

بررسی کارآبی حذف یون‌های کادمیوم از محیط آبی با کربن فعال تولیدی از تایرهای فرسوده

ادریس حسین‌زاده^۱، علیرضا رحمانی^{*۲} (Ph.D)

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان

۲- دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، گروه مهندسی بهداشت محیط

چکیده

سابقه و هدف: کادمیوم (Cd) یکی از انواع اصلی فلزات سنگین می‌باشد که دارای استفاده گسترده‌ای در عصر صنعتی امروزه است. این فلز سنگین حتی در مقادیر بسیار کم دارای سمیت بالایی است و می‌تواند منجر به آسیب‌های کلیوی، فشار خون بالا، اختلالات اسکلتی و تخریب گلبول‌های قرمز شود. این مطالعه با هدف تولید کربن فعال از تایرهای فرسوده و کاربرد آن در حذف یون‌های کادمیوم از محلول سنتتیک انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق تجربی کربن فعال پودری مشتق از تایرهای فرسوده (TDAC) در شرایط آزمایشگاهی تهیه شد. مشخصات ساختاری کربن فعال با استفاده از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی مجهز به EDS آنالیز شد. سطح ویژه آن با استفاده از ایزوترم‌های Barret- Brunauer-Emmett-Teller (BET) و Joyner-Halenda (BJH) محاسبه گردید. در آزمایشات جذب اثر غلظت یون‌های کادمیوم، pH، زمان تماس و میزان جاذب بر فرآیند جذب در سیستم ناپیوسته بررسی گردید. هم‌چنین داده‌های حاصل از آزمایشات جذب با مدل‌های ایزوترمی فرونالیچ و لانگمویر تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها: یافته‌ها نشان می‌دهد بازده تولید کربن فعال از تایر فرسوده ۳۶ تا ۳۲ درصد می‌باشد. ساختار کربن فعال تهیه شده (TDAC) در این مطالعه به طور غالب از عنصر کربن تشکیل شده است (۷۶/۴۸٪ درصد وزنی). میزان سطح ویژه آن به روش BET و BJH به ترتیب $446\text{m}^2/\text{gr}$ و $446\text{m}^2/\text{gr}$ می‌باشد. در آزمایشات جذب افزایش میزان جذب کادمیوم دو ظرفیتی کربن فعال منجر به کاهش مقدار حداقل مقدار جذب شده (q_{\max}) می‌شود هم‌چنین میزان جذب کادمیوم دو ظرفیتی با افزایش pH افزایش می‌یابد. داده‌های آزمایشات جذب از مدل ایزوترم جذب فرونالیچ تبعیت می‌کند ($R^2=0.9987$) و q_{\max} برابر با $83/33\text{ mg/gr}$ بوده است.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان می‌دهد تولید کربن فعال از تایرهای فرسوده می‌تواند دارای منافع اقتصادی و زیست محیطی باشد و به عنوان یک روش مناسب جهت باز یافت تایرهای فرسوده مطرح باشد. کربن فعال تولیدی از تایرهای فرسوده کارآبی بالایی در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: محلول آبی، کادمیوم، کربن فعال، تایرهای فرسوده

مواد خام اولیه در بسیاری از صنایع کاربرد دارند لذا پس اب

خروجی بسیاری از صنایع می‌تواند آلوده به انواع فلزات

مقدمه

فلزات سنگین از جمله مواد پرمصرفی هستند که به صورت

فندوق، گردو و ... [۷] غالب‌ترین مواد خامی هستند که جهت تولید کربن فعال از آن‌ها استفاده می‌شود. تایرهای فرسوده یکی از فراوان‌ترین مواد خامی است که در چند سال اخیر برای تولید کربن فعال مورد توجه قرار گرفته است. میزان تولید سالانه تایرهای فرسوده در ایران حدود ۲۵۰۰۰ تن و سرانه آن $3/6$ کیلوگرم به ازای هر نفر در سال می‌باشد. اگرچه برای بازیافت این مقدار تایر فرسوده تلاش‌های زیادی انجام شده است ولی روش‌های موجود بازیافت تایرهای فرسوده، توانایی استفاده از کل ظرفیت موجود تایرهای فرسوده را ندارند به طوری که میزان تایر قابل بازیافت ۵۴۸۰ تن ($21/4$ درصد) و میزان تایر فرسوده دپو شده ۲۰۰۰۱۵ تن ($6/78$ درصد) می‌باشد [۸]. از جنبه زیستمحیطی توده‌های انباسته شده‌تايرهای فرسوده در محل دفع می‌تواند مشکلاتی چون افزایش تجمع دوبالان و جوندگان، آتش‌سوزی تایرهای انباسته شده در نتیجه تلنبار را سبب شوند [۹]. از طرف دیگر می‌توان تایرهای فرسوده را به عنوان مواد اولیه و هم‌چنین منابع ارزان‌قیمت و تجدیدپذیر جهت تولید محصولات جدید به کار برد. کربن فعال یکی از محصولات با ارزشمند بازیافت تایرهای فرسوده می‌باشد؛ میزان مناسب کربن ثابت (حدود ۲۵ درصد جرمی) و هم‌چنین میزان بسیار کم خاکستر فوار ($5/0$ ٪) تایرها فرسوده از جمله مزایای تولید کربن فعال از این دسته مواد اولیه می‌باشد [۱۰، ۹]. به علاوه یکی از قابلیت‌های استفاده از این گونه مواد خام جهت تولید کربن فعال، استحصال پیرواویل و پیروگازمی باشد که می‌تواند به عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر مورد استفاده قرار گیرند [۱۱-۱۰]. به طور کلی تولید کربن فعال از تایرهای فرسوده می‌تواند دارای دو قابلیت سودآوری اقتصادی و دوستدار محیط زیست باشد [۱۱].

با توجه به مطالعات در دسترس، کربن فعال تولیدی از تایرهای فرسوده نسبت به دیگر انواع کربن فعال بسیار مزبور هستند و ظرفیت جذب بالایی برای مولکول‌های درشت یا مولکول‌هایی که به آسانی در منافذ ریز (منافذ با قطر کمتر از ۲ نانومتر) کربن فعال وارد نمی‌شوند دارا است [۱۲]. زیلانی

سنگین باشد [۳-۱]. در میان فلزات سنگین، کادمیوم فلز مهمی است که در ساخت باتری‌ها (غالباً باتری‌های قابل شارژ نیکل-کادمیوم) استفاده می‌شود. علاوه بر این به علت ضریب اصطکاک پایین و مقاومت خوب کادمیوم در مقابل فرسایش در ساخت آلیاژهای مختلف نیز استفاده می‌شود [۲]. از دیگر منابع کادمیوم می‌توان به صنایع ذوب فلزات، صنایع آبکاری فلزات، کودهای فسفاته و رنگدانه‌های سنتیک اشاره کرد [۲]. کادمیوم از سوی دپارتمان محیط زیست UK در لیست قرمز آلاینده‌های مقدم و از سوی انجمن اقتصاد اروپا در لیست سیاه راهنمای مواد خطرناک قرار گرفته است. آذانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) کادمیوم را از نظر سلطان‌زاibi در گروه B1 قرار داده است [۲]. معمولاً فاضلاب دارای غلظت بالای فلزات سنگین، با روش‌هایی چون ترکیب شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی تصفیه می‌شوند [۳، ۲]؛ اما با توجه به این که این روش‌ها در غلظت‌های پایین فلزات سنگین دارای کارآیی مناسب نبوده و هم‌چنین در اثر استفاده از چنین تکنیک‌هایی مواد زائد ثانویه تولید می‌شود لذا استفاده از آن‌ها نیازمند عملیات تصفیه تکمیلی است و به کارگیری آن‌ها به عنوان روش ارجح توصیه نمی‌گردد [۲]. اگرچه تکنولوژی تبادل یون و استفاده از صافی‌های غشایی قادر است غلظت فلزات سنگین را به میزان قابل قبول پیشنهادی ذکر شده در قوانین زیستمحیطی کاهش دهد ولی هزینه بالا و بهره‌برداری مشکل، از جمله معایب این تکنیک‌ها می‌باشد [۳]. طی چند دهه اخیر استفاده از کربن فعال در صنعت تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه محققین قرار گرفته است [۵، ۴]. حذف شمار زیادی از آلاینده‌ها از محیط‌های مایع و گاز با استفاده از کربن فعال با موفقیت انجام شده است. کربن فعال می‌تواند مقدار فلزات سنگین موجود در پساب را به میزان قابل توجهی کاهش دهد [۵].

هر ماده ارزانی که دارای مقدار زیادی کربن و مقدار کمی مواد معدنی باشد می‌تواند به عنوان ماده اولیه جهت تهیه کربن فعال استفاده شود [۶]. چوب، برخی از گیاهان، زغال قیردار، زغال قهوه‌ای، لیگنین، پوسته نارگیل، پوسته میوه‌هایی چون

اولیه فلز، میزان جاذب، زمان تماس و pH در حذف کادمیوم از محلول سنتتیک و تعیین ایزووترم‌های جذب‌کاتیون‌های کادمیوم بروی کربن فعال فرآوری شده از تایرهای فرسوده بوده است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه یک تحقیق بنیادی-کاربردی است که به صورت تجربی اجرا شده است. مواد شیمیابی مصرفی در این تحقیق از محصولات شرکت‌های مرک و سیگما تهیه شدند. در ابتدا کربن فعال از تایرهای سواری مستعمل به روش ترموشیمیابی طی فرآیند پیرولیز تولید شده توضیح مفصل آن در مطالعه قبلی ارائه شده است [۱]. پس از تولید کربن فعال، با استفاده از رابطه زیر بازده کربن فعال تولیدی محاسبه شد که در این رابطه W_{ac} وزن کربن فعال تولیدی و W_{ti} وزن تایر مورد استفاده جهت تولید کربن فعال بوده است.

$$\text{Carbon Yield\%} = (W_{ac}/W_{ti}) \times 100$$

آنالیز درصد وزنی عناصر موجود و همچنین ریخت‌شناختی محصول تولیدی با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی پویی (Scanning electron microscope (SEM) مجهز به (Takeoff Angle 25.0° kV 20.0 Elapsed Livetime 10.0) EDS بررسی شد و جهت تعیین سطح مخصوص آن از ایزووترم‌های (BET) Brunauer Emmet Barrett-Joyner-Halenda(BJH) (BEL, Japan, Teller Inc.) و همچنین نرمافزار بلسورپ (Belsorp Data Analysis Software 5.3.3.0) پژوهشگاه مواد و انرژی کرج، استفاده گردید.

در مرحله دوم برای بررسی کارآبی کربن فعال تولیدی در حذف کاتیون‌های دو ظرفیتی کادمیوم از محیط مایع آزمایشات جذب انجام شدند. آزمایش جذب در سیستم (Continuously Mixed Batch System) و در ظروف ۲۵۰ میلی‌لیتری انجام گرفت و متغیرهای موثر بر انجام فرآیند مورد مطالعه شامل زمان تماس (زمان‌های ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه

ابوبکر و همکارانش جهت حذف فنول از محیط آبی از کربن فعال تهیه شده از تایرهای زائد در سیستم ناپیوسته استفاده کردند. این محققین مطالعات جذب را در غلظت‌های اولیه متفاوت (۱۰۰-۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و در دمای ۳۰ °C برای مدت زمان ۴۸ ساعت انجام دادند. این محققین کربن فعال را به روش فعال‌سازی فیزیکوشیمیابی دو مرحله‌ای با استفاده از هیدروکسید پتاسیم با نسبت ۵=(هیدروکسید پتاسیم)/زغال‌تولید کردند [۱۴]. فرآیند کربونیزاسیون در دمای ۸۰۰ °C و برای ۱ ساعت با سرعت جریان ۱۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه گاز نیتروژن انجام شده است که پس از کربونیزاسیون فرآیند فعال‌سازی با استفاده از دی‌اکسیدکربن با سرعت جریان ۱۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه در دمای ۸۰۰ °C و به مدت ۲ ساعت انجام شده است. داده‌های تعادلی برای جذب فنول تطابق خوبی با دو مدل ایزووترم لانگ‌مویر و فرون‌دلیچ داشت (به ترتیب $R^2 = 0.9774$ و 0.9895). حداکثر ظرفیت جذب سطحی فنول بر روی کربن فعال به دست آمده از ایزووترم لانگ‌مویر $156/25 \text{ mg/g}$ در گزارش شده است.

در مطالعه حسین‌زاده و همکاران از کربن فعال تولیدی از تایرهای فرسوده به روش ترموشیمیابی برای حذف رنگ اسیدی سیاه ۱ از محیط آبی استفاده شد. نتایج مطالعه مذکور نشان داد کارایی حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه رنگ و pH کاهش و با افزایش مقدار اولیه جاذب و زمان تماس افزایش می‌یابد [۱]. در این مطالعه کارآبی کربن فعال تولیدی در حذف فلز سنگین کادمیوم بررسی می‌گردد. همچنین در مطالعات مشابه انجام شده از کربن فعالی تولیدی از چوب و امثال آن استفاده شده است در حالی‌که در این مطالعه از تایرهای فرسوده که خود یک مشکل زیست محیطی هستند جهت تولید کربن فعال استفاده شده است. موارد مذکور از جمله نقاط قوت مطالعه حاضر بوده و محققین را به اجرای آن ترغیب نمود.

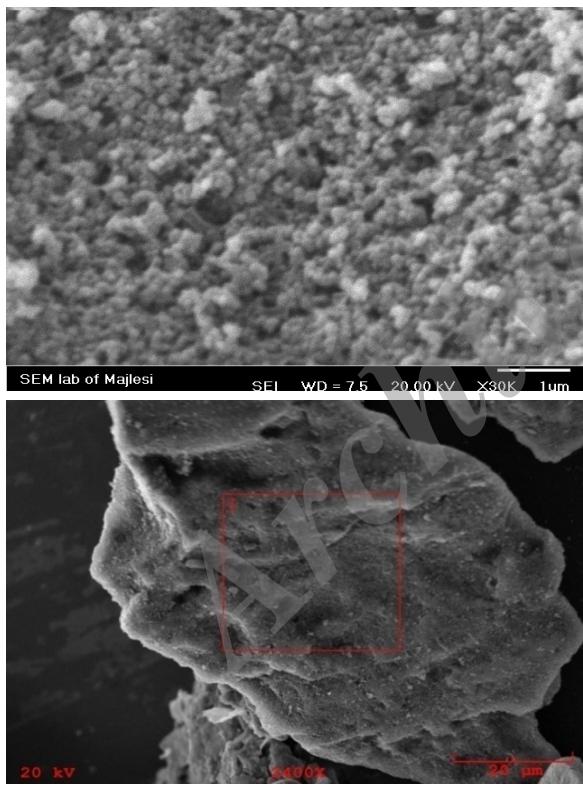
این مطالعه با هدف تولید کربن فعال از تایرهای فرسوده و بررسی کارآبی آن در حذف کاتیون‌های فلز کادمیوم‌ماز محلول‌های آبی انجام شده است. اهداف جزئی مطالعه شامل تعیین برخی مشخصات مهم کربن فعال تولیدی، تاثیر غلظت

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log c_c$$

برای تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از آزمایش از نرم‌افزار 2010 excel و برای انتخاب مناسب‌ترین مدل ایزوترمی از روش ضریب رگرسیونی مربوط به تطابق داده‌های آزمایش با مدل استفاده شده است.

نتایج

در این مطالعه پس از تولید کربن فعال پودری، ویژگی‌های آن تعیین گردید که نتایج این بخش از کار در جدول ۱ نشان داده شده است. در فرآیند تولید، راندمان تولید کربن فعال از تایرهای فرسوده $32\pm4/5$ درصد به دست آمد. میکروگراف SEM کربن فعال تولیدی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. a) میکروگراف SEM کربن فعال تولیدی از تایرهای مستعمل با بزرگنمایی x2400x EDS گراف K30x مربوط به عکس کربن فعال پودری با بزرگنمایی x2400

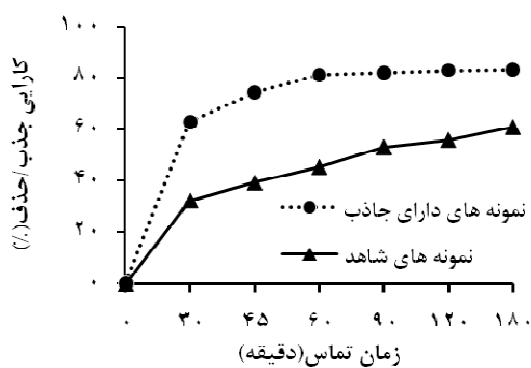
کاتیون فلزی کادمیوم (در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر pH ۸, ۷, ۶, ۴, ۲] و مقدار اولیه جاذب (به میزان ۰/۴، ۰/۸، ۱/۲، ۱/۶ و ۲/۴ میلی‌گرم در لیتر) در مراحل جداگانه بررسی شدند. به طوری که در هر یک از آزمایش‌ها، غیر از متغیر مورد نظر (pH، زمان تماس، غلظت جاذب، غلظت اولیه کادمیوم)، دیگر متغیرها در مقدار ثابت تنظیم می‌شدند؛ همه آزمایشات در سه نوبت تکرار و فقط میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه نهایی گزارش گردید. که پس از تشییت شرایط با تعیین اثر هر متغیر در هر مرحله بر فرآیند جذب، عملیات نمونه‌برداری صورت گرفت. محلول استوک کادمیوم با استفاده از انحلال نمک $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در آب دو بار تقطیر تهیه شد و با بهره‌گیری از رابطه غلظت و حجم ($C_1V_1=C_2V_2$) غلظت‌های مورد آزمایش از محلول استوک ساخته شدند. غلظت کل کادمیوم موجود در محلول به وسیله اسپکتروفوتومتری جذب اتمی شعله‌ای هوا/استیلن (AAS-F) (Buck Scientific 210 VPG Model) در روش ASTM D3557-12 تعیین گردید. در صورت نیاز به ترقیق نمونه‌ها، از محلول آبی HNO_3 با غلظت M استفاده می‌شود. همچنین به طور همزمان در همه آزمایشات محلول بلانک (Blank) قرار داده می‌شود. مقدار کادمیوم جذب شده به وسیله تفاوت غلظت اولیه و نهایی کادمیوم موجود در محلول محاسبه می‌شود. مطالعات تعادلی که ظرفیت جاذب برای جذب شونده را بیان می‌کند به وسیله ایزوترم‌های جذب توضیح داده می‌شوند. ایزوترم‌های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشند. ایزوترم‌های فرونلیچ و لانگمویر قدیمی‌ترین و ساده‌ترین نوع شناخته شده برای توضیح ارتباط پارامترهای معادله جذب سطحی هستند. در این تحقیق با استفاده از روابط زیر آزمایشات ایزوترم جذب بررسی شد:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m k_{ads}} \left(\frac{1}{c} \right) + \frac{1}{q_m}$$

جدول ۱. مشخصات کربن فعال پودری فرآوری شده در این تحقیق

	عناصر موجود در ساختار کربن فعال (% درصد وزنی)	۱۸۵/۰۴۶	سطح ویژه به روش BET ($m^2 gr^{-1}$)
۷۲/۴۸	کربن	۱۴۶/۴۴۳	سطح ویژه به روش BJH ($m^2 gr^{-1}$)
۱۰/۱۳	اکسیژن	۰/۵۸	حجم منافذ ($cm^3 gr^{-1}$)
۷/۲۹	آلومینیوم	<۱۴۹	اندازه دانه‌های کربن فعال پودری (μm) (مش ۱۰۰)
۶/۱	پتاسیم	۵۲/۴۶۱	متوسط اندازه منافذ (nm)

جهت بررسی سایر متغیرها استفاده شد. نمونه‌های بدون اضافه کردن کربن فعال برای نشان دادن اثر pH به تهایی در زمان تماس‌های مختلف بر کارآیی حذف کاتیون‌های کادمیوم بررسی شدند که نتایج نشان داد اثر pH به تهایی تاثیر اندکی در حذف کاتیون‌های کادمیوم دارد.

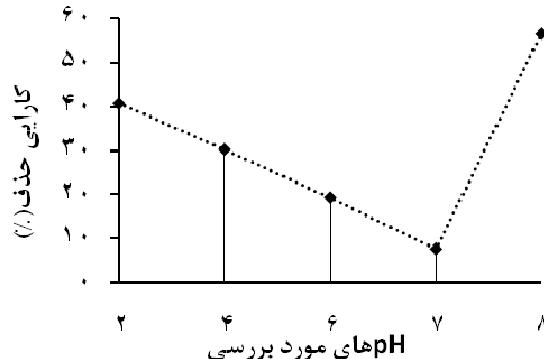


شکل ۳. تاثیر زمان تماس بر درصد حذف کاتیون فلز کادمیوم (pH=۸، غلظت اولیه محلول فلز کادمیوم ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۱/۶ میلی‌گرم بر لیتر کربن فعال)

بررسی اثر غلظت‌های مختلف محلول فلزی بر کارآیی جذب. همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است کارآیی حذف کادمیوم در غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر دارای روند افزایشی بوده است و با افزایش غلظت کادمیوم در محیط درصد حذف کاهش یافته. بیشترین کارآیی حذف برای غلظت ۰.۴ میلی‌گرم در لیتر (به میزان ۹۹/۳۹ درصد) دیده شد.

بررسی ایزوترم جذب. ایزوترم‌های حاصله از نتایج در شکل ۶ و پارامترهای محاسبه شده از روی معادلات ایزوترمی در جدول ۲ آورده شده است.

بررسی تاثیر pH بر کارآیی جذب. آزمایشات در مقادیر مختلف pH نشان داد که درصد حذف فلز کادمیوم با افزایش pH تا pH=۷ کاهش می‌یابد (شکل ۲) و از pH=۷ به pH=۸ درصد حذف دارای افزایش چشمگیری بوده است و بیشترین درصد حذف در pH=۸ حاصل شده است. با توجه به این کهیکی از روش‌های حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی روش ترسیب شیمیایی است و در این مطالعه pH بهینه در محدوده قلیایی قرار گرفته است، در بقیه مراحل آزمایش نمونه بدون افزودن کربن فعال جهت بررسی میزان تاثیر تنظیم pH بر حذف کاتیون‌های کادمیوم منظور گردید.



شکل ۲. تاثیر pH بر درصد حذف فلز کادمیوم (زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه محلول فلز کادمیوم ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۱/۶ میلی‌گرم بر لیتر کربن فعال)

بررسی اثر زمان تماس بر کارآیی جذب. در این مطالعه افزایش زمان تماس باعث افزایش میزان جذب شد و جذب کاتیون‌های فلزی بر روی کربن فعال مربوطه پس از گذر ۳ ساعت به تعادل رسیده و بعد از این زمان میزان جذب توسط کربن فعال فرآوری شده تقریباً ثابت ماند(شکل ۳). به همین دلیل در دیگر مراحل آزمایش این مدت زمان (۳ ساعت)

نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که جذب کادمیوم توسط کربن فعال با معادله ایزوترم تعادلی فروندلیچ ($R^2 = 0.9987$) مطابقت بیشتری دارد. به طوری که مقدار بیشتر مربوط به ضریب تعیین این موضوع را نشان می‌دهد. پارامترهای محاسبه شده مربوط به هر یک از مدل‌ها محاسبه شده و در جدول ۲ ارائه شدند.

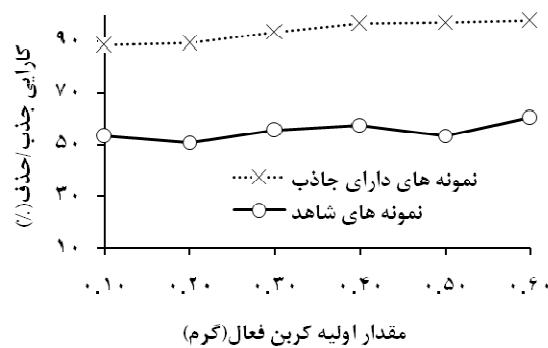
جدول ۲. پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی جذب کاتیون کادمیوم بر روی کربن فعال

$q_m(\text{mg/g})$	R^2	K	n	نوع مدل ایزوترمی
-	0.998	10/185	1/587	فروندلیچ
۸۲/۳۲۳	0.963	$1/32 \times 10^{-4}$	-	لانگمویر

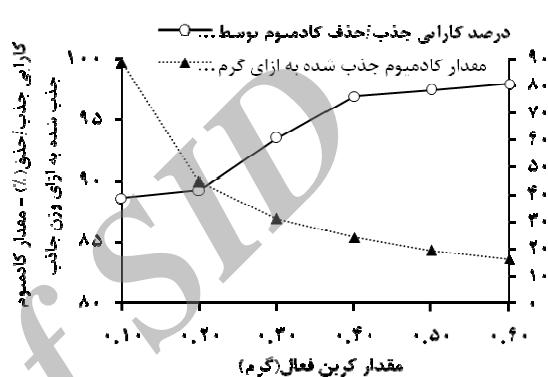
بحث و نتیجه‌گیری

تعیین ترکیبات موجود در ساختار کربن فعال تولید شده یکی از مهم‌ترین نکات موجود در تولید کربن فعال و هم‌چنین فرآیند جذب می‌باشد. نتایج آنالیز اجزای موجود در ساختار نمونه کربن فعال فرآوری شده از تایرهای فرسوده نشان داد که کربن، عنصر غالب موجود در ساختار کربن فعال تولیدی است و ۷۲/۴۸ درصد وزنی ساختار آن را تشکیل می‌دهد. مقایسه نتایج این بخش از مطالعه با یافته‌های سایر محققین مطابقت دارد به طوری که در آن مطالعات نیز کربن عنصر اصلی کربن فعال فرآوری شده از تایرهای فرسوده گزارش شده است [۱۵, ۶, ۱]. در جدول ۳ برخی از مشخصات کربن فعال تولیدی در این مطالعه با برخی مطالعات مشابه که دارای روش تولید و هم‌چنین ماده مورد استفاده برای فعال‌سازی شیمیایی متفاوت بوده‌اند مقایسه شده است.

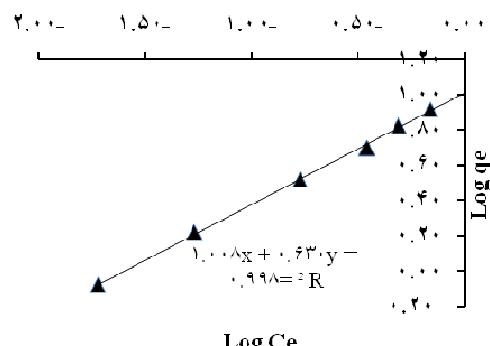
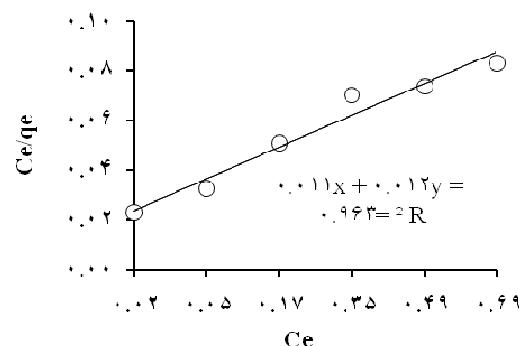
بررسی تاثیر pH بر کارآیی جذب. بررسی توزیع گونه‌های کادمیوم در pHهای مختلف در مطالعه پارک و همکارانش نشان داده است که حداقل مقدار کاتیون دو ظرفیتی کادمیوم در $\text{pH} \leq 8$ وجود دارد. لذا همه مطالعات جذب در این مطالعه در $\text{pH}=2-8$ بررسی شدند. در pHهای بیشتر از ۸ کادمیوم به صورت $\text{Cd}_2(\text{OH})^{+3}, \text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{+2}$ و $\text{Cd}(\text{OH})^+$ وجود دارد [۳].



شکل ۴. تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف فلز کادمیوم ($\text{pH}=8$)، غلظت اولیه محلول فلز کادمیوم ۶ میلی‌گرم بر لیتر و میزان متفاوت کربن فعال



شکل ۵. تاثیر غلظت اولیه فلز کادمیوم بر درصد حذف ($\text{pH}=8$)، غلظت اولیه محلول فلز کادمیوم متغیر و $1/6$ میلی‌گرم بر لیتر کربن فعال



شکل ۶. نتایج حاصل از تطبیق داده‌های آزمایشات با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ

جدول ۳. بررسی برخی ویژگی‌های کربن فعال تولیدی در این مطالعه با مطالعات مشابه انجام شده

محققین	روش فعال سازی	حجم کل منافذ (cm ³ /gr)	سطح منحصراً (m ² /gr)	بازدۀ تولید کربن فعال (%)
مطالعه حاضر	شیمیایی - KOH	۰/۵۸	۴۴/۲۲۶	۳۲±۴/۵
هیشنگ تنگ و همکاران (۱۰).	شیمیایی - ZnCl ₂	۰/۲۷	۱۱۰/۲۳	۴۸-۲۶
هیشنگ تنگ و همکاران (۷).	شیمیایی - H ₃ PO ₄	۰/۲۴۳	۵۵/۲۳	۵۰-۱۴
آتکیسون و همکاران (۱۵).	شیمیایی - سدیم کلرواستات	۰/۲۷	۷۰	۶۰/۵
آتکیسون و همکاران (۱۵).	شیمیایی - پتاسیم کلرواستات	۰/۳۶	۲۰۰	۵۴/۲

را ۷/۸ گزارش کردند [۱۷] در حالی‌که در مطالعه آنی رودهانو همکاران بیشترین درصد حذف Cd(II) با استفاده از کربن فعال تهیه شده از ساقه نیشکر در محدوده ۶ گزارش شده است [۲]. تفاوت pH حداکثر حذف کادمیوم در مطالعات مختلف به pH_{ZPC} جاذب مورد استفاده مربوط می‌باشد که برای هر جاذب متفاوت است. به طور کلی در pH‌های بزرگ‌تر از pH_{ZPC} درصد حذف کادمیوم افزایش می‌یابد. با توجه به این‌که در pH بزرگ‌تر از ۸ به دلیل تشکیل رسوب₂ Cd(OH)₂ فرآیند جذب سطحی تنها فرآیند دخیل در حذف کادمیوم نیست لذا در همه مطالعات جذب از pH کم‌تر از ۹ استفاده گردید. حضور عوامل تشکیل‌دهنده کمپلکس و برخی ترکیباتیونی در محلول ممکن است بر میزان جذب کادمیوم در فرآیند جذب سطحی اثرگذار باشد. برای مثال یون‌های کادمیوم با برخی‌یون‌ها مانند Cl⁻ و CN⁻ کمپلکس‌های قوی تشکیل می‌دهد که در نتیجه آن ممکن است که بازده جذب آن کاهش یابد. در ساختار کربن فعال تولید شده در مطالعه حاضر عناصر اکسیژن، آلومینیوم و پتاسیم موجود است که ممکن است طی‌حضور کربن فعال در محلول آزاد شده و بر فرآیند جذب سطحی، به درون محلول آزاد شده و بر فرآیند جذب کادمیوم تاثیر هم افزایی یا ممانعت کنندگی داشته باشد. البته ممکن با تغییر pH، برخی از گونه‌های عناصر مذکور وجود داشته باشند که در یک محدوده pH اگرچه بر فرآیند جذب کادمیوم تاثیر ممانعت‌کننده دارند ولی ممکن است با تشکیل کمپلکس از مقدار کادمیوم باقی‌مانده در محلول بکاهد لذا ممکن است بخشی از روند نتایج بدست آمده (شکل ۱) مربوط به این موضوع باشد. با توجه به این‌که در این مطالعه از آب دوبار تقطیر و محلول‌های سنتیک استفاده شده است لذا برای

اثر pH می‌تواند از نقطه نظر pH_{ZPC} جاذب و گونه‌های Cd(II) شکل گرفته در محلول قابل توضیح باشد. بر سطحی جاذب تحت تأثیر pH محلول تغییر می‌کند. pH که در آن بار سطحی جاذب صفر می‌شود به عنوان pH نقطه صفر بار الکتریکی (pH_{ZPC}) شناخته می‌شود [۱]. pH_{ZPC} کربن فعال تولید شده در مطالعه حاضر ۶/۸۷ می‌باشد [۳]. در pH‌های بالاتر از pH_{ZPC} بار سطحی جاذب منفی است از طرفی بررسی دیاگرام گونه‌های Cd(II) نشان می‌دهد که غالب‌ترین گونه کادمیوم در pH بزرگ‌تر از ۸ گونه₂ Cd(OH)₂ است و در pH پایین‌تر از ۸ گونه‌های Cd⁺² و Cd(OH)⁺ می‌باشد [۲]. حداکثر کارآیی جذب در محدوده pH=۷-۸ می‌تواند به دلیل بر هم‌کنش Cd⁺² و Cd(OH)⁺ با گروه‌های عاملی موجود در سطح کربن فعال فعال باشد. مطابق با تصوری پرسون [۱۶] طی واکنش‌های با مبنای اسیدی، اسیدهای قوی با اسیدهای قوی و اسیدهای ضعیف با بازه‌های ضعیف تمايل به واکنش دارند. گونه‌های Cd(II) که به صورت مثبت باردار شده‌اند به عنوان اسید ضعیف شناخته می‌شوند و در نتیجه بر هم‌کنش Cd⁺² و Cd(OH)⁺ با گروه‌های عاملی موجود در سطح کربن فعال در محدوده pH=۸-۷ تشدید می‌شود. در pH‌های پایین و به ویژه کم‌تر از pH_{ZPC} گونه‌های Cd⁺² و Cd(OH)⁺ به صورت مثبت باردار شده موجود در محلول با H⁺ موجود در سطح خارجی کربن فعال تعویض می‌شود [۲]. کاهش حذف یون‌های Cd(II) در pH‌های پایین‌تر از ۸ می‌تواند به دلیل غلظت‌های بالاتر یون‌های H⁺ موجود در محیط باشد که با جذب سطحی Cd⁺² روی مکان‌هایی موجود در سطح کربن فعال رقابت می‌کند. ساجیدو و همکارانش pH بهینه برای حذف M. Oleifera و M. Stenopetala از Cd(II) با استفاده از

جذب کاتیون‌های مختلف فلزی بر روی کربن فعال -۱۳۰- ۱۵۰ دقیقه به دست آمده است [۱۸] و با نتایج این مطالعه هم خوانیدار. در مطالعه آنی رودهانو همکاران زمان تعادل برای حذف Cd(II) با استفاده از کربن فعال تهیه شده از ساقه نیشکر ۳۰۰ دقیقه گزارش شده است که بیشتر از مقدار به دست آمده در مطالعه حاضر می‌باشد [۲].

بررسی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب. مطابق با داده‌های به دست آمده میزان جذبکاتیون‌های فلزی کادمیومتوسط کربن فعال با افزایش مقدار کربن فعال، افزایشیافته است. روند افزایش درصد حذف کادمیوم از محیط، روند افزایشی نسبتاً محسوسی است. روند افزایشی که در حذف کاتیون کادمیوماتفاق افتاده است می‌تواند به دلیل افزایش سایتها فعال جذب یا افزایش کلی سطح مخصوص جاذب برای کاتیون‌های موجود در محیط باشد. چنین روندی در برخی مطالعات مشابه هم ذکر شده است [۳، ۲]. می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار جاذب، کارآیی حذف افزایش می‌یابد. اگرچه کارآیی حذف کاتیون‌های کادمیوم با افزایش میزان کربن فعال افزایشیافته است اما میزان جذب در واحد جرم جاذب از mg/gr ۸۸/۶۳ به mg/gr ۱۹/۵ می‌کاهش یافته است (نمودار ۴) که شاید به دلیل غیر اشباع بودن برخی از سایتها جذب موجود در ساختار کربن فعال باشد. به عبارت دیگر افزایش مقدار جاذب، باعث کاهش نسبی جذب کاتیون‌های کادمیوم بر روی کربن فعال نسبت به واحد جرم جاذب می‌گردد و در نتیجه میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش خواهد یافت [۱۷، ۳].

اثر غلظت اولیه کاتیون‌های فلزی بر میزان جذب. بررسی اثر غلظت اولیه کاتیون‌های کادمیوم بر میزان جذب نشان داد که بیشترین کارآیی جذب در غلظت اولیه ۶۰ میلی‌گرم در لیتر وجود دارد. افزایش جذب همگام با افزایش غلظت اولیه کاتیون‌های فلزی می‌تواند ناشی از افزایش نیروی انتقال جهت افزایش میزان انتقال جرم باشد. اگرچه با افزایش غلظت اولیه یون‌های کادمیوم میزان جذب آن کاهش می‌یابد، اما ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های

استفاده در نمونه‌های واقعی و غیر سنتیک به دلیل تغییر شرایط و حضور بسیاری مواد نیاز است تعیین H_p که بیشترین درصد جذب در آن حاصل می‌شود دوباره انجام گیرد.

بررسی اثر زمان تماس. استفاده از یک جاذب برای جذب آلاینده نیازمند تعیین تاثیر زمان تماس می‌باشد. لذا بدین منظور در این مطالعه نیز در زمان‌های مختلف میزان کارآیی جذب بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود برای کاتیون فلزی کادمیوم، بیشترین میزان جذب از زمان صفر تا ۳۰ دقیقه اول صورت گرفته است و پس از آن میزان جذب با یک روند ثابت و افزایش ناچیز ادامه می‌یابد. یک دلیل محتمل این است که مکان‌های در دسترس برای جذب در مرحله ابتدایی بیشتر بوده و نیروی رانش برای انتقال ماده جذب‌شونده بزرگ‌تر است، لذا اتصال جزء جذب‌شونده به مکان‌های جذب راحت‌تر صورت می‌گیرد. پس از گذر زمان تعداد سایتها فعال کم‌تر شده و توسط ماده جذب‌شونده اشغال می‌شود و دخول آن را محدود و زمان بر می‌کند [۱۲]. هم‌چنین ساختار ریز خلل و فرج موجود بر روی سطح جاذب هم در حصول این نتایج موثر می‌باشند. کارآیی بالای جذب فلزات سنگین با سرعت زیاد ویژگی مثبتی است و در استفاده از این کربن فعال در مقیاس واقعی می‌تواند هزینه‌های مربوط به حجم راکتور را کاهش دهد. با توجه به این‌که فرآیندهای جذب از نوع واکنش‌های تعادلی می‌باشند فرآیند جذب کاتیون‌های فلزی بر روی کربن فعال تا رسیدن به تعادل پیش می‌رود. با مشاهده اجمالی نمودار ۲ می‌توان گفت که حدود ۶۵ درصد کادمیوم موجود در محلول پس از ۳۰ دقیقه ابتدایی آزمایش حذف شده است و با گذر ۶۰ دقیقه از شروع آزمایش ۸۰ درصدیون کادمیوم حذف گردیده است و زمان تعادل پس از ۱۸۰ دقیقه حاصل شده است. نتایج مذکور نشان می‌دهد که اتصال یون کادمیوم به مکان‌های فعال موجود در کربن فعال ترجیحاً روی سطح جامد آن روی می‌دهد و انتشار یون کادمیوم به درون منفذ کربن فعال به میزان بسیار کمی اتفاق می‌افتد. در مطالعه آیلهان و همکاران، زمان تعادل برای

شده است زمان‌به‌تعادل‌سیدن‌جذب کادمیوم بر روی کربن فعال بیولوژیکی، ۱/۵ ساعت به دست آمده است و همچنین جذب کادمیوم به وسیله کربن فعال مورد مطالعه با معادله فروندلیچ، تطابق بیشتری نشان داده بود؛ زمان تعادل گزارش شده توسط دیانتی تیلکی کمتر از زمان تعادل به دست آمده در این مطالعه می‌باشد اما از نظر تطابق با مدل ایزوترمی (فروندلیچ) با هم‌دیگر هم‌خوانی دارند.

نتایج این مطالعه نشان داد که حذف کادمیوم با افزایش Hpt محدوده خنثی کاهش و بعد از آن افزایش می‌باشد و در $pH=8$ بیشترین کارآبی حاصل می‌شود همچنین با افزایش زمان تماس و میزان کربن فعال میزان کادمیوم حذف شده توسط کربن فعال افزایشیافت. جذب کادمیوم توسط کربن فعال از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. بر اساس نتایج بررسی اثر زمان تماس بر حذف کادمیوم از محیط، زمان تعادل ۳ ساعت بود و با توجه به این‌که تفاوت چندانی در میزان حذف ۳۰ دقیقه و ۱۸۰ دقیقه وجود نداشت لذا بهتر است به دلایل اقتصادی و کاربردی زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان موثر برای استفاده از نتایج این مطالعه در مقیاس عملی در نظر گرفته شود. با توجه به این‌که در این مطالعه به دلیل محدودیت بودجه امکان تولید کربن فعال با در نظر گرفتن همه پارامترهای موثر بر افزایش سطح مخصوص وجود نداشت، پیشنهاد می‌گردد در مطالعات آتی تهیه کربن فعال با روش آماده‌سازی فیزیکی هم انجام گردد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از نتایج طرح تحقیقاتی مصوب مرکز تحقیقات علوم بهداشتی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان می‌باشد، لذا نویسنده‌گان بر خود لازم می‌دانند از مدیریت محترم مرکز جهت حمایت‌های مالی تشکر و قدردانی نمایند. همچنین نویسنده‌گان این مقاله برخود لازم می‌دانند که مراتب تشکر و قدردانی خود را از سرکار خانم‌ها فاطمه ابوالقاسمی، طاهره معراجی مقدم و ریزان نویدی که در اجرای بخشی از این مطالعه همکاری کردند به عمل آورند.

کادمیوم، تعداد یون‌های درحال رقابت برای واکنش با گروههای فعال سطح جاذب بیشتر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌گردد. می‌توان گفت که ظرفیت جذب با افزایش غلظت یون‌های کادمیوم در محلول افزایش می‌یابد. علاوه بر آن افزایش غلظت یون‌های کادمیوم، باعث افزایش تعداد برخوردهای بین یون‌های کادمیوم و کربن فعال می‌گردد که این پدیده به نوبه خود می‌تواند باعث تسریع فرآیند جذب شود. در غلظت‌های بالاتر از غلظت 60 میلی‌گرم در لیتر به دلیل این‌که سایتهاز جذب اشباع شده و احتمالاً مکانی برای جذب بیشتر باقی نمی‌ماند، کارآبی جذب کادمیوم افزایش نمی‌یابد [۱۲].

بررسی ایزوترم‌های جذب، ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. به عبارتی ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه کردن طراحی‌سیستم جذب سطحی برای حذف کاتیون‌های فلزیا دیگر آلاینده‌ها امری مهم می‌باشد. در این مطالعه داده‌های حاصل از آزمایش با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگ‌مویر بررسی شدند. نتایج این مطالعه نشان داد که جذب کاتیون کادمیوم از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. ایزوترم فروندلیچ فرآیند جذب بر روی سطوح ناهمگن را تشریح می‌نماید لذا انرژی جذب برای همه سایتهاز جذب دارای مقدار برابر نبوده که منجر به ایجاد جذب چند لایه‌ای برای کادمیوم می‌شود. مقادیر مربوط به مدل لانگ‌مویر برای جذب کادمیوم $83/۳۳$ می‌باشد. مقدار مربوط به دو پارامتر n و K در مدل فروندلیچ نشان‌دهنده میزان انرژی جذب می‌باشد. هرچه مقدار $1/n$ به صفر نزدیک‌تر باشد، حالت هتروژنی سطح بیشتر خواهد بود [۱]. در مطالعه سکی و همکاران [۱۹] جذب کادمیوم از محلول‌های آبی از مدل ایزوترمی فروندلیچ پیروی کرده است و در برخی مطالعات دیگر، جذب فلزات سنگین پرروی جاذب مورد استفاده از مدل لانگ‌مویر پیروی کرده است. در مطالعه‌ای که توسط دیانتی تیلکی و همکارانش [۲۰] گزارش

[10] Teng H, Lin YC, Hsu LY. Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide.J Air Waste Manag Assoc2000;50:1940-1946.

[11] Galvagno S, Casu S, Casabianca T, Calabrese A, Cornacchia G. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. Waste Manag 2002; 22:917-923.

[12] Meena AK, Rajagopal C, Kiran, Mishra GK. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using chemically (Na₂S) treated granular activated carbon as an adsorbent.J Sci Indust Res2010; 69:449-453.

[13] Nakagawa K, Namba A, Mukai SR, Tamon H, Ariyadejwanich P, Tanthapanichakoon W. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. Water Res 2004;38:1791-1798.

[14] Nuruihuda A, Ridzuan Z, Mohamad Zailani Abu B. Adsorption of phenol using activated carbon adsorbent from waste tyres. Pert J Sci Technol 2009; 17: 371-380.

[15] Sharma RK, Yang J, Zondlo JW, Dadyburjor DB. Effect of process conditions on co-liquefaction kinetics of waste tire and coal. Energy Fuels 1998; 40:307-320.

[16] Pearson RG. Absolute electro negativity and hardness: Application. J Org Chem 1989; 54: 1423-1430.

[17] Sajidu SM, Henry EM, Pearson I, Masamba WR, Kayambazinthu D. pH dependence of sorption of Cd⁺², Zn⁺², Cu⁺² and Cr⁺³ on crude water and sodium chloride extracts of MoringaStenopetala and MoringaOleifera. Afr J Biotechnol 2006; 5: 2397-2401.

[18] Uzun I, G'uzel F. Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents. Turk J Chem 2000; 24:291-297.

[19] Seki K, Saito N, Aoyama M. Removal of heavy metal by coniferous barks. Wood Sci Technol 1994; 31:441-447.

[20] Dyanatitilki R, Naseri S, Shariat M. Study on water cadmium decontamination by granular activated carbon (GAC). J Mazandaran Univ Med Sci 2002; 12:11-21.(Persian).

منابع

- [1] Hoseinzadeh E, Rahmanie AR, Asgari Gh, McKay G, Dehghanian AR. Adsorption of Acid Black 1 by using activated carbon prepared from scrap tires: Kinetic and equilibrium studies.J Sci Indust Res 2012; 71: 682-689.
- [2] Krishnan KA, Anirudhan TS. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steamactivatedsulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. Water SA 2003; 29:147-156.
- [3] Ahn CK, Park D, Woo SH, Park JM. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. J Hazard Mater 2009; 164: 1130-1136.
- [4] Samarghandy MR, Hoseinzadeh E, Taghavi M, Rahmani A. Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass from potato peel waste. Bioresources 2011; 6: 4840-4855.
- [5] Hosseinzadeh E, Shokouhi R, Zare M, Torabi E, Rahimi Sh. Sodium alginate magnetic beads for removal of Acid Cyanine 5R from aqueous solution. Hormozgan Med J 2012; 16:101-112. (Persian).
- [6] Yuan CS, Lin HY, Wu CH, Liu MH, Hung CH. Preparation of sulfurized powdered activated carbon from waste tires using an innovative competitive impregnation process.J Air Waste Manag Assoc 2004; 54:862-870.
- [7] Hsu LY, Teng H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. Fuel Proc Technol 2000; 64:155-166.
- [8] Samadian F. Ministry of industry and mining/manufacturing industries, office metallic rubber recycling report. 2006.(Persian).
- [9] Ko DC, Mui EL, Lau KS, McKay G. Production of activated carbons from waste tire - process design and economical analysis. Waste Manag 2004; 24:875-888.

Evaluation of Cadmium removal Efficiency from aqueous solution by Activated Carbon Derived from Scrap Tire

Edris Hoseinzadeh (Ph.D)¹, Ali Reza Rahmani (Ph.D)^{*2}

1 - Young Researchers and Elite Club, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2 - Health Sciences Research Center, Dept. of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

(Received: 8 Sep 2013; Accepted: 4 May 2014)

Introduction: Cadmium (Cd) is one of the main types of heavy metals having wide use in today industrial age. This Heavy metal is very toxic even in very low amount that can cause kidney damage, high blood pressure, bone fraction and destruction of red blood cells. This study was performed with the purpose of producing activated carbon from scrap tires and it's application to removal of Cd(II) ions from synthetic solution.

Materials and Methods: In this experimental study, powder activated carbon derived from scrap tires (TDAC) was prepared under laboratory conditions. Structural properties of TDAC were analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectrometry (EDS). The special surface area was calculated using Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barret-Joyner-Halenda (BJH) isotherms. In adsorption studies, the effects of Cd (II) ions concentration, pH, contact time and the adsorbent dosage on adsorption process were investigated in batch system. The experimental data were analyzed with Langmuir and Freundlich isotherm models.

Results: The results showed that the efficiency of activated carbon production is at 32-36% range. Main component of TDAC is Carbon (76.78%). It's special surface area using BET and BJH methods are approximately 185.046 and 146.443 m²/g, respectively. In adsorption studies, increasing of TDAC dosage resulted in a decrease in q_{max} and also adsorption was increased with increasing the pH, Cd+2 ions. The adsorption experimental data complies with Freundlich equation model ($R^2 = 0.9987$) and the maximum amount of adsorption (q_{max}) was 83.33 mg/g.

Conclusion: Results of this study show producing activated carbon from scrap tire can have some economic and environmental advantages and it can be introduced as a suitable method in order to recovery of scrap tires. The produced activated carbon from scrap tires has high efficiency for Cd removal from aqueous solutions.

Keywords: Aqueous solution, Cadmium, Scrap tire, Activated carbon

* Corresponding author. Fax: +98 8118380028 Tel: +98 8118380028

rahmani@lums.ac.ir

How to cite this article:

Hoseinzadeh E, Rahmani A. Evaluation of Cadmium removal Efficiency from aqueous solution by Activated Carbon Derived from Scrap Tire . koomesh. 2014; 15 (4):557-566

URL http://koomeshjournal.semums.ac.ir/browse.php?a_code=A-10-1926-2&slc_lang=fa&sid=1