

## استفاده از خاک اره در حذف فلزات سنگین از فاضلابهای صنعتی

دکتر بیژن بینا<sup>۱</sup>، مهنوش ابطی محصل، مرضیه وحید دستجردی

### چکیده مقاله

**مقدمه.** امروزه آلودگی رو به افزایش فاضلابهای شهری و صنعتی با یونهای فلزی سمی، یک مسئله نگران کننده زیست محیطی می باشد. در راستای تحقیقات بر روی روشهای نوین، ساده و ارزان قیمت تصفیه فاضلاب توجه محققین به استفاده از مواد لیگنو سلولزی جلب شد. بررسی حاضر نیز براساس استفاده از خاک اره که از مواد لیگنو سلولزی فراوان و ارزان قیمت می باشد، صورت گرفته است.

**روشها.** این مطالعه از نوع مطالعات تجربی محسوب شده و کاربردی بنیادی می باشد. در این تحقیق از ۲ نوع خاک اره کاج و ممرز و نیز مخلوط کاج و ممرز استفاده گردید، به این صورت که ابتدا محلولهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر بودن فلزی را در تماس با میزان جاذب ۰/۵، و ۱/۵ گرم قرار داده و کارایی حذف در این شرایط بررسی گردید. سپس PH سوسپانسیون حاوی ۳۰ mg/l یون فلزی و میزان جاذب ۱/۵ گرم را تغییر داده و PH بهینه حذف فلزات مختلف انتخاب گردید. محلولهای فلزی شامل یونهای نیکل، روی و کروم بودند. تعداد نمونه ها در هر حالت ذکر شده، حداقل ۳ نمونه بود.

**نتایج.** نتایج نشان دادند که بهترین کارایی جذب در غلظت ۳۰ mg/l و میزان جاذب ۱/۵ گرم حاصل شد. همچنین در همه فلزات به جز کروم، با افزایش PH، میزان حذف یون فلزی افزوده گشت ( $P < 0/05$ ).

**بحث.** براساس یافته ها این مطالعه، خاک اره توانایی خوبی در حذف فلزات سنگین از خود نشان داده است. لذا با جایگزین کردن و یا استفاده از این روش به همراه روشهای دیگر تصفیه می توان به راندمان بهتری دست یافت. در حالی که هزینه های بهره برداری به دلیل هزینه پایین تهیه خاک اره به طور چشمگیری کاهش می یابد.

● واژه های کلیدی. خاک اره، فلزات سنگین، محلولهای فلزی، فاضلابهای صنعتی

### مقدمه

امروزه آلودگی رو به افزایش، فاضلابهای شهری و صنعتی با یونهای فلزی سمی، یک مسئله نگران کننده زیست محیطی می باشد. این آلاینده های کمیاب معدنی، بواسطه طبیعت غیر قابل تجزیه، سمیت زیاد، اثرات تجمعی و سرطانزایشان مورد توجه می باشند. تخلیه فاضلابهای حاوی فلزات سنگین نه تنها برای زندگی آبزیان و دیگر موجودات سمی می باشد، آبهای طبیعی را نیز جهت مصارف آشامیدنی نامناسب می سازد (۱).

این فلزات در غلظتهای بالا برای انسان نیز سمی بوده و سبب بیماریهایی مانند دردهای معدی و رودهای، صدمات جگری و کلیوی و کم

خونی می شود. این عناصر در فاضلاب صنایعی مانند کارخانجات کاغذسازی، کارگاههای فلزکاری و آبکاری، ماشین سازی، هواپیما سازی و... یافت می شوند. غلظت این فاضلابها از صنعتی به صنعت دیگر متفاوت است و بسته به فرآیندهای موجود در آن صنعت، غلظت آن از مقادیر کم تا چند صد PPM متغیر می باشد. (۲).

به دلیل این که آلاینده های فاضلاب صنایع در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و برای رشد ارگانیسمها نیز سمی می باشند، معمولاً به وسیله فرآیندهای شیمیایی تصفیه می شوند. پس از دستیابی دانشمندان به روشهای پیچیده و کامل جهت حذف عناصر صدمه زننده به محیط از آب و فاضلاب مانند اسمز معکوس و الکترو دیالیز، امروزه روند تحقیقات در جهت یافتن روشهای ساده و ارزان قیمتی است که با همان کارایی برای استفاده در تصفیه فاضلابهای آلوده به ویژه در کشورهای در حال توسعه که به دلیل مشکلات اقتصادی قادر به استفاده از روشهای پر هزینه نیستند، مناسب باشد (۳، ۴، ۵).

خاک اره محصولی است که به طور روزانه و گسترده از صنایع تجاری و الواربری و دیگر صنایع مرتبط با فرآوری چوب، تولید و به صورت بلامصرفی دفع می گردد و از طرف دیگر در تحقیقاتی، بر توانایی آن در حذف فلزات در فاضلابهای صنعتی تاکید شده است. این تحقیق نیز در ادامه سایر تحقیقات و در جهت دستیابی به شرایط مطلوب بهره برداری از سیستم تصفیه فاضلاب به وسیله مواد لیگنوسلولزی (خاک اره) صورت پذیرفته است.

اولین مطالعات جذب فلزات ضایعات مختلف آلی و خواص جداسازی یونهای فلزی آوندهای چوبی توسط فریدمن و وایز (۱۹۷۹) بر روی فلزات جیوه صورت گرفت (۲). در مطالعه دیگری اینرودهان و همکارانش ابتدا پلی اکریل امید را به خاک اره افزودند و سپس کارایی خاک اره را در تابعی از متغیرهای غلظت سرب، PH و دما بررسی کردند (۶). همچنین در تحقیق دیگری خاک اره با پلی اکریل امید دارای گروه کربوکسیلات اصلاح کرده و کارایی آن را در جذب سرب، جیوه و کادمیوم بررسی کردند (۷). یولمانو و همکارانش میزان حذف مس از محلول به وسیله جاذب و مواد تبادل یون کننده مختلفی از جمله خاک اره را بررسی می کردند (۵). اجمال و همکارانش نیز در مطالعات مختلفی از چند خاک اره درصد حذف مس، کروم، روی و

۱- گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

**نتایج**

نتایج حاصل از مراحل آزمایش در جدول ۱ تا ۴ دیده می‌شود. همان طور که مشاهده می‌گردد، بیشترین درصد حذف مربوط به فلز روی و در غلظت ۳۰ mg/l و میزان جاذب ۱/۵ گرم حاصل گردید و سایر فلزات به ترتیب نیکل و کروم درصد حذف کمتری نشان دادند (جدول ۱).

همان طور که در جدول ۲ مشاهده می‌گردد، در مورد همه فلزات، خاک اره ممرز کارایی بهتری نشان داده است. اگر چه این سه خاک اره (کاج، ممرز و مخلوط کاج و ممرز) در آنالیز آماری اختلاف معنی داری در میزان حذف فلزات از خود نشان ندادند ( $P > 0.05$ ). همان طور که گفته شد، بیشترین درصد حذف مربوط به میزان جاذب ۱/۵ گرم بود و درصد حذف با افزایش میزان جاذب زیاد می‌شد. اگر چه چگالی حذف روندی عکس داشت. (جدول ۳)

جدول ۱: میانگین درصد حذف فلزات در غلظتهای اولیه متفاوت

فلز	Ni	Zn	Cr	غلظت اولیه (mg/l)
۲۰	۷۰/۷۹±۸/۵۵	۷۱/۹۷±۱۰/۱۲	۲۵/۵۲±۵/۳۲	
۴۰	۶۱/۵۷±۹/۸۱	۸۹/۲۸±۷/۲۷	۱۹/۴۵±۴/۴۶	
۵۰	۵۷/۸۵±۹/۸۴	۶۲/۵۸±۷/۵۲	۱۸/۶۴±۴/۱۴	

جدول ۲: میانگین درصد حذف فلزات در خاک اره‌های مختلف و در مقادیر جاذب مختلف

نوع خاک اره	Ni	Zn	Cr	فلز
کاج	۸/۳۲±۶/۱۵	۶۱/۶۸±۱۱/۶۶	۱۵/۲۰±۴/۵۰	
ممرز	۶۵/۶۶±۷/۶۱	۷۲/۵۷±۵/۹۲	۲۵/۳۴±۴/۷۶	
کاج و ممرز	۶۳/۳۹±۷/۳۲	۶۹/۰۷±۹/۲۸	۱۷/۹۴±۲/۹۱	

جدول ۳: میانگین درصد حذف فلزات در مقادیر مختلف جاذب

فلز	Ni	Zn	Cr	غلظت اولیه (mg/l)
۰/۵	۴۹/۹۴±۹/۵۶	۵۷/۸۹±۷/۵۱	۸/۰۲±۲/۰۱	
۱	۶۴/۴۷±۸/۶۲	۶۹/۸۲±۸/۸۴	۱۹/۶۵±۴/۷۷	
۱/۵	۷۵/۸±۵/۲۲	۷۵/۶۱±۵/۱۴	۲۵/۷۸±۵/۰۹	

جدول ۴: میانگین درصد حذف فلزات در PHهای مختلف و در غلظت اولیه ۳۰ mg/l و مقدار جاذب ۱/۵g

PH	Ni	Zn	Cr	فلز
۲	۵۲/۱۱±۲/۸۲	۲۰/۱۱±۴/۳۹	۵۵/۲۱±۶/۸۵	
۵	۵۳/۲۱±۷/۴۰	۵۶/۳۵±۳/۴۱	۴۱/۲۹±۶/۸۶	
۷	۶۹/۹۵±۲/۱۲	۶۲/۲۴±۷/۳۶	۲۵/۵۱±۲/۹۹	

نیکل را تحقیق نمودند (۸ و ۹). در ایران نیز حذف کاتیونها و آنیونها و فلزات سنگین توسط آقایان متدین اول و موسوی در دو مطالعه جداگانه انجام پذیرفته است (۲ و ۱۰). در تحقیق آقای متدین اول از خاک اره برای حذف یونهای مس و سرب و نیز کلسیم و منیزیم استفاده شد. آقایان موسوی و همکارانش نیز حذف سرب، نیکل و کروم (۳) بوسیله ستونی از خاک اره بررسی نمودند.

**روشها**

این مطالعه، از نوع مطالعات تجربی محسوب شده و کاربردی بنیادی می‌باشد. همان طور که از عنوان پژوهش مشخص است. مواد جاذب استفاده شده در این پژوهش، خاک اره درخت کاج و ممرز می‌باشد. دلیل انتخاب این نوع خاک راه‌ها، مقایسه کارایی پهن برگان (ممرز) با سوزنی (کاج) در حذف فلزات سنگین بوده است. آزمایشات جذب در این تحقیق با استفاده پساب سنتتیک ساخته شده از مواد ساخت کارخانه مرک (Merck) انجام شد. جهت تمامی آزمایشات، خاک اره ابتدا با الک مش ۴۰ با اندازه منافذ ۴۲۰ میکرون و براساس استاندارد (Astm E: 11) برای دستیابی به خاک اره‌هایی با اندازه یکسان غربال گردید. سپس جهت برطرف نمودن گرد و خاک و دیگر ذرات با آب مقطر شسته شده و با استفاده از فور آزمایشگاهی در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند. سپس با استفاده از دسیکاتور رطوبت آن گرفته شد.

جهت بررسی میزان جذب فلزات کروم، نیکل و روی بوسیله خاک اره، ۴۶ ارلن مایر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر که به ۴ دسته ۹ تایی تقسیم شده برداشته و هر دسته به سه گروه با مقادیر جاذب ۰/۵، ۱ و ۱/۵ گرم خاک اره تقسیم گردید. به دسته اول ارلن مایرها ۵۰ میلی‌لیتر از محلولهای حاوی مقادیر ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از هر کدام فلزها به طور جداگانه (تک فلز) اضافه شد. پس از آن ارلن‌ها به مدت یک ساعت با استفاده از شیکر با حدودی ۱۰۰ دور در دقیقه در دمای آزمایشگاهی بهم زده شد. سپس سوسپانسیون حاصل را از صافی و اتمن ۴۰ عبور داده و غلظت یونهای فلزی باقیمانده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. تعداد تکرار برای هر حالت حداقل ۳ بار بوده.

در مرحله دیگری، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی ۳۰ mg/l یونهای فلزی (کروم، نیکل و روی) را در PHهای برابر ۳، ۵ و ۷ با ۱/۵ گرم خاک اره اختلاط داده و کارایی حذف آن را بررسی گردید. تمامی آزمایشات در این بررسی، براساس کتاب روشهای استاندارد صورت گرفته است (۱۱). مجموع نمونه‌ها برای هر فلز در این مرحله نیز ۳۶ عدد بود.

در این مطالعه از آزمونهای آماری، آنالیز کوواریانس و آزمون دانکن جهت بررسی میزان حذف عناصر و نیز آزمون یک طرفه جهت اختلاف میزان جذب در شرایط مختلف (مقادیر مختلف جاذب، فلز محلول و PH) استفاده شد و سطح خطا ( $\alpha$ ) برابر ۰/۰۵ در نظر گرفته شد.

از آنجایی که PH نقش مهمی در میزان جذب فلزات به وسیله جاذبههای مختلف ایفا می‌کند، اثر تغییرات PH بر جذب عناصر مختلف بر روی خاک اره‌ها در PH برابر ۳، ۵ و ۷ بررسی گردید. به استثناء کروم، در محلولهای دیگر با افزایش PH میزان جذب بهتر می‌شد (جدول ۴). در مطالعه آقای اجمال نیز نتایج مشابهی حاصل شد به این ترتیب که میان جذب نیکل و روی با افزایش PH، افزوده می‌گشت (۹).

آقایان پاس و مسم پیشنهاد کردند که با افزایش PH، هیدرولیز فلزات آغاز می‌گردد و در PH بیشتر از ۶ ته نشینی فلزات رخ می‌دهد. بنابراین این جذب قبل از هیدرولیز آغاز می‌شود. هیدرولیز کاتیونها به وسیله جانشینی لیگاندهای فلزی در محدوده کوردیناسیون با گروه‌های هیدروکسی صورت می‌گیرد. جذب ممکن است مستقیماً با هیدرولیز یونهای فلزی مرتبط باشد (۱۲).

کارایی خاک اره در حذف کروم با افزایش PH رابطه عکس داشت. به طوری که بیشترین درصد حذف در PH برابر ۳ حاصل شد و این موضوع در سه خاک اره تکرار شد. در مطالعات دیگر نیز همین نتیجه گزارش شده است. شارما و همکارانش حذف زیاد کروم در PH کم را بر اساس تبادل یون توضیح دادند. با کاهش PH در فرآیند جذب علاوه بر هیدرولیز مولکولهای آب، احیاء کروم (۶) به کروم (۳) تبدیل می‌شوند. یون کروم (۳) در این PH یا اصلاً جذب نمی‌شود یا به طور ضعیفی جذب می‌شود. و نیز اثر یونهای دی کرومات در جذب کروم کل قابل چشم‌پوشی است. بنابراین بیشترین اثر را جذب یونهای اسید کرومات دارد. در گستره PH بین ۳ تا ۵ گونه غالب یونهای کروم (۶) می‌باشد و اسید کرومات و یون دی کرومات میزان کمتری در محلول دارند. با افزایش PH، یونهای کروم (۳) کاملاً حذف می‌شوند و در تعادل فقط یونهای کروم (۶) دیده می‌شود و به دلیل کاهش و عدم احیاء اسید از کروم (۶) و در نتیجه کاهش جذب در مکانهای فعال، فرآیند کل جذب کاهش می‌یابد. بنابراین در PHهای خنثی، حذف کروم به وسیله جذب عملی نیست (۹).

نتایج مطالعه حاضر، عملکرد خاک اره را به عنوان یک جاذب عالی جهت جذب نیکل، روی و نیز تا حدی کروم از پسابهای صنعتی مشخص می‌سازد. این نوع تحقیقات در توسعه تکنولوژی در دسترس، جهت طراحی تصفیه خانه‌های با هزینه اندک، مفید می‌باشد.

در مرحله دوم آزمایشات PH محلول حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر غلظت یون فلزی و ۱/۵ گرم خاک اره تغییر داده شد و میزان حذف یون اندازه‌گیری گردید. در این مرحله بهترین درصد حذف مربوط به نیکل و در PH برابر ۷ بود (جدول ۴). در محلولهای حاوی نیکل و روی با افزایش PH از ۳ تا ۷ بر درصد حذف افزوده می‌شد. اما در مورد کروم این روند عکس بود (جدول ۴).

## بحث

در بررسی درصد حذف فلزات در غلظتهای مختلف جهت دستیابی به بهترین راندمان جذب، مشخص شد که با افزایش غلظت یون فلزی، درصد حذف کاهش می‌یابد (جدول ۱). اگر چه میزان حذف یون فلزی با افزایش غلظت، افزوده می‌گشت. بیشترین درصد حذف در غلظت ۳۰ mg/l حاصل گردید. این موضوع احتمالاً به افزایش یونهای رقابت کننده بر سر مکانهای فعال جذب در غلظتهای بالاتر مربوط می‌گردد. با توجه به جدول ۱ تمایل خاک اره به حذف یونهای فلزی به ترتیب نسبت به فلزهای کروم، نیکل و روی افزایش یافته است.

اگر چه در آنالیز کوواریانس، انواع خاک اره‌ها با هم اختلاف معنی‌داری نشان دادند و لیکن از آنالیز یک طرفه و با حذف دخالت سایر خصوصیات (غلظت، میزان جاذب و عناصر مختلف) (جدول ۲) مشخص است که کارایی حذف خاک اره مرمر بیشتر از سایر گروه‌ها بوده است. نتایج مطالعه حاضر تا حدودی با نتایج مطالعات قبلی همخوانی دارد (۱۰ و ۲).

همان طور که پیش‌بینی می‌شد با افزایش میزان جاذب، درصد حذف نیز افزوده می‌گشت، اگر چه چگالی جذب کم می‌شد. (جدول ۳). افزایش درصد جذب را می‌توان با این حقیقت که با افزایش میزان جاذب، مکانهای در طی فرآیند جذب غیراشباع باقی مانده و بنابراین چگالی جذب زیاد می‌گردد، توضیح داد. در حالیکه بعضی از مکانها در طی فرآیند جذب غیراشباع باقی مانده و بنابراین چگالی حذف کم می‌شود. اجمال و همکارانش نیز در تحقیق خود بر روی حذف کروم به وسیله خاک اره به نتایج مشابهی دست یافتند. در مطالعه آنها درصد حذف کروم در PH برابر ۲ و در گسترده میزان جاذب ۰/۲ تا ۳ گرم، ۱۰۰ درصد باقی ماند. و لیکن چگالی جذب از ۱۰ mg/g به ۰/۶۴ mg/g کاهش یافت (۸).

## مراجع

- 1- Cimino G, Passerini A, Toscano G. Removal of Toxic Cations and Cr (VI) from Aqueous Solution by Hazelnut Shell. *Water Research*, Vol. 34, No. 11, 2000: 2955-2962.
- 2- Motedayen Aval G H. Removal of Lead and Copper Ions from Wastewater by Sawdust. *Iran Chemical & Chemical Engineering*, Vol. 10, No. 2, 1991.
- 3- Patterson W J. *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Second Edition, Butter Worrths Publishers, 1985.
- 4- Han J S. Stormwater Filtration of Toxic Heavy Metal Ions using Lignocellulosic Materials Selection process, Fiberization, Chemical Modification and Mat formation. 2nd 99, USA, 1999: 244-248.

- 5- *Ulmanu M, Segarceanu T, Vasiliu C, Anger I. Removal of Copper from Dilute Aqueous Solutions by Adsorbent and Ion Exchange Materials, In: Greig J A. Ion Exchange Development and Applications. Published by the Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, 1996: 368-374.*
- 6- *Aburdgab T S, Raji C. Kinetic of Lead (II) Adsorption by Polyacrylamide Grafted Sawdust. Indian Journal Chemical Technology, Vol. 4, No. 3, 1997: 157-162*
- 7- *Anirudhan T S, Raji C. Preparation and Metal Adsorption of the Polyacrylamide Grafted Sawdust having Carboxilate Funaction Group. Indian Journal Chemical Technology, Vol.3, Issue: 1996: 345-350.*
- 8- *Ajmal M, Khan A H, Ahmad S, Ahmad A. Role of Sawdust in the Removal of Copper (II) from Industrial Wastes. Water Research, Vol. 32, No 10, 1998: 3085-3091.*
- 9- *Ajmal M, Khan R A, Siddiqui B A. Studies on Removal and Recovery of Cr (VI) from Electroplating Wastes. Water Research, Vol. 30, No. 6, 1996: 1478-1482.*
- ۱۰- موسوی ر، کارگشاک، نادری م. بررسی امکان استفاده از انواع خاک اره در تصفیه فاضلابهای صنعتی. مجموعه مقالات بهینه‌سازی کاربردی در جمع‌آوری و تصفیه فاضلاب، سومین همایش بررسی مشکلات مبتلا به صنعت آب و فاضلاب کشور، (۸ تا ۱۰ مهر)، شرکت آب و فاضلاب استان اصفهان، ۱۳۷۶.
- 11- *APHA, AWWA and WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18 th Edition, Washington. D. C, 1992.*
- 12- *Al-Ashe S, Duvnjak Z. Sorption of Heavy Metal Solution and Industrial Wastewater Using Plant Materials. Water Quality Research J. Canada, Vol. 34, No. 3, 1999: 481-503.*