

بررسی حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی به وسیله جاذب‌های معدنی بر پایه روش تاگوچی

مطهره حق^{۱*}، محمدرضا رضایی^۲، سوسن صادقی^۳ و علی زراعتکارمقدم^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه بیرجند

۲. دانشیار دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه بیرجند

۳. استاد دانشکده شیمی، دانشگاه بیرجند

۴. استادیار دانشکده شیمی دانشگاه بیرجند

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۴/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۲۱)

چکیده

کروم (VI) یکی از فلزات سنگین است که وجود آن در آب و پساب مشکلات فراوانی برای محیط‌زیست، موجودات زنده و به‌ویژه سلامتی انسان ایجاد می‌کند. در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های معدنی به دلیل ارزان بودن، دسترسی و فراوانی آن‌ها مورد توجه قرار گرفته است. هدف از انجام این تحقیق، بررسی حذف کروم (VI) از محیط آبی و پارامترهای مؤثر بر آن، با استفاده از برخی جاذب‌های معدنی با استفاده از روش طراحی آزمایشات تاگوچی است. روش طراحی آزمایش تاگوچی، در هزینه و زمان آزمایشات صرفه‌جویی می‌کند. در این تحقیق، حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی به وسیله ۴ جاذب معدنی پرلیت، پرلیت منبسط، زئولیت و زئولیت اصلاح شده با اسید بررسی شد. تاثیر عوامل دوز جاذب، غلظت کروم (VI)، زمان تماس، pH و نوع جاذب بر فرایند جذب، در سیستم ناپیوسته با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی مورد آزمایش قرار گرفت. جهت طراحی آزمایش از نرم‌افزار Design Expert (v.8) و جهت آنالیز داده‌ها از نرم‌افزار Excel استفاده شد. تجزیه تحلیل‌های ایزوترم و سنتیک نیز انجام گرفت. نتایج نشان داد که بهترین جاذب کروم (VI)، پرلیت منبسط است و شرایط بهینه جذب، غلظت 1 mg L^{-1} کروم (VI)، دوز پرلیت منبسط 25 g L^{-1} و $\text{pH} = 2$ و زمان تماس ۱h، با کارایی ۱۰۰٪ است. ترتیب مشارکت پارامترها در فرایند حذف بدین صورت است: $\text{pH} < \text{غلظت} < \text{دوز جاذب} < \text{زمان} < \text{نوع جاذب}$. پرلیت منبسط توانایی حذف کروم (VI) را از محلول‌های آبی تحت شرایط تجربی طراحی شده به‌وسیله روش تاگوچی دارد.

کلید واژگان: حذف، کروم (VI)، محلول‌های آبی، جاذب‌های معدنی، روش تاگوچی

۱. مقدمه

یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست وجود فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی است که از نظر شدت آلاینده‌گی در گروه آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند (Yadanaparathi *et al.*, 2009). کروم درمیان ۱۲۶ آلاینده ذکر شده توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا و نیز در میان ۲۵ ماده خطرناک ذکر شده برای سلامت انسان و اکوسیستم‌ها در اولویت است (Sarkar *et al.*, 2010). کروم یکی از فلزات سنگین است که در برخی پساب‌های صنعتی یافت می‌شود. کروم موجود در پساب‌های صنعتی و همچنین در طبیعت در دو حالت کروم (VI) و کروم (III) وجود دارد. کروم (VI) در مقایسه با کروم (III) تقریباً ۱۰۰ برابر سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا است (Levankumar *et al.*, 2009). بر اساس استاندارد سازمان جهانی بهداشت حداکثر مجاز کروم در آب آشامیدنی $0/01 \text{ mgL}^{-1}$ تعیین شده است (Hespanhol, 1994). روش‌های به‌کار رفته جهت حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی، احیای کروم (VI) به کروم (III) و ترسیب شیمیایی به صورت Cr(OH)_3 ، تبادل یونی از طریق رزین‌های پلیمری، الکترودیالیز، اسمز معکوس و جذب به‌وسیله کربن فعال است (Geselbarcht, 1996; Misaelides *et al.*, 2008). ویژگی‌ها و مزایایی نظیر خاصیت جذب سطحی و تبادل یونی، ارزانی، دسترسی بالا، جذب سریع و ظرفیت بالای جذب، قابلیت احیاء و استفاده مجدد باعث شده که کاربرد جاذب‌های طبیعی برای حذف فلزات سنگین توسعه یابد (Maleki & Shirzad Seiboni., 2011).

جاذب‌های معدنی زیادی بدین منظور به‌کار گرفته شده است (Alkan & Dogan, 2001). یکی از جاذب‌های معدنی مورد استفاده در این تحقیق برای حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی، پرلیت است. پرلیت، یک سنگ طبیعی متراکم شیشه‌ای ریولیت است و می‌تواند هنگامی که به سرعت در دمای $800-1200^\circ\text{C}$ گرم

شود، تا ۲۰ برابر حجم اصلی منبسط شود و پرلیت منبسط را به‌وجود آورد (Alkan & Dogan, 2002). پرلیت منبسط، دارای چگالی نزدیک به 3 Kg m^{-3} است. پرلیت به‌طور کلی از نگاه شیمیایی خنثی است و دارای pH نزدیک به ۷ است. ارزانی و در دسترس بودن پرلیت، موجب شده پرلیت به‌عنوان گزینه‌ای مناسب و جاذبی مقرون به‌صرفه برای حذف فلزات سنگین مانند سرب، مس، کادمیوم و کروم استفاده گردد (Ghassabzadeh *et al.*, 2010). زئولیت یکی دیگر از جاذب‌هایی است که در این تحقیق استفاده شده است. زئولیت‌ها جزو خانواده آلومینوسیلیکات‌های هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با ساختاری کریستالین و فرمول شیمیایی عمومی $\text{M}_{a/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot w \text{H}_2\text{O}$ هستند (Leung *et al.*, 2007). زئولیت با ساختار ویژه فضایی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، حفظ ساختار در دمای بالا، قیمت پایین و توزیع فراوان آن در جهان، به‌عنوان یک حذف‌کننده فلزات سنگین، مورد توجه فراوان قرار گرفته است. ساختار سیلیکات‌های آلومینیومی دارای بار منفی است (Mahdavian, 2010). به‌عبارتی زئولیت‌ها به‌صورت عادی خاصیت تبادل کاتیونی دارند و برای جذب آنیون‌ها و یا گروه‌های آنیونی باید اصلاحاتی در ساختار آن‌ها انجام داد (Noroozi far *et al.*, 2007).

در یک مقاله مروری کاربرد زئولیت‌های طبیعی، اصلاح شده و سنتز شده برای تصفیه آب و فاضلاب از جمله حذف فلزات سنگین، مورد بررسی قرار گرفت (Wang & Peng., 2010). در این مطالعه، بهینه‌سازی فرایند حذف کروم (VI) از محلول آبی به‌وسیله پرلیت خام (P)، پرلیت منبسط (EP)، زئولیت (Z) و زئولیت اصلاح شده با اسید (MZ)، با روش طراحی آزمایش تاگوچی بررسی شد. زئولیت مورد استفاده در این مطالعه کلینوپتی لولایت است. داده‌های مطالعات جذب، با استفاده از ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر و مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه ۱، شبه‌مرتبه ۲ و نفوذ درون ذره‌ای برای جذب کروم (VI) مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. آماده سازی جاذب‌ها

ابتدا برای جدا کردن ناخالصی‌ها، جاذب‌ها شست‌وشو داده شدند و برای خشک کردن در هوای آزاد قرار گرفتند و سپس در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای 70°C خشک گردیدند. سپس، در اندازه ذرات 0.5 و 1.2 mm و دانه‌بندی گردیدند. در مرحله تهیه جاذب زئولیت اصلاح شده با اسید، با توجه به اینکه اندازه ذره، نوع و غلظت اسید و زمان تماس با اسید بر روی بازدهی فرایند جذب توسط زئولیت اصلاح شده با اسید مؤثر است، تأثیر این ۴ پارامتر در ۲ سطح مورد بررسی قرار گرفت. بنابراین کل بسترهای اصلاح شده مورد مطالعه، ۱۶ بستر است. برای تهیه هر کدام از این بسترها ابتدا محلول اسید مورد نظر با غلظت مربوطه تهیه شد و سپس ۶ گرم زئولیت در ۱۰۰ ml از محلول اسیدی ریخته و به مدت زمان لازم درون شیکر افقی انکوباتور مدل Minitron (INFORS AG, Switzerland) با سرعت ۲۰۰ rpm و دمای 25°C قرار داده شد. بعد از اتمام مدت زمان اختلاط، جاذب با کاغذ صافی واتمن ۹۰mm جداسازی شد و تا زمان رسیدن pH زهاب به pH آب مقطر، چندین بار با آب مقطر شسته شد. در پایان زئولیت‌ها به طریق ذکر شده، خشک گردید و دانه‌بندی شد.

۲.۲. انتخاب جاذب مناسب زئولیت اصلاح شده با

اسید برای حذف کروم (VI)

در این مرحله باید از میان ۱۶ بستر اصلاح شده با اسید، با انجام آزمایش بررسی حذف کروم (VI) برای هر بستر، بستر مناسب برای استفاده در مرحله حذف کروم (VI)، انتخاب شود. شرایط ثابت آزمایشگاهی که برای انتخاب بستر بهینه در نظر گرفته شد عبارت است از: غلظت اولیه کروم (VI) 5 mg L^{-1} ، $\text{pH} = 4$ ، زمان هم‌زدن یک ساعت، دوز جاذب 15 g L^{-1} ، در تمام آزمایشات، دور هم‌زن ۲۰۰ rpm و دمای آزمایش 25°C

در نظر گرفته شد.

۳.۲. شناسایی و بررسی خصوصیات جاذب‌های

مورد بررسی

بسترها، با استفاده از نمودار آنالیز XRD (PHILIPS, Holland) مدل PW1800 شناسایی شدند. نتایج آنالیز XRD نشان داد که نمونه زئولیت از خلوص کانی شناسی بالایی برخوردار است و فاز اصلی آن شامل کلینوپتی لولایت، کوارتز، کریستوبالیت و دولومیت و فاز فرعی شامل ژپیس است. نمونه زئولیت اصلاح شده نیز همین ترکیب کانی شناسی را دارا است. در مورد نمونه پرلیت و پرلیت منبسط، آنالیز XRD بی‌شکلی^۱ آن‌ها را تأیید کرد. شکل ۱ طیف XRD جاذب‌های مورد مطالعه را نمایش داده است.

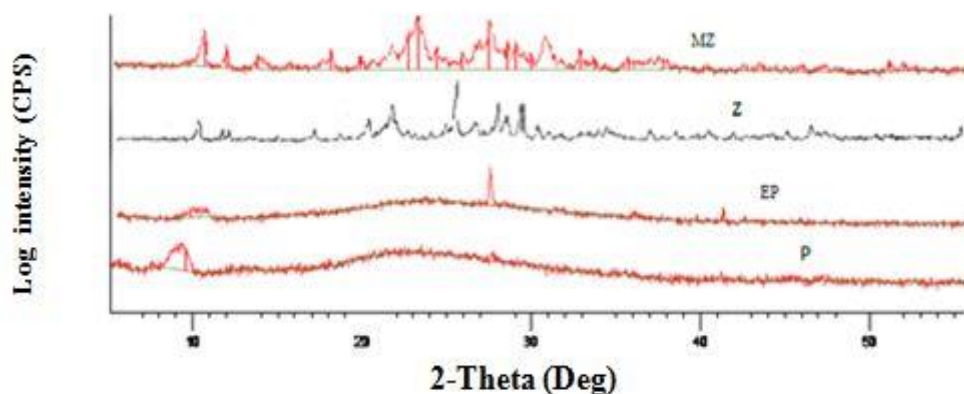
جدول ۱ و جدول ۲ ترکیب شیمیایی جاذب بهینه پرلیت منبسط (EP) را بر اساس نتایج آنالیز XRF نشان می‌دهند.

نتایج آنالیز XRF برای پرلیت منبسط، با مطالعات قبلی مطابقت دارد (Ghassabzadeh et al., 2010).

۴.۲. طراحی آزمایشات به روش تاگوچی

به منظور طراحی آزمایشات و آنالیز داده‌ها از روش طراحی آزمایشات تاگوچی استفاده شد. بعد از انجام مطالعات لازم پیرامون قابلیت جذب کروم (VI) با جاذب‌های مورد مطالعه، پارامترهای مؤثر در جذب و سطوح تغییر آن‌ها تعیین شدند و بر این اساس جدول آرایه متعامد مربوطه طراحی گردید. بدین منظور جدول آرایه متعامد L_{16} انتخاب شد که دارای ۵ متغیر و هر متغیر دارای ۴ سطح تغییر است. آرایه L_{16} دارای ۵ ستون است که هر ستون به یک عامل اختصاص دارد و ۱۶ ردیف دارد که هر ردیف شرایط انجام هر آزمایش را نشان می‌دهد.

¹ Amorphous



شکل ۱. طیف XRD جاذب‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

جدول ۱. نتایج XRF جاذب بهینه پریلیت منبسط برای گونه‌های اکسیدی

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃	ترکیب
۷۶/۶۳	۱۲/۳۲	۲/۴۸	۰/۱۴	۴/۹۵	۰/۱۲	۰/۰۳	۰/۷۲	۰/۰۱	۱/۴۱	۰	درصد وزنی (%)

جدول ۲. نتایج XRF جاذب بهینه پریلیت منبسط برای گونه‌های غیر اکسیدی

Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Nb	Mo	Th	Cl	Ni	Pb	Sr	V	W	Y	Zr	Zn	Rb	غلظت عنصر
۴۴	۸۶	۴	۰	۰	۰	۰	۲۲	۵۶	۷	۲۷	۲۷	۱۹	۰	۲۱	۵۷	۲۸	۳۴	(mg l ⁻¹)

گرفت. این پارامترها شامل زمان، pH، غلظت اولیه کروم (VI)، دوز جاذب و نوع جاذب است. جدول ۳ متغیرها و سطوح تغییر را نشان می‌دهد.

۵.۲. آزمایشات بازده جذب با روش ناپیوسته در این مرحله با انجام ۱۶ آزمایش و تکرارهای آن‌ها، اثر ۵ پارامتر مؤثر در فرایند جذب در ۴ سطح تغییر در قالب جدول آرایه متعامد L_{۱۶} تاگوچی مورد بررسی قرار

جدول ۳. متغیرها و سطوح تغییر در آزمایشات تاگوچی

شماره پارامتر	نام پارامتر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
۱	غلظت کروم (VI) (mg L ⁻¹)	۱	۲	۳	۴
۲	pH	۲	۳	۴	۵
۳	دوز جاذب (g L ⁻¹)	۲۵	۲۰	۱۵	۱۰
۴	زمان (h)	۱	۲	۳	۴
۵	نوع جاذب	پریلیت منبسط (EP)	زئولیت (Z)	زئولیت اصلاح شده (MZ)	پریلیت (P)

۵ دقیقه، به هر یک از نمونه‌های ۲۵ ml، ۰/۵ ml معرف کروم (VI) اضافه شد و بعد از کمی هم زدن، درون سل یا کووت دستگاه ریخته شده و درون دستگاه گذاشته شد. بعد از ۱ دقیقه از اضافه کردن معرف به نمونه، بلافاصله میزان جذب آن نسبت به محلول شاهد توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد.

لازم به ذکر است که قبل از سنجش محلول‌ها ابتدا باید دستگاه با محلول شاهد که فقط حاوی ۲۵ ml آب یون‌زدایی شده (دیونیزه)، ۲ قطره اسید و معرف است، بر روی صفر تنظیم شود. میزان جذب در این حالت صفر است. سپس باید محلول‌های استاندارد مربوط به کالیبراسیون درون دستگاه قرار داده شود و میزان جذب نسبت به نمونه شاهد یادداشت شود و بر این اساس می‌توان منحنی کالیبراسیون و رابطه درجه اول مربوط به آن را به دست آورد و میزان جذب محلول‌های آزمایش را یادداشت و غلظت کروم (VI) آن‌ها را با استفاده از منحنی کالیبراسیون به دست آورد. برای اندازه‌گیری غلظت کروم (VI) نمونه‌های آزمایشات اصلی نیز همانند نمونه‌های کالیبراسیون عمل می‌شود با این تفاوت که به منظور حذف خطای رنگ جاذب، قرائت غلظت باقیمانده کروم (VI) به وسیله نمونه بلانک مربوط به آن نمونه، به عنوان شاهد، انجام می‌گردد. برای تهیه نمونه بلانک از یک جاذب باید یک نمونه ۵۰ ml آب دیونیزه فاقد کروم، با شرایط (زمان تماس، pH و دوز جاذب) مشابه نمونه اصلی تهیه گردد و برای آنالیز نمونه مربوطه، به جای نمونه شاهد مورد استفاده قرار گیرد. پس از تعیین غلظت کروم (VI) باقیمانده در نمونه‌های مورد آزمایش پس از تماس با جاذب، می‌توان درصد کارایی حذف و ظرفیت جاذب برای حذف کروم (VI) را به دست آورد.

۶.۲. مطالعات ایزوترم

بعد از تعیین شرایط بهینه جذب، مطالعات ایزوترم در شرایط بهینه و با استفاده از جاذب بهینه (پرلیت منبسط) در دمای ثابت 25°C با غلظت‌های مختلف کروم (VI)

به منظور کاهش اثر خطاهای رایج آزمایشگاهی نظیر خطاهای انسانی، دستگاهی، محیطی و غیره، آزمایشات اصلی جذب با سه بار تکرار انجام شد. ترتیب انجام آزمایش‌ها براساس اصول آماری باید تصادفی باشد. در این مطالعه با توجه به سه بار تکرار بودن آزمایشات، ابتدا با استفاده از جدول، ترتیب اتفاقی کل آزمایشات تعیین و سپس هر آزمایش با تکرارهای آن به‌طور همزمان انجام شد (Taguchi et al., 2005).

برای انجام هر آزمایش، ابتدا محلول استوک کروم (VI) با استفاده از پودر نمک دی کرومات پتاسیم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) تهیه شد و سپس غلظت‌های مد نظر محلول‌های آزمایش به حجم ۵۰ ml به وسیله رقیق سازی، از آن تهیه گردیدند. pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل CP-۵۰۵ (Elmeiron, Poland) تنظیم شد و پس از افزودن مقدار مورد نظر جاذب، به مدت زمان لازم، درون شیکر قرار داده شدند. سپس به وسیله کاغذ صافی صاف شدند. جهت جلوگیری از وجود هر گونه ذرات معلق در محلول بالای جاذب، محلول‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. اندازه‌گیری کروم (VI) محلول‌های آبی مطابق با استاندارد (ASTM D6832-08) به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/VIS مدل ۱۶۰۱ (shimadzu, japan) در طول موج ۵۴۰ نانومتر انجام شد. در مورد دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/Vis به کار برده شده در این تحقیق، در محدوده غلظت کروم (VI) 1 mgL^{-1} -۱-۰/۵، منحنی کالیبراسیون به حالت خطی نزدیکتر و دقت اندازه‌گیری بیشتر است. بنابراین، این محدوده برای انجام آنالیز محلول‌های حاوی کروم (VI) در تمام آزمایشات، در نظر گرفته شد و محلول‌های استاندارد در محدوده این غلظت‌ها ساخته شدند. مبنای اندازه‌گیری فتومتری کروم (VI) یک واکنش رنگی (بنفش) میان معرف و کروم (VI) است. بنابراین تمام محلول‌ها قبل از آنالیز با دستگاه آماده‌سازی شدند بدین ترتیب که ۲۵ ml از هر محلول در ارلن ریخته شد و برای تثبیت رنگ کروم (VI) به هر کدام ۲ قطره اسید نیتریک ۶۵٪ اضافه گردید و بعد از مدت ۲-

کروم (VI) روی سطوح جاذب استفاده شد. که به ترتیب در ادامه آورده شده است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{معادله ۳}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{معادله ۴}$$

که در این دو معادله K_1 (min^{-1}) و K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) به ترتیب ضریب ثابت معادله سنتیک شبه مرتبه ۱ و ۲ است. q_e (mg g^{-1}) در این دو معادله نشان دهنده مقدار یون کروم (VI) جذب شده در شرایط جذبی تعادل است و q_t (mg g^{-1}) مقدار یون کروم (VI) جذب شده روی سطح جاذب در زمان t است (Mostafa *et al.*, 2011).

$$K_i = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad \text{معادله ۵}$$

K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) ثابت سنتیک نفوذ درون ذره‌ای و مقدار جذب شده کروم (VI) در زمان است (Albadarin *et al.*, 2012).

درصد کارایی حذف و ظرفیت جذب، به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آید (Ghassabzadeh *et al.*, 2010).

$$\text{adsorption}(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad \text{معادله ۶}$$

C_i ، غلظت اولیه کروم و C_f غلظت کروم باقیمانده در محلول بعد از تماس با جاذب است.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{معادله ۷}$$

در این معادله q_t (mg g^{-1}) کروم (VI) جذب شده در زمان t در واحد جرم جاذب، C_t (mg L^{-1}) غلظت کروم (VI) محلول در زمان t ، C_0 (mg L^{-1}) غلظت اولیه کروم (VI)، V (L) حجم محلول و m (g) جرم جاذب است.

انجام شد. ایزوترم‌های جذب برای ارزیابی ظرفیت جذب و بررسی ویژگی‌های جذب اهمیت دارند. مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ برای به دست آوردن مکانیسم جذب و بیشترین ظرفیت جذب روی سطح جاذب استفاده شد و میزان انطباق داده‌های تجربی جذب با این دو مدل بررسی شد. معادله لانگمیر به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{معادله ۱}$$

در این معادله q_e و q_m (mg g^{-1}) به ترتیب مقدار کروم (VI) جذب شده در حالت تعادل و بیشترین مقدار کروم (VI) جذب شده، به صورت تک‌لایه روی سطح جاذب است. این معادله بر پایه جذب تک‌لایه آنالیت روی سطح جاذب است. K (L g^{-1}) ثابت ایزوترم لانگمیر مرتبط با انرژی پیوندی است و C_e (mg L^{-1}) غلظت تعادلی کروم (VI) است.

معادله فروندلیچ به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{معادله ۲}$$

در این معادله، q_e (mg g^{-1}) مقدار کروم (VI) جذب شده در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی کروم (VI) (mg L^{-1}) و k (L mg^{-1}) ثابت ایزوترم فروندلیچ است. در این مدل، جذب روی مکان‌های فعال غیر هموزن صورت می‌گیرد.

۷.۲. مطالعات سنتیک جذب

مطالعات سنتیکی بعد از تعیین شرایط بهینه جذب، تحت شرایط بهینه در سطوح مختلف زمان برای بررسی سرعت انجام واکنش جذب انجام شد. در این مطالعه برای اطمینان از نتایج، مطالعات سنتیک در دو غلظت ۱ و ۴ mg L^{-1} انجام گردید. مدل‌های شبه مرتبه ۱ و شبه مرتبه ۲ و نفوذ درون ذره‌ای^۳ برای نشان دادن سنتیک جذب

^۱ Pseudo first order model

^۲ Pseudo second order model

^۳ Intra-particle diffusion model

۳. نتایج

کارایی مربوط به هر بستر در مرحلهٔ بهینه‌یابی بستر اصلاح شده در (جدول ۴) آورده شده است.

شرایط تهیهٔ بسترهای زئولیت اصلاح شده با اسید و

جدول ۴. انواع بسترهای اصلاح شده با اسید و شرایط مربوط به تهیهٔ آن‌ها و کارایی حذف مربوط به هر بستر

کارایی حذف کروم (%) (VI)	زمان هم‌زدن (h)	غلظت اسید (mol l^{-1})	نوع اسید	اندازهٔ ذره (mm)	بسترها
۱۵	۱	۰/۵	HCl	۰/۲	۱
۱۷/۴	۲	۰/۵	HCl	۰/۲	۲
۲۸/۸	۱	۱	HCl	۰/۲	۳
۳۳	۲	۱	HCl	۰/۲	۴
۱۱/۲	۱	۰/۵	HCl	۰/۵	۵
۱۸/۶	۲	۰/۵	HCl	۰/۵	۶
۲۲/۳	۱	۱	HCl	۰/۵	۷
۲۶/۶	۲	۱	HCl	۰/۵	۸
۱۲/۲	۱	۰/۵	H ₂ SO ₄	۰/۲	۹
۱۵/۶	۲	۰/۵	H ₂ SO ₄	۰/۲	۱۰
۱۸	۱	۱	H ₂ SO ₄	۰/۲	۱۱
۲۷/۷	۲	۱	H ₂ SO ₄	۰/۲	۱۲
۸/۶	۱	۰/۵	H ₂ SO ₄	۰/۵	۱۳
۱۰/۷	۲	۰/۵	H ₂ SO ₄	۰/۵	۱۴
۲۲/۲	۱	۱	H ₂ SO ₄	۰/۵	۱۵
۲۴	۲	۱	H ₂ SO ₄	۰/۵	۱۶

پیش‌بینی حالت بهینهٔ فرایند حذف کروم (VI) را انجام داد و ترتیب اهمیت پارامترهای مؤثر را تعیین نمود. تحلیل واریانس (ANOVA) بدین منظور استفاده می‌شود و نتایج آن برای مطالعهٔ حاضر در (جدول ۶) آمده است. نتایج مطالعات ایزوترم جذب در (جدول ۷) آورده شده است.

با توجه به ضرایب همبستگی (R^2) مدل‌های جذب استفاده شده در این بررسی، جذب کروم (VI) بر روی پرلیت منبسط (EP) با مدل ایزوترم جذبی لانگمیر، به دلیل داشتن R^2 بالاتر، بیشتر از مدل فروندلیچ تطابق دارد.

در مرحلهٔ انتخاب بهترین بستر اصلاح شده با اسید، زئولیت اصلاح شده با اسید هیدروکلریک 1 mol l^{-1} با اندازهٔ ذره 0.2 mm و زمان هم‌زدن ۲ ساعت، به دلیل داشتن کارایی بالاتر در فرایند حذف انتخاب شد. آزمایشات طراحی شده با روش تاگوچی به همراه نتایج آن‌ها در (جدول ۵) نمایش داده شده است.

با توجه به (جدول ۵) حالت بهینه برای فرایند حذف کروم (VI) عبارت است از: غلظت کروم (VI) 1 mg L^{-1} ، pH=۲، دوز جاذب پرلیت منبسط (EP) 25 g L^{-1} و زمان یک ساعت. با استفاده از روش تاگوچی و تحلیل‌های مربوطه می‌توان بهینه‌یابی فرایند حذف کروم (VI) و

جدول ۵. آرایه متعامد L16 تاگوچی برای اجرای آزمایشات اصلی جذب

شماره آزمایش	پارامتر ۱: غلظت (mg L^{-1})	پارامتر ۲: pH	پارامتر ۳: دوز جاذب (g L^{-1})	پارامتر ۴: زمان (h)	پارامتر ۵: نوع جاذب	میانگین کارایی (%)
۱	۱	۲	۲۵	۱	EP	۱۰۰
۲	۱	۳	۲۰	۲	Z	۲۴/۲۸۹
۳	۱	۴	۱۵	۳	MZ	۷/۹۲۴
۴	۱	۵	۱۰	۴	P	۰
۵	۲	۲	۲۰	۳	P	۵۰/۶۵۲
۶	۲	۳	۲۵	۴	MZ	۲۷/۳۴۳
۷	۲	۴	۱۰	۱	Z	۲۷/۳۰۷
۸	۲	۵	۱۵	۲	EP	۲۴/۳۳۱
۹	۳	۲	۱۵	۴	Z	۲۲/۶۱۸
۱۰	۳	۳	۱۰	۳	EP	۰
۱۱	۳	۴	۲۵	۲	P	۴/۸۴۵
۱۲	۳	۵	۲۰	۱	MZ	۸/۱۵۹
۱۳	۴	۲	۱۰	۲	MZ	۱۰/۹۳۱
۱۴	۴	۳	۱۵	۱	P	۰
۱۵	۴	۴	۲۰	۴	EP	۷/۳۲۴
۱۶	۴	۵	۲۵	۳	Z	۲/۰۲۵

جدول ۶. نتایج ANOVA برای آزمایش فرایند جذب کروم (VI)

پارامترهای مؤثر	درجه آزادی (f)	مجموع مربعات (S)	واریانس (V)	درصد سهم هر پارامتر (P)
غلظت (mg L^{-1})	۳	۲۶۸۰/۹۷	۸۹۳/۷	۲۷/۴۳
pH	۳	۳۶۹۸/۲۸	۱۲۳۳	۳۷/۸۴
دوز جاذب (g L^{-1})	۳	۱۳۵۵/۴۸	۴۵۱/۸	۱۳/۸۷
زمان (h)	۳	۱۰۵۲/۷۳	۳۵۰/۹	۱۰/۷۷
نوع جاذب	۳	۹۸۴/۷۶۹	۳۲۸/۳	۱۰/۰۸
خطا	۰	۰	۰/۰ نامعین	۰
کل	۱۵	۹۷۷۲/۲۲۵	۳۲۵۷/۴۱	۱۰۰

جدول ۷. ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر و لانگمیر جذب کروم (VI) بر روی پرلیت منبسط (EP)

فروندلیچ			لانگمیر		
R^2	$k_f (\text{L mg}^{-1})$	n	R^2	K (Lg^{-1})	$q_e (\mu\text{g g}^{-1})$
۰/۹۴۷	۰/۰۸	۵/۴۶	۰/۹۹۹	۵۰/۱۲	۸۲/۴۴

جدول ۸. مقایسه داده‌های سنتتیک جذب با معادلات سنتتیک شبه مرتبه ۱، ۲ و نفوذ درون ذره‌ای

غلظت‌ها (mg L ⁻¹)	شبه مرتبه ۱			شبه مرتبه ۲			مدل نفوذ درون ذره‌ای			
	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	K _{i,d1}	R ²	K _{i,d2}	R ²
۱	۰/۰۵۹	۰/۰۰۳	۰/۹۷۰	۱۹۶/۲۳	۰/۰۴۱	۰/۹۹۹	۰/۰۰۳	۱	۰/۰۰۰۵	۰/۹۹۱
۴	۰/۰۸۳	۰/۰۰۹	۰/۹۹۳	۶۶/۷۶۸	۰/۰۸۶	۰/۹۹۹	۰/۰۰۲	۰/۹۹۴	۰/۰۰۱	۱

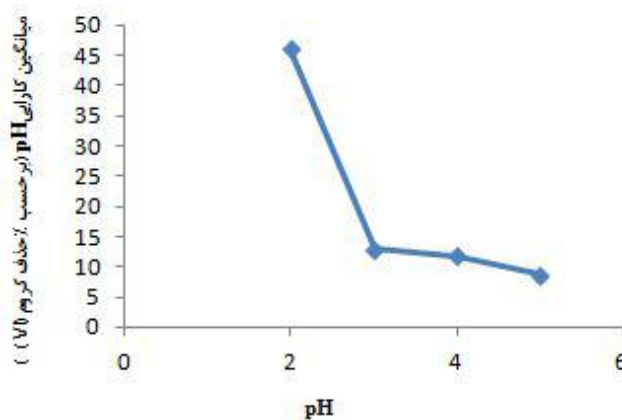
۱.۳. آزمایش نمونه حقیقی

پس از پیدا کردن شرایط بهینه، آزمایش حذف کروم (VI) تحت شرایط بهینه روی نمونه آب شرب دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست بیرجند به عنوان نمونه حقیقی به وسیله روش افزایش استاندارد با سه بار تکرار انجام شد. انحراف معیار استاندارد نسبی (RSD) نیز به منظور بررسی تکرارپذیری این آزمایشات محاسبه شد. RSD عبارت است از نسبت انحراف معیار کارایی سه بار تکرار آزمایشات به میانگین کارایی سه بار تکرار آزمایشات که به صورت درصد بیان می‌شود. نتایج در جدول ۹ ارائه شده است.

به منظور بررسی اثر یون‌های مزاحم در فرایند حذف کروم (VI)، محلول‌های کروم (VI) ۱ mg L⁻¹ در حضور یون مزاحم تهیه شد و آزمایشات حذف کروم (VI) روی این محلول تحت شرایط بهینه حذف انجام گردید. نتایج در (جدول ۱۰) خلاصه شده است.

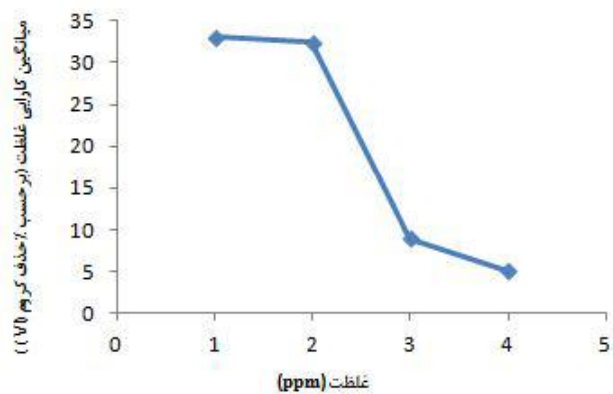
مقایسه سنتتیک جذب کروم (VI) با معادله شبه مرتبه ۱ و ۲ و مدل نفوذ درون ذره‌ای در جدول (۸) نمایش داده شده است. مقایسه نتایج مطالعه سنتتیک جذب کروم (VI) بر روی جاذب بهینه پرلیت منبسط (EP)، با مدل‌های سنتتیک شبه مرتبه ۱ و ۲ نشان داد که فرایند حذف، از سینتیک شبه مرتبه ۲ تبعیت می‌کند. برای بررسی بیشتر، داده‌های سنتتیک با مدل نفوذ درون ذره‌ای نیز مورد بررسی قرار گرفت. این مدل نیز اطلاعات بیشتری در مورد فرایند حذف ارائه داد.

آثار میانگین پارامترها را می‌توان برحسب میزان پاسخ (درصد کارایی حذف)، روی نمودار رسم کرد. تفاوت میان اثر میانگین روی سطوح مختلف هر عامل، اثر فاکتوریل یا اثر اصلی نامیده می‌شود. نمودارهای آثار اصلی pH، غلظت ابتدایی کروم (VI)، دوز جاذب، زمان هم‌زدن و نوع جاذب به ترتیب در قالب (شکل ۲)، (شکل ۳)، (شکل ۴)، (شکل ۵) و (شکل ۶) آورده شده است.

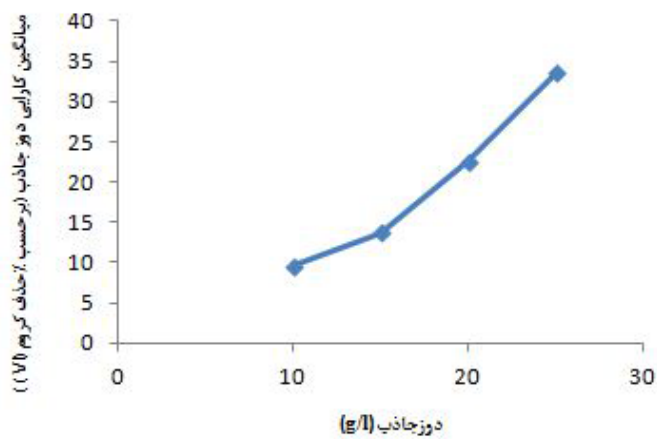


شکل ۲. نمودار آثار میانگین کارایی pH

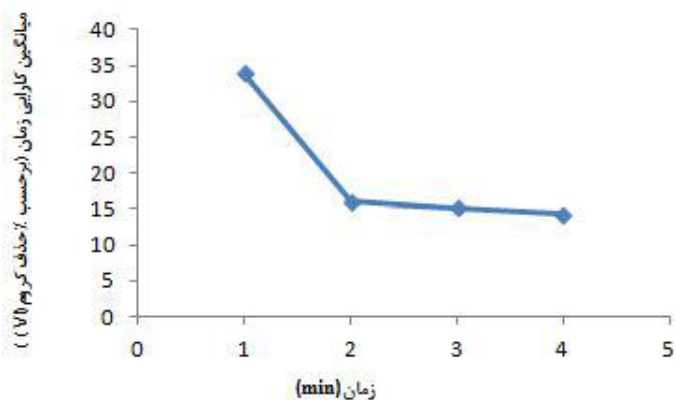
¹ Relative Standard Deviations



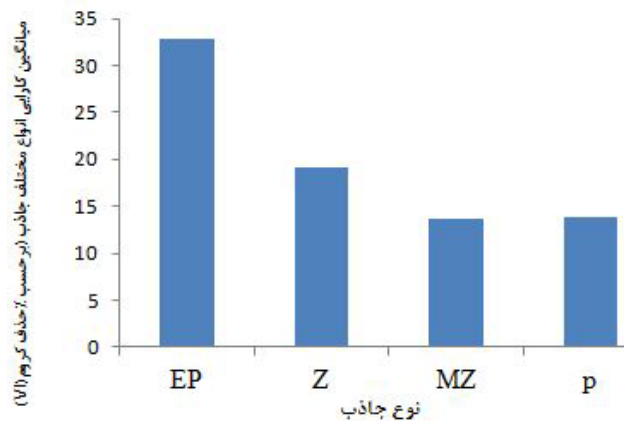
شکل ۳. نمودار آثار میانگین کارایی غلظت



شکل ۴. نمودار آثار میانگین کارایی دوز جاذب



شکل ۵. نمودار آثار میانگین کارایی زمان هم‌زدن



شکل ۶. نمودار آثار میانگین کارایی نوع جاذب

جدول ۹. بررسی میزان حذف کروم (VI) در نمونه حقیقی آب

RSD (%)	راندمان حذف (%)	میزان بازیابی کروم (VI) (mg L^{-1})	میزان کروم (VI) اضافه شده (mg L^{-1})
۰	۱۰۰	۰/۵	۰/۵
۰	۱۰۰	۱	۱
۰/۱۰۱	۹۹	۱/۴۸۵	۱/۵
۰/۲۷۲	۹۷/۱	۱/۹۴۲	۲
۰/۴۰۱	۹۶/۶	۲/۴۱۵	۲/۵

جدول ۱۰. بررسی اثر یون‌های مزاحم بر فرایند حذف کروم (VI)

میزان کاهش درصد حذف کروم (VI)	نسبت غلظت مداخله کننده یون مزاحم به یون اصلی	یون‌های مزاحم
۰/۷۷	۱۰۰۰	(NaF) F
۱/۱	۱۰۰۰	(NaBr) Br
۶	۵۰۰	(Cr(NO ₃)) Cr
۱/۶	۱۰۰۰	(NaCl) Cl
۰	۱۰۰۰	(NaNO ₃) NO ₃
۰	۱۰۰۰	(Na ₂ (SO ₄)) SO ₄
۰	۱۰۰۰	(CuCl ₂) Cu
۵	۵۰۰	(FeCl ₃) Fe
۴/۸	۱۰۰۰	(KCl) K
۴/۷	۱۰۰۰	(NaCl) Na
۳/۴	۱۰۰۰	(MgCl ₂) Mg
۲/۹	۱۰۰۰	(CaCl ₂) Ca
۲/۳	۱۰۰۰	(NaHCO ₃) HCO ₃

۴. بحث و نتیجه گیری

شرایط بهینه فرایند حذف کروم (VI) به صورت pH=۲، غلظت اولیه کروم (VI) 1 mg L^{-1} ، دوز جاذب 25 g L^{-1} ، زمان تماس یک ساعت برای جاذب پرلیت منبسط است. براساس جدول آنالیز واریانس (ANOVA)، ترتیب سهم پارامترها در فرایند حذف عبارت است از: pH < غلظت اولیه کروم (VI) < دوز جاذب < زمان تماس < نوع جاذب.

با مشاهده نمودارهای آثار اصلی می توان رابطه میان راندمان حذف کروم (VI) و پارامترهای مؤثر در میزان حذف و مقدار بهینه هر پارامتر را دریافت.

pH با سهم ۸۴/۳۷ درصد، مهم ترین پارامتر در فرایند حذف است. Heydari و همکاران در سال ۲۰۱۲ و Vijay Kumar و همکاران در سال ۲۰۱۳ نیز در تحقیقات خود به نتایج مشابه دست یافتند. در تحقیقی دیگر، بهینه سازی فرایند حذف سرب و جیوه با استفاده از کربن مزوپور اصلاح شده با روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج آنالیز واریانس در این بررسی، درصد مشارکت و ترتیب اهمیت پارامترها به ترتیب برای سرب و جیوه از این قرار است: غلظت یون فلزی ۳۱/۲۳ و pH ۴۳/۲۲، ۲۲/۴۹ و ۲۰/۴۲، زمان هم زدن ۱۹/۰۹ و ۱۵/۸۹، دوز جاذب ۱۷/۴۱ و ۱۵/۱۷ و دما ۹/۶۳ و ۵/۲۶ (Zolfaghari et al., 2011). در فرایند جذب، pH محلول آبی یک پارامتر کنترلی بسیار مهم است زیرا تعیین کننده نوع گونه یونی ماده جذب شونده و بار سطح جاذب است که این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر دارد (Alkan & Dogan, 2001). در مطالعه حاضر همان گونه که از (شکل ۲) بر می آید، با افزایش pH، کارایی حذف کاهش می یابد و بهترین راندمان حذف در pH=۲ به دست آمد. نتایج یک مطالعه نشان داد که بار منفی سطحی نمونه های پرلیت، با افزایش pH، افزایش می یابد (Dogan & Alkan, 1997). بنابراین می توان گفت با افزایش pH، دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای منفی

سطح پرلیت و آنیون کرومات، راندمان جذب را کاهش می دهد. در مورد ژئولیت نیز پدیده ای مشابه روی می دهد. Shirzad Seiboni و همکاران در سال ۲۰۱۱، در تحقیقی دیگر از Shirzad Seiboni و همکاران در سال ۲۰۱۱، Reeiahi Samani و همکاران در سال ۲۰۱۰ و Noroozi far و همکاران در سال ۲۰۰۷ به ترتیب در مطالعات حذف کروم (VI) از محیط های آبی با استفاده از پودر آهن تجاری، رزین آنیونی بازی و پلی آنیلین و ژئولیت اصلاح شده نیز رابطه عکس بین pH و راندمان حذف را تأیید کردند. در مطالعه حذف کروم (VI) با استفاده از کانی دولومیت نتیجه ای مشابه به دست آمد و بهترین کارایی مربوط به pH=۲ بوده است (Albadarin et al., 2012).

(شکل ۳) نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه کروم (VI)، راندمان حذف کاهش یافت. یکی از دلایل این امر آن است که جاذبها تعداد محل های فعال محدودی دارند که در غلظت های بالا اشباع می شود. Shirzad Seiboni و همکاران در سال ۲۰۱۱ و Shirzad Seiboni و همکاران در تحقیق دیگرشان در سال ۲۰۱۱ در مطالعه حذف کروم (VI) از محیط های آبی با استفاده از پودر آهن تجاری و تحقیق حذف کروم (VI) با رزین آنیونی نتیجه ای مشابه به دست آوردند. در تحقیق حذف کروم (VI) با استفاده از کانی دولومیت، عکس این حالت مشاهده شد (Albadarin et al., 2012). با توجه به شکل ۴ می توان دریافت که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف کروم (VI) افزایش یافت که این مسئله می تواند به دلیل افزایش مساحت سطح جاذب و افزایش محل های فعال غیر اشباع جذب باشد.

Albadarin و همکاران در سال ۲۰۱۲ و Heydari و همکاران در سال ۲۰۱۲ نیز به ترتیب در مطالعات حذف کروم (VI) به وسیله کانی دولومیت و جاذب کربنی به نتایج مشابهی رسیدند.

همانطور که از شکل ۵ پیداست، با گذشت زمان راندمان حذف کاهش یافته است. این مسئله می تواند

$$\bar{B}_1 = (\text{میانگین کارایی‌های } \text{pH} = 2)$$

$$\bar{C}_1 = (\text{میانگین کارایی‌های دوز جاذب } 25 \text{ g L}^{-1})$$

$$\bar{D}_1 = (\text{میانگین کارایی‌های زمان } 1 \text{ ساعت})$$

$$\bar{E}_1 = (\text{میانگین کارایی‌های جاذب پرلیت منبسط})$$

محاسبه Y_{opt} به صورت زیر انجام شد:

$$Y_{opt} = 19/86 + (33/0.5 - 19/86) + (46/0.5 - 19/86) + (33/55 - 19/86) + (33/86 - 19/86) + (32/91 - 19/86) = 100$$

حالت بهینه پیش‌بینی شده برای فرایند حذف کروم (VI)، مطابق با آزمایش ۱ در جدول ۵ است که کارایی آن نیز درست پیش‌بینی شده است (۱۰۰ درصد).

بر اساس نتایج به دست آمده از بررسی‌های ایزوترم جذب و مقایسه ضرایب همبستگی، مدل لانگمیر در مقایسه با مدل ایزوترم فروندلیچ، تطابق بهتری با داده‌های ایزوترم داشت. بنابراین فرایند جذب با تشکیل پوشش تک‌لایه یون‌های کروم (VI) روی سطح پرلیت منبسط توصیف می‌شود. مدل ایزوترم لانگمیر فرض می‌کند که جذب در مکان‌های فعال ویژه همگن در جاذب رخ می‌دهد. این مدل در بسیاری از فرایندهای جذب تک‌لایه به کار می‌رود. Shirzad Seiboni و همکاران در سال ۲۰۱۱ در بررسی ایزوترم حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی با استفاده از پودر آهن تجاری نشان دادند مدل لانگمیر در مقایسه با مدل فروندلیچ مطابقت بیشتری با داده‌های ایزوترم جذب دارد. Heydari و همکاران در سال ۲۰۱۲ نیز نشان دادند که حذف کروم (VI) از محلول آبی به وسیله جاذب کربنی با مدل ایزوترم لانگمیر مطابقت داشت. Reeiahi Samani و همکاران در سال ۲۰۱۱ در بررسی‌های ایزوترمی نشان دادند که جذب سطحی کروم توسط پلی‌آنیلین مطابقت قابل قبولی با هم‌دماهای لانگمیر و فروندلیچ داشت.

مقایسه داده‌های سنتیکی با دو مدل سنتیکی شبه مرتبه ۱ و ۲ نشان داد که با توجه به مقادیر R^2 ، حذف کروم (VI) به وسیله جاذب بهینه پرلیت منبسط، از مدل سنتیکی شبه مرتبه ۲ پیروی می‌کند. Shirzad Seiboni و همکاران در سال ۲۰۱۱ و Shirzad Seiboni و همکاران

به دلیل واجذب باشد. در ابتدا مکان‌های پیوندی روی جاذب خالی است و اجازه پیوند سریع به یون‌های کروم (VI) روی سطح جاذب می‌دهد. همزمان با اشباع شدن و کم شدن مکان‌های فعال پیوندی، کارایی حذف به دلیل رقابت یون‌ها برای دسترسی به مکان‌های فعال و جدا شدن بعضی از یون‌های کروم (VI) جذب شده از سطح جاذب، کاهش یافته است.

با توجه به شکل ۶ پرلیت منبسط تحت شرایط تجربی طراحی شده با روش تاگوچی، بهترین راندمان حذف را نشان داد و به عنوان بهترین جاذب برای حذف کروم (VI) انتخاب شد که این مسئله احتمالاً به دلیل خصوصیات ساختاری ویژه آن است.

در روش تاگوچی، بهترین پاسخ (Y_{opt}) را می‌توان با استفاده از نمودار آثار میانگین و معادله مربوطه پیش‌بینی کرد که این حالت بهینه ممکن است در میان آزمایشات انجام شده نباشد، در این صورت برای تأیید یا رد پیش‌بینی باید آزمایشی با شرایط مد نظر انجام گیرد. در این مطالعه شرایط بهینه پیش‌بینی شده در بین آزمایشات انجام شده وجود داشت و نتیجه پیش‌بینی با نتیجه آزمایش بهینه انجام شده مطابقت داشت. برای به دست آوردن Y_{opt} که در این مطالعه بهترین کارایی حذف کروم (VI) است، ابتدا میانگین کارایی‌های هر پارامتر از روی نمودار تعیین شد و در معادله زیر قرار گرفت (Vijay Kumar et al., 2013).

(معادله ۸)

$$Y_{opt} = T/N + (\bar{A}_1 - T/N) + (\bar{B}_1 - T/N) + (\bar{C}_1 - T/N) + (\bar{D}_1 - T/N) + (\bar{E}_1 - T/N)$$

T و N در این رابطه، مجموع میانگین پاسخ‌ها تعداد آزمایشات است.

$$T/N = 19/86 \text{ در این تحقیق}$$

بر اساس نمودارهای آثار اصلی و شرایط بهینه مؤلفه‌های مورد نظر در معادله به صورت زیر است:

$$\bar{A}_1 = (\text{میانگین کارایی‌های غلظت } 1 \text{ mg L}^{-1})$$

حذف کاهش می‌یابد، اما راندمان حذف نمونه‌های حقیقی نسبت به نمونه‌های ساخته شده از آب دیونیزه (فاقد یون) کاهش نیافته است.

به‌طور کلی طبق یافته‌های این تحقیق، جاذب بهینه برای حذف کروم (VI) از محلول آبی، پرلیت منبسط است. با کاهش pH محلول حاوی کروم (VI)، میزان حذف افزایش می‌یابد و pH بهینه ۲ به‌دست آمد. با افزایش غلظت ابتدایی کروم (VI)، میزان حذف کاهش می‌یابد و مقدار بهینه آن 1 mg L^{-1} است. پارامتر دوز جاذب با میزان حذف کروم (VI) رابطه مستقیم دارد. دوز بهینه جاذب پرلیت منبسط، 25 g L^{-1} به‌دست آمد. زمان تماس با میزان کارایی حذف، رابطه عکس دارد و بهترین کارایی در زمان یک ساعت به‌دست آمد. ترتیب مشارکت پارامترها در فرایند حذف به این صورت است: $\text{pH} < \text{غلظت} < \text{دوز جاذب} < \text{زمان} < \text{نوع جاذب}$. همچنین نتایج نشان داد که حذف کروم (VI) از محلول آبی به‌وسیله جاذب بهینه پرلیت منبسط، از ایزوترم لانگمیر و سنتیک شبه مرتبه ۲ پیروی می‌کند. مدل سنتیکی نفوذ درون‌ذره‌ای نیز برای بررسی فرایند حذف مورد استفاده قرار گرفت و نشان داد که مرحله نفوذ درون‌ذره‌ای تنها مرحله کنترل‌کننده سرعت نیست بلکه نفوذ سطحی یا خارجی نیز تا حدی در این رابطه نقش دارد. با توجه به فراوانی، ارزان بودن و در دسترس بودن پرلیت منبسط، استفاده از آن به‌عنوان جاذب برای حذف کروم (VI) مناسب است.

در سال ۲۰۱۱ در تحقیقی دیگر نشان دادند که به‌ترتیب فرایند حذف کروم (VI) با استفاده از پودر آهن تجاری و فرایند جذب کروم (VI) بر روی رزین آنیونی بازی قوی از مدل سینتیکی شبه مرتبه ۲ پیروی می‌کنند. برای بررسی بیشتر داده‌های سنتیکی، یک مدل سنتیکی دیگر به‌نام مدل نفوذ درون‌ذره‌ای نیز مورد استفاده قرار گرفت. در این مدل ۲ مرحله برای فرایند حذف مشاهده می‌شود. مرحله اول نفوذ لایه مرزی^۱ یا نفوذ خارجی^۲ نامیده می‌شود که در این مرحله انتقال کروم از محلول روی سطح جاذب رخ می‌دهد. مرحله دوم نفوذ بین‌ذره‌ای^۳ نامیده می‌شود یعنی کروم در بین ذرات جاذب نفوذ پیدا می‌کند. نتایج نشان داد که مرحله نفوذ درون‌ذره‌ای تنها مرحله کنترل‌کننده سرعت نیست بلکه نفوذ سطحی یا خارجی نیز تا حدی در این رابطه نقش دارد.

نتایج حاصل از بررسی تأثیر یون‌های مزاحم بر فرایند حذف نشان داد که عناصر مورد بررسی به‌جز کروم (III) و آهن (III) که تا ۵۰۰ برابر غلظت کروم (VI) در حالت بهینه، مزاحمتی برای حذف کروم (VI) نداشتند، بقیه عناصر تا ۱۰۰۰ برابر غلظت کروم (VI) مزاحمتی ایجاد نکردند. این مسئله ممکن است به‌دلیل واکنش‌های اکسیداسیون و احیا باشد که این دو یون باعث به‌وجود آمدن آن می‌شوند.

نتایج آزمایشات نمونه حقیقی نشان داد که با افزایش غلظت ابتدایی کروم (VI) در نمونه آب حقیقی، راندمان

References

- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2012. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 179, 193–202.
- Alkan, M., Dogan, M., 2001. Adsorption of copper (II) onto perlite. *Journal of Colloid Interface Sciences* 243, 280–291.
- Alkan, M., Dogan, M., 2002. Perlite Surfaces. In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker, pp. 3945–3958.

¹ Boundary layer diffusion

² External diffusion stage

³ Intra-particle diffusion stage

- Dogan, M., Alkan, M., 1997. Electrokinetic properties of perlite. *Journal of Colloid Interface Sciences* 192:114–118.
- Geslbarcht, J., 1996. Microfiltration reverse osmosis pilot trials for Livermore, California, advanced water reclamation. *Proceedings of Water Reuse Conference, California, USA. 13-15 September 1996.* p.187.
- Ghassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-Mostaedi, M., Zaheri, P., Ghannadi Maragheh, M., Taheri, H., 2010. Adsorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. *Journal of Hazardous Material* 177, 950–955.
- Hespanhol, I. 1994. Who guidelines and national standards for reuse and water quality. *Water Research* 28(1): 119-24.
- Heydari, S., Mousavian, S., Sharififard, H., Nabavinia, M., Parvizi, M., 2012. Adsorption of chromium ions from aqueous solution by carbon adsorbent. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 72,1329-1332.
- Leung, S., Barrington, S., Wan, Y., Zhao, X., El-Husseini, B., 2007. Zeolite (clinoptilolite) as feed additive to reduce manure mineral content. *Bioresearch Technology* 98(17), 3309-3316.
- Levankumar, L., Muthukumar, V., Gobinath, M.B., 2009. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by *Ocimum americanum* seed pods. *Journal of Hazardous Material* 161 (2-3), 709-13.
- Mahdavian, L., 2010. Environment chemistry and disposal of pollutants by using of nanotechnology, Cultural institute of dibagaran, pp.145, 107-108. (in Persian)
- Maleki, A., Shirzad Seiboni, M., 2011. Study of Potential of acid modified zeolite for adsorption of cadmium in aqueous environment. *Iranian journal of mazandaran medicine sciences university* 21(86), 84-93. (in Persian)
- Misaelides, P., Zamboulis, D., Sarridis, P.r., Warchol, J., Godelitsas, A., 2008. Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 108, 162-67.
- Mostafa, M.G., Chen, Y.H., Jean, J.Sh., Liu, Ch.Ch., Lee, Y.Ch., 2011. Kinetics and mechanism of arsenate removal by nanosized iron oxide-coated perlite. *Journal of Hazardous Material* 187, 89–95.
- Noroozi far, M., Khorasani motlagh, M., Nader poor, H., 2007. Uptake of Cr (VI) from aqueous solutions by N,N,N,N', N', N'-hexamethyl-1, 9-nonane diammonium dibromide reagent-modified natural zeolite. *Proceedings of the 15th congress of crystallography and mineralogy of Iran, mashad. 13 Feb 2008.* (in Persian)
- Reeiah Samani, M., borghei, S.M., olad, A., chaichi, M.J., 2011. Surface absorption of chromium from aqueous surroundings by use of polyaniline. *Iranian journal of water and wastewater* 3, 2-9. (in Persian)
- Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M.S.R., Krishnamurti, G., Rajarathnam, D.h., Naidu, R., 2010. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays. *Journal of Hazardous Material* 183:87-97.
- Shirzad Seiboni, M., Rahmani, A.R., Noroozi, R., Samadi, M.T., 2011. Removal of hexavalent chromium from aqueous surrounding by using of Absorption on the commercial iron powder: kinetic and equilibrium study. *Iranian journal of Hamadan medicine sciences university* 18 (3), 33-39. (in Persian).
- Shirzad Seiboni, M., Samadi, M.T., Azizian, S., Maleki, A., zarrabi, M., 2011. Absorption of hexavalent chromium from aqueous surroundings by using of strong alkali anionic resin: equilibrium and kinetic study. *Iranian journal of water and wastewater* 3, 10-18. (in Persian)
- Taguchi, G., Chowdhury, S., Wu, Y., 2005. *Taguchi's Quality Engineering Handbook.* John Wiley and sons. 56pp.
- Vijay Kumar, S., Pai, K.V., Narayanaswamy, R., Sripathy, M., 2013. Experimental optimization for cu removal from aqueous solution using neem leaves based on taguchi method. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2 (1), 103 – 114.
- Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156, 11–24.
- Yadanaparthy, S.K.R., Graybill, D., Wandruszka, R.V., 2009. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *Journal of Hazardous Material* 171 (1-3), 1-15.
- Zolfaghari, Gh., Esmaili Sari, A., Anbia, M., Younesi, H., Amirmahmoodi, Sh., Ghafari Nazari, A., 2011. Taguchi optimization approach for Pb (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Material* 192, 1046– 1055.

