

## مطالعه عوامل مؤثر در حذف جیوه از محلول‌های مائی با استفاده از گرانول کربن فعال

دکتر جمشید درایت\*؛ دکتر عباس رضائی\*؛ دکتر سید باقر مرتضوی\*؛ دکتر یداله یمینی\*\*؛ دکتر علی خوانین\*؛

مهندس اردلان سلیمانی \*

### چکیده :

**سابقه و هدف:** فاضلاب صنایع شیمیایی، پتروشیمی، الکتریکی، کاغذ و داروسازی از منابع عمده حاوی جیوه و ترکیبات آن می باشد. با توجه به اینکه جیوه یکی از عناصر بسیار خطرناک است، حذف آن از آب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی حائز اهمیت است. هدف از انجام این تحقیق مطالعه عوامل مؤثر از جمله pH محلول، زمان تماس، وزن جاذب، سرعت اختلاط و غلظت اولیه در حذف جیوه از محلول‌های مائی با استفاده از جاذب گرانول کربن فعال می باشد.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه گرانول کربن فعال به عنوان جاذب جیوه که با استفاده از کلرور جیوه و آب فاقد یون تهیه شده بود، مورد استفاده قرار گرفت. تعداد نمونه‌های مورد مطالعه ۱۳۶ مورد بوده است. مخلوط نمونه‌ها و کربن فعال در ارلن‌های ۱۰۰ سی سی در دستگاه شیکر قرار داده شد. سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن نمونه‌ها صاف شدند و بخش صاف شده برای تعیین غلظت باقی مانده جیوه به روش اسپکترومتری جذب اتمی بخار سرد در طول موج ۲۵۳۷ نانومتر مورد آزمایش قرار گرفتند.

**یافته‌ها:** حذف جیوه با افزایش pH از ۲ به ۴ افزایش قابل توجهی می یابد و pH بهینه برای جذب در محدوده ۴ تا ۸ به دست آمد. افزایش زمان تماس بیش از ۱۰ دقیقه اثر قابل توجهی بر میزان جذب جیوه نداشته است. با افزایش وزن گرانول کربن فعال درصد حذف جیوه افزایش یافت، اما مقدار یون جیوه جذب شده بر واحد وزن جاذب از ۲/۲۱۶ میلی گرم به ۰/۸۰۶ میلی گرم کاهش داشته است. با افزایش غلظت محلول، مقدار جیوه جذب شده بر وزن ثابت جاذب افزایش نشان داد. **بحث:** افزایش در میزان جذب جیوه در pH بالاتر از ۴، به دلیل نگره داشته شدن ترکیب  $Hg(OH)_2$  در فضاهای ذرات کربن فعال می باشد. جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال به طور قابل توجهی سریع است و میزان تغییرات جذب پس از زمان ۱۰ دقیقه تا رسیدن به تعادل کامل چندان قابل توجه نبوده است. نتایج حاکی از آن بود که درصد حذف جیوه با افزایش وزن کربن فعال افزایش یافته است که این پدیده به دلیل افزایش سطح جاذب ناشی از افزایش وزن آن بوده است. نتایج این تحقیق نشان داد که در غلظت‌های پایین مقدار یون جذب شده به طور مستقیم به غلظت یون جیوه در محلول بستگی دارد.

**کلید واژه‌ها:** جیوه، جذب سطحی، کربن فعال، ایزوترم

« دریافت: ۱۳۸۳/۳/۲۳ پذیرش: بهار ۱۳۸۴ »

\*گروه بهداشت محیط و حرفه‌ای دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس.

\*\* گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس .

\* عهده‌دار مکاتبات: تهران، نارمک، میدان ۹۵، کوچه صاحب الزمان، پلاک ۱۰۶، فاکس: ۰۲۱-۸۱۰۳۰۳۰.

Email: [Abbasrezaee@yahoo.com](mailto:Abbasrezaee@yahoo.com) , [rezaee@modares.ac.ir](mailto:rezaee@modares.ac.ir)

## مقدمه:

جیوه یکی از انواع فلزات است که در درجه حرارت و فشار معمولی مایع می‌باشد و در محیط به سه شکل مختلف عنصر فلزی ( $Hg^0$ )، نمک‌های معدنی جیوه و ترکیبات آلی جیوه (متیل مرکوری، اتیل مرکوری و فنیل مرکوری) یافت می‌شود (۲۱). جیوه یکی از عناصر بسیار خطرناک است که با اتصال به گروه سولفیدریل موجود در پروتئین‌ها و آنزیم‌ها، آن‌ها را از فعالیت حیاتی خود بازمی‌دارد و موجب بیماری شدید مزمن یا مرگ می‌شود (۳ و ۴). جیوه و ترکیبات آن در صنایع شیمیایی، پتروشیمی، الکتریکی، نظامی، کاغذ و داروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵ و ۶). غلظت مجاز آن در خروجی پساب‌های صنعتی ناچیز و در آب‌های آشامیدنی ۱ میکروگرم در لیتر تعیین شده است (۷ و ۸)؛ بنابراین حذف آن از آب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی حایز اهمیت است، در غیر این صورت پس از تخلیه به محیط وارد رسوبات شده، توسط موجودات آبی به صورت سمی‌ترین نوع آن یعنی متیل‌مرکوری جذب می‌شود و از طریق زنجیره غذایی تزاید بیولوژیکی می‌یابد و در نهایت حیات و سلامت مصرف‌کنندگان نهایی یعنی پرندگان، ماهی‌ها و انسان را به خطر می‌اندازد (۳، ۴ و ۹). خلیج میناماتا در ژاپن که برای مدتی طولانی توسط فاضلاب‌های صنعتی حاوی غلظت‌های بالای جیوه شدیداً آلوده شده بود، موجب اپیدمی بیماری میناماتا به دلیل مسمومیت با متیل‌مرکوری ناشی از مصرف ماهی و صدف در خلیج مذکور گردید، به طوری که در خلال سال‌های ۱۹۵۰ تا ۱۹۷۰ بیش از ۱۷۰۰۰ نفر دچار

مسمومیت شدند و در حدود ۱۰۰۰ نفر جان خود را به دلیل بیماری از دست دادند (۱۰ و ۱۱). تکنولوژی‌های متفاوتی برای حذف جیوه در دسترس می‌باشند که شامل ترسیب شیمیایی، انعقاد، استفاده از آهک، اسمز معکوس، تعویض یون و جذب سطحی می‌باشد (۵ و ۱۲). جذب سطحی فرایندی است که توسط آن ترکیبات موجود در یک محلول در روی یک سطح تجمع می‌یابد. به عبارت دیگر، جذب عمل انتقال جرم است که در آن یک جزء در فاز مایع به فاز جامد منتقل می‌شود (۱۳). فرایندهای جذب پتانسیل دستیابی به راندمان بالایی از حذف جیوه و نهایتاً غلظت‌هایی پایین از آن را در فاضلاب‌های تصفیه‌شده دارا می‌باشند. جاذب‌های متعددی از جمله آلومینا، سیلیکاژل و کربن فعال مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما کربن فعال بیشترین مصرف را در فرایند جذب دارا می‌باشد (۱۴ و ۱۵). کربن فعال با استفاده از مواد آلی از قبیل پوست بادام، نارگیل، گردو و دیگر مواد شامل چوب، استخوان و زغال سنگ از طریق حرارت دادن در سه مرحله شامل آب‌گیری، زغالی‌کردن و فعال‌نمودن به دو صورت پودر و گرانول تهیه می‌شود (۱۵ و ۱۶). گرانول کربن فعال در ستون‌های با جریان متقابل رو به بالا یا در واحدهای با بستر ثابت با جریان رو به بالا و پایین به صورت چندین ستون سری مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۳، ۱۴ و ۱۶).

کربن فعال به‌طور عمده برای حذف ترکیبات آلی مقاوم و همچنین مقادیر باقی‌مانده ترکیبات معدنی از قبیل نیتروژن، سولفیدها و فلزات سنگین و همچنین طعم و بو مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۳). عوامل

۵۰۰ تا ۴۰۰۰ میکروگرم در لیتر در ارلن‌های ۱۰۰ سی‌سی استفاده گردید.

محلول جیوه با استفاده از کلرور جیوه ( $HgCl_2$ ) ساخت کارخانه مرک (Merck) آلمان با همان ترازوی حساس توزین و با استفاده از آب مقطر فاقد یون تهیه شد. بررسی اثر pH بین ۲ تا ۱۲ انجام شد و pH نمونه‌ها برای مطالعه سایر عوامل در محدوده pH بهینه و حدود ۵ تنظیم گردید. به منظور تنظیم pH محلول جیوه از سود سوزآور و اسید نیتریک ۰/۱ مولار و دستگاه pH متر مدل ORION-420A استفاده گردید. مخلوط نمونه‌ها و کربن فعال به مدت ۲ ساعت با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه در دستگاه شیکر قرارداد شد. سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ نمونه‌ها صاف گردید و بخش صاف شده محلول برای تعیین غلظت باقی مانده جیوه مورد آزمایش قرار گرفت.

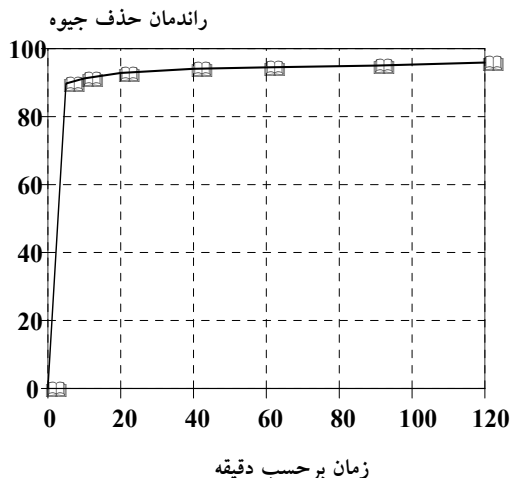
اندازه‌گیری غلظت جیوه به روش اسپکترومتری جذب اتمی بخار سرد مندرج در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب (۱۷) و توسط دستگاه مدل UNICAM-929 ساخت انگلستان در طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر انجام شد. منحنی‌های استاندارد با استفاده از ۵ نمونه با غلظت‌های معین و برای هر بار اندازه‌گیری رسم گردید. در این تحقیق برای مطالعه اثر هر عامل ۳ نمونه و هر نمونه ۲ بار قرائت گردید و جمعاً ۱۳۶ نمونه مورد بررسی قرار گرفت. میانگین و انحراف معیار مراحل مختلف آزمایش‌ها تعیین گردید و در نهایت اطلاعات نهایی به صورت نمودار ارائه شد و معادله و ضریب خط (رگرسیون) برای معادلات مربوط به ایزوترم‌های

متعددی از جمله pH محلول، زمان تماس، وزن جاذب، سرعت اختلاط و غلظت اولیه ماده جذب‌شدنی در میزان جذب مؤثرند و تعیین آن‌ها برای جاذب مورد استفاده و آلاینده قابل جذب در هنگام بهره‌برداری از ستون‌های جذب حایز اهمیت می‌باشند. هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر عوامل مذکور بر جذب جیوه توسط جاذب گرانول کربن فعال می‌باشد. علاوه بر مطالعه اثر عوامل مذکور با استفاده از ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فرنللیچ ویژگی‌های جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال مورد بررسی قرار گرفته است.

#### مواد و روش‌ها:

در این مطالعه گرانول کربن فعال ساخت کارخانه مرک (Merck) آلمان با اندازه مؤثر حدود ۲/۵ میلی‌متر به عنوان جاذب برای حذف جیوه از محلول‌های مائی مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا کربن فعال با استفاده از آب مقطر فاقد یون آب‌کشی شد و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای  $1 \pm 104$  °C خشک گردید و در دسیکاتور نگهداری شد. با استفاده از ترازوی حساس با دقت ۰/۰۰۰۰۱ گرم مقادیر مختلف کربن فعال توزین شد. برای مطالعه اثر pH، زمان تماس و سرعت اختلاط مقدار ۰/۲ گرم کربن فعال و ۵۰ سی‌سی محلول ۵۰۰ میکروگرم در لیتر جیوه و برای بررسی اثر وزن جاذب، مقادیر مختلف کربن فعال از ۱۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم و ۵۰ سی‌سی محلول ۵۰۰ میکروگرم در لیتر جیوه و برای بررسی اثر غلظت و تعیین ایزوترم‌های جذب ۰/۲ گرم کربن فعال و ۵۰ سی‌سی محلول جیوه با غلظت‌های از

جذب لانگمیر و فرنرندلیچ تعیین و محاسبه شد.



نمودار ۲- اثر زمان بر جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال

جذب شده بر واحد وزن جاذب از ۲/۲۱۶ میلی گرم

به ۰/۰۸۰۶ میلی گرم کاهش داشته است (نمودار ۳).

اثر سرعت اختلاط بر جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال برای یک نمونه بدون انجام اختلاط و چهار نمونه در سرعت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ دور در دقیقه قابل توجه نبوده است.

داده‌ها نشان داد که مقدار جیوه جذب شده بر وزن ثابت جاذب با افزایش غلظت جیوه از ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ میکروگرم در لیتر از ۲۳/۷۸ تا ۱۸۶/۳۹ میکروگرم در لیتر افزایش داشته است (نمودار ۴).

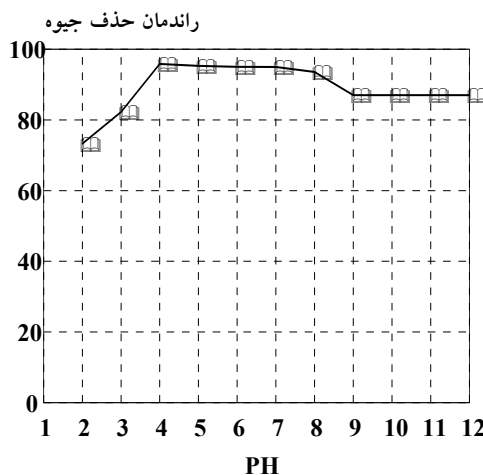
در این تحقیق ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فرنرندلیچ برای جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که ویژگی‌های جذب جیوه به وسیله گرانول کربن فعال با مقادیر ضرایب خط (رگرسیون) بیش از ۰/۹۹ منطبق بر ایزوترم‌های مذکور بود (نمودارهای ۵ و ۶).

### یافته‌ها:

یافته‌های حاصل از این مطالعه نشان داد با افزایش pH از ۲ به ۴ جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال افزایش یافته و پس از آن تغییر قابل توجهی در میزان جذب مشاهده نشده است. ضمناً محدوده pH بهینه برای جذب جیوه در محلول‌های مائی توسط گرانول کربن فعال بین ۴ تا ۸ بوده است (نمودار ۱).

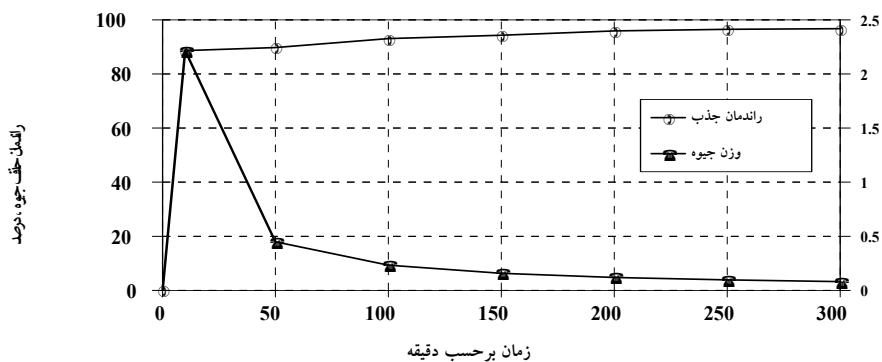
در بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب جیوه نشان داده شد که افزایش زمان بیش از ۱۰ دقیقه اثر قابل توجهی بر میزان جذب جیوه نداشته و زمان تعادل جذب ۱۲۰ دقیقه بوده است (نمودار ۲).

میزان حذف جیوه با وزن‌های متغیر گرانول کربن فعال از ۱۰ تا ۳۰۰ میلی گرم به ترتیب ۸۸/۶۴ تا ۹۶/۷۴ درصد بوده است، اما مقدار یون جیوه

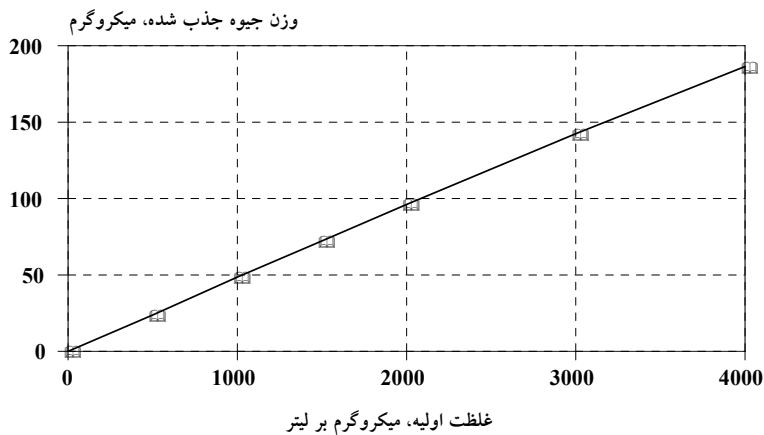


نمودار ۱- اثر PH محلول بر جذب جیوه توسط گرانول کربن

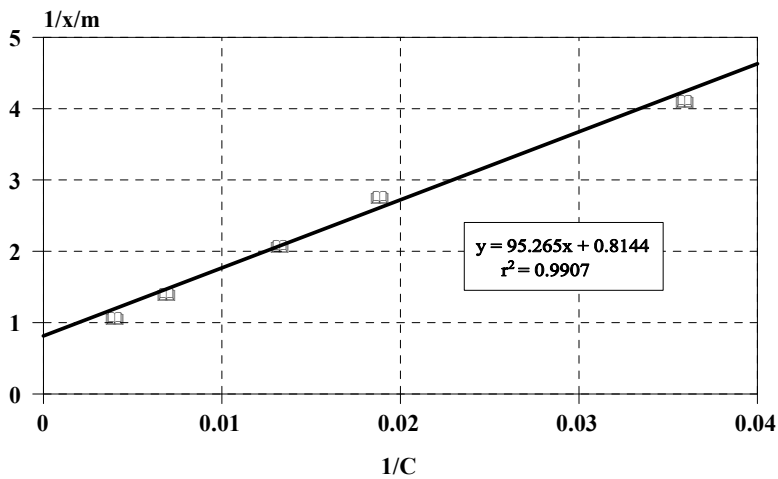
فعال



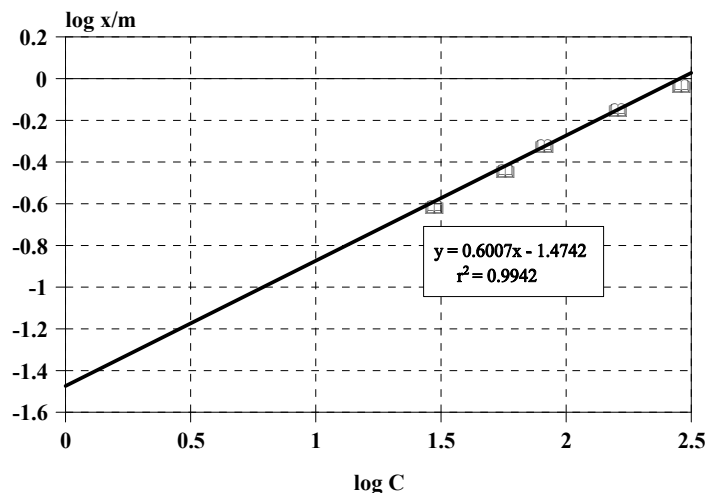
نمودار ۳- اثر وزن گرانول کربن فعال بر جذب جیوه.



نمودار ۴- اثر غلظت اولیه بر وزن جیوه جذب شده توسط گرانول کربن فعال.



نمودار ۵- ایزوترم لانگمیر برای جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال.



نمودار ۶- ایزوترم فرندلیچ برای جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال.

#### بحث:

است. Kadirvelu و Namasivayam زمان تعادل جذب را برای ۳ نوع کربن فعال و برای غلظت‌های مختلف جیوه از ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه به دست آوردند (۹). نتایج نشان داد درصد حذف جیوه با افزایش وزن گرانول کربن فعال افزایش یافته است. این پدیده به دلیل افزایش سطح جاذب و ناشی از افزایش وزن آن بوده است. با افزایش وزن جاذب از ۱۰ به ۳۰۰ میلی‌گرم، جذب یون جیوه بر واحد وزن جاذب از ۲/۲۱۶ میلی‌گرم به ۰/۰۸۰۶ کاهش داشته است که به دلیل غلظت ثابت جیوه و افزایش وزن جاذب و در نتیجه عدم اشباع کامل سطوح جاذب بوده است. نتایج این بخش از تحقیق با مطالعات Manohar که از خاک رس آغشته به ۲-مرکاپتوبنزامیدازول و Mitsuyo که از نوعی خزه به‌عنوان جاذب برای حذف جیوه استفاده نمودند، مطابقت دارد (۱۹ و ۲۰). یافته‌های حاصل از این تحقیق نشان داد که مقدار جیوه جذب‌شده بر واحد وزن گرانول کربن فعال با افزایش غلظت اولیه افزایش داشته‌است. مطالعات انجام‌شده

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد کربن فعال در pH اسیدی تمایل کمتری برای جذب جیوه دارد. با توجه به ویژگی‌های جیوه در حضور یون کلرور (Cl<sup>-</sup>) نوع ترکیب غالب جیوه در pH بیش از ۴ به صورت Hg(OH)<sub>2</sub> می‌باشد، اگرچه انواع ترکیبات جیوه از قبیل HgCl<sub>2</sub> یا (HgCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>، Hg(OH) و HgOHCl نیز در غلظت‌های بسیار پایین وجود دارند (۹). افزایش در میزان جذب جیوه در pH بالاتر از ۴ توسط گرانول کربن فعال به دلیل نگه‌داشته‌شدن ترکیب Hg(OH)<sub>2</sub> در فضاهای ذرات کربن فعال می‌باشد که به دلیل جذب شیمیایی با گروه‌های عامل در سطح کربن از قبیل -COOH و تشکیل کمپلکس‌های سطحی است (۹ و ۱۸). نتایج بررسی نشان داد که جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال به‌طور قابل‌توجهی سریع است، اگرچه زمان تعادل جذب ۱۲۰ دقیقه بوده، اما میزان افزایش جذب پس از زمان ۱۰ دقیقه چندان قابل‌توجه نبوده

مطابقت دارد؛ یعنی جذب مولکول‌ها به صورت یک لایه بوده و تمام نقاط جاذب تمایل یکسانی نسبت به مولکول‌های جذب شده دارند و مولکول جذب شده تأثیری در ملکول‌های مجاور ندارد. به علاوه جذب قابل برگشت است و به شرایط تعادل می‌رسد (۱۶ و ۱۵).

توسط Saglam و همکاران نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین مقدار یون جذب شده به طور مستقیم به غلظت یون فلزی در محلول بستگی دارد (۲۱ و ۲۲). داده‌های جذب در این تحقیق نشان می‌دهد که ویژگی‌های جذب جیوه توسط گرانول کربن فعال با مقادیر ضرایب خط (رگرسیون) بیش از ۰/۹۹ با ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فرن‌دلیچ

#### References:

1. Boening DW. Ecological effects, transport and fate of mercury: a general review. *J Chemosphere* 2000; 40:1335-51.
2. Goldman LR, Shannon MW. Mercury in the environment: Implications for pediatricians. *J Pediatrics* 2001; 108(1):174-78.
3. Dobler IW, Canstein HV, Li Y, Timmis KN, Deckwer WD. Removal of mercury from chemical wastewater by microorganisms in technical scale. *J Environ Sci Technol* 2000; 34:4628-34.
4. Bae W, Mehra RK, Mulchandani A, Chen W. Genetic engineering of *Escherichia coli* for enhanced uptake and bioaccumulation of mercury. *J Applied and Environmental Microbiology* 2001; 67(II): 5335-38.
5. Patterson JW. Industrial wastewater treatment technology. 2<sup>nd</sup> ed. Boston: Butterworth; 1985, P.203-214.
6. Eckenfelder WW. Industrial water pollution control. 3<sup>rd</sup> ed. Boston: McGraw-Hill; 2000, P. 138-157.
۷. امور بررسی و برنامه‌ریزی حفاظت محیط زیست وزارت نفت. آیین‌نامه‌ها و استانداردهای حفاظت محیط زیست در ارتباط با صنعت نفت. سال ۱۳۷۶، ص ۱۴-۲۲.
8. WHO. Guidelines for drinking water quality. 2<sup>nd</sup> ed. Geneva; 1993, P. 174.
9. Namasivayam C, Kadirvelu K. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *J Carbon* 1999; 37:74-84.
10. Nakamura K, Aoki J, Morishita K, Yamamoto M. Mercury volatilization by the most mercury-resistant bacteria from the seawater of Minamata bay in various physiological conditions. *J Clean Product Process* 2000; 2:174-78.



11. Taylor TK. Mercury reduction efforts in Michigan. *J Fuel Process Technol* 2000; 65(66):69-77.
12. Saglam N, Say R, Denizil A, Pattr S, Arca MY. Biosorption of inorganic mercury and alkyl mercury species on to *Phanerochaete chrysosporium* mycelium. *J Process Biochem* 1999; 34:725-30.
13. MetcalF & Eddy. *Wastewater engineering*. 4<sup>th</sup> ed. Boston; McGraw-Hill; 2003, P.1140-62.
14. EPA. Capsule report: Aqueous mercury treatment. 1997; P.3,1-3,5.
15. Benfield J. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. 2<sup>nd</sup> ed. Boston: McGraw-Hill; 1991, P.198-204.
16. Reynolds TD, Richards PA. *Unit operations and processes in environmental engineering*. 2<sup>nd</sup> ed. Boston: PWS; 1996, P.350-73.
17. APHA, AWWA, WPCF. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 19<sup>th</sup> ed. 1995, P. 3,78-3,80.
18. Krishnan K A, Anirudhan TS. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *J Hazardous Materials* 2002; B92: 161-83.
19. Manohar DM, Krishnan KA, Anirudhan TS. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay. *J Water Research* 2002; 36:1609-19.
20. Mitsuyo K, Masanori F, Masayuki A, Hiroshi O, Jyoji K. Removal of mercury ion by Moss *Pohlia flexuosa*. *J Fermentation Bioengineering* 1998; 86(2):197-201.
21. Saglam A, Yalcinkaya Y, Denizli A, Arica MY, Genc O, Bektas S. Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Microchemical J* 2002; 71:73-810.
22. Saglam N, Say R, Denizli A, Pattr S, Arca MY. Biosorption of inorganic mercury and alkyl mercury species on to *Phanerochaete chrysosporium* mycelium. *J Process Biochem* 1999; 34:725-30.