

Fornster, U. and T. W., Gottfried. 1981. Metal pollution in the aquatic environment, 2nd Ed., Berlin: Springer-Verlag.

Fukuda, M. K. and W., Lick.1980. The entrainment of cohesive sediments in fresh water, J. Geophys. Res., 85(C5), 2813-2824.

Gagnon, C., M. Arnac and J. R., Brindle.1992. Sorption interactions between trace metals (Cd and Ni) and phenolic substances on suspended clay minerals, Wat. Res., Vol. 26, 1067-1072.

Herut, B., et al.1995. Trace metals in sediments at the lower reaches of mediterraneancoastal rivers, Israel, Water Sci. Technol., 32(9-10), 239–246.

Ho, Y.S. and G., McKay. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., 34, 451–465.

Huang, S.L. 1993. The effect of sediment motion on transport-transformation of heavy metal pollutants, Ph.D Dissertation. Chinese Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power Research, Beijing, China.

Huang, S.L.and Z. H. ,Wan. 1995. Present state of experimental research on heavy metal pollutant adsorption-desorption by sediment, International Journal of Sediment Research, 10(3), 69–81.

Huang, S.L.2001. Cadmium adsorption by sediment in a turbulence tank, Water Research, 35(11), 2635–2644.

Huang, S.L. 2003. Investigation of cadmium desorption from different sized-sediment, Journal of Environmental Engineering (ASCE), 129(3), 241–247.

Huang, S.L., C.N. Ng, G. Qi-zhong. 2007. Experimental investigation of the effect of flow turbulence and sediment transport patterns on the adsorption of cadmium ions onto sediment particles, Journal of Environmental Sciences, Vol.19, 696-703.

Jain, C. K. and D. Ram. 1997a. Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali, Water Res., 31(1), 154–162.

Jain, C. K. and D., Ram. 1997b. Adsorption of metal ions on bed sediments, Hydrol. Sci. J., Vol.42, No.5, 713–723.

Jain, C. K. and I., Ali. 2000. Adsorption of cadmium on riverine sediments: Quantitative treatment of the large particles, Hydrol. Process, Vol. 14, 261–270

Jain, C.K., M.K., Sharma. 2001. Distribution of trace metals in the Hindon river system, India, J. of hydrology, Vol. 253, 81-90

Jain, C.K. and M. K., Sharma. 2002. Adsorption of cadmium on bed sediment of river Hindon: adsorption models and kinetics, Water, Air, and soil pollution, Vol.137, 1-19.

Jenne, E. A. 1976. Trace element sorption by sediments and soils--sites and processes. In Symposium on Molybdenum (Edited by Chappel W. and Petersen K.), Vol. 2, 425-553. New York, Marcel Dekker.

Low, K. S. and C. K., Lee. 1991. Cadmium uptake by the moss calympers delesertii, besch, Bioresour, Technol., Vol.38, 1–6

.Maa, Jerome, P. Y. 1989. The bed shear stress of an annular sea-bed flume, Proc., Water Quality Management, Hamburg, Germany, 271-276.

McKinley, P. J. and E. A., Jenne. 1991. Experimental investigation and review of the "Solids Concentration" effect in adsorption studies, Environ Sci Technol, 25(12), 2082–2087.

Mehta, A. J. and E., Partheniades. 1973. Depositional behavior of cohesive sediments, Tech. Rep. No. 16, Univ. of Florida, Gainesville, Fla.

Partheniades, E., et al.1966. Investigations of the depositional behavior of fine cohesive sediments in an annular rotating channel, Hydrodynamics Lab. Rep. No. 96, MIT, Cambridge, Mass.

Patrick, W. H.and M. ,Verloo. 1998. Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediment as affected by pH and redox conditions, Water Science and Technology, Vol.37(6/7), 165–172.

Shariatmadari, H., M., Shirvan, and A. , Jafari. 2006. Phosphorus release kinetics and availability in calcareous soils of selected arid and semiarid toposequences, Geoderma, Vol.132, 261-272

.

Sharma, Y.C.and C.H., Weng .2007. Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: kinetic and equilibrium studies, J. Hazard. Mater.Vol.142, 449–454.

Sharma, Y.C.and S.N. , Kaul and C.H. , Weng. 2007. Adsorptive separation of cadmium from aqueous solutions and wastewaters by river bed sand, Environmental pollution, Vol. 150, 251-257.

Sheng, P. Y. 1988. Consideration of flow in rotating annuli for sediment erosion and deposition studies, J. Coastal Res., SI5, 207-216

.

Soong, K. L. 1974. Versuche zur adsorptiven binding von Schwermetall Ionen an kunstlichen Tongemischen, Unpubl. Diss., Univ. Heidelberg.

Sparks, D.L. 1995. Environmental soil chemistry, San Diego, California: Academic Press, Inc.

.

Taqvy, S.I.H,and S.M. Hasany, M.I. , Bhanger.2006. Sorption profiles of Cd(II) ions onto beach sand from aqueous solutions. J. of Hazardous Materials, 10(3), 69–81.

Wang, F Y.and J. S., Chen. 2000. Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: a statistical study, Water Resources, Vol.34, No.2, 694–698.

Warren, L A. and A. P., Zimmerman. 1994. The influence of temperature and NaCl on cadmium, copper and zinc partitioning among suspended particulates and dissolved phases in an urban river, Water Resources, 28(9), 1921–1931.