Research Paper

Heavy Metal Removals Using Inexpensive Natural Materials

Somayeh Alimiri[1], **Javad Mozaffari**[2*]

[1] MSc Student, Water Science & Engineering Department, Arak University, Iran
[2] Associate Professor, Water Science & Engineering Department, Arak University, Iran

10.22125/IWE.2023.363753.1675

Received:
September 27, 2022
Accepted:
January 1, 2023
Available online:
October 3, 2023

Keywords:
Adsorption, sawdust, zeolite, straw

Abstract

The accumulation of heavy metals in the wetlands may cause significant damage to the environment. In this study, an experimental study was performed to reduce the number of heavy metals using inexpensive and available materials. For this purpose, three metal ions of lead, chromium, and nickel, which had high values in the wetland were studied. Three treatments of sawdust, straw and zeolite clinoptilolite (ZC) were used in laboratory columns to investigate the heavy metal removals. The laboratory columns with a length of 1 m and a diameter of 160 mm were prepared and the wastewater were passed through them. The results showed that the maximum adsorption of lead metal ions in straw (37.6%) was better than sawdust (33%) and zeolite (12.2%). Besides, the maximum chromium adsorption in zeolite (44.4%) was higher than sawdust (40.2%) and straw (37.6%). Finally, for nickel adsorption, sawdust (39.4%) gave better results than straw (35.9%) and zeolite (33.3%). However, it seems that all the treatments used are relatively effective in removing the studied heavy metals. However, for maximum Adsorption, it is better to use a mixture of the studied treatments. The results of the one-way analysis of variance showed that the absorption rate of all three heavy metals in the treatments was significant at the 1% level and all three adsorbents had the ability to absorb the investigated heavy metals. Also, according to the LSD test, except for lead absorption by zeolite, there was no significant difference between the adsorbents used.

1. Introduction

Heavy metals can have a destructive effect on the environment. In recent years, the use of inexpensive natural adsorbents to reduce pollutants has attracted the attention of many researchers (Mehrasabi et al., 2008). Iwuozor et al. (2020) stated that amendment significantly improved the adsorption capacity of sugarcane bagasse to absorb heavy metals. Meez et al. (2021) showed that sawdust has a suitable structure for water treatment processes. Shahbany et al. (2021) stated that the removal efficiency of heavy metals is more than 80%. Rudžionis et al. (2021) concluded that zeolite was very effective in absorbing heavy metals. Priya et al. (2022) stated that rice husk powder can be considered as a low-cost adsorbent for the removal of heavy metal ions from industrial wastewater. The purpose of this research is to use cheap and available natural materials such as straw, sawdust and zeolite, which can reduce the

* **Corresponding Author:** Javad Mozaffari
Address: Water Science & Engineering Department, Arak University, Iran,
Email: J-mozafari@araku.ac.ir
Tel: 086-32623520

cost of treatment and thus enable the reduction of pollutants. Also, in this research, due to the need to get closer to the industrial scale, experiments were conducted on a larger scale and by creating a continuous flow so that the results can be used on a real scale.

2. Materials and Methods

In order to design and prepare a filter to reduce pollutants, natural absorbent materials including sawdust, straw and zeolite were used. PVC columns with a height of one meter and a diameter of 160 mm were used, inside the columns up to a height of 70 cm containing absorbent materials and 20 cm were placed to drown with water. Synthetic wastewater was made using distilled water and heavy metals used with a concentration of about 10 mg/lit. Water was continuously passed through the columns. Sampling was done from the water output of columns for 24 hours and at five minutes, 30 minutes, one hour, two hours, four hours, eight hours and 24 hours. An atomic absorption device was used to determine the absorption rate of the filters, and one-way ANOVA variance test was used to investigate the effect of heavy element absorption by different treatments.

3. Results

The results showed that the absorption rate of heavy metals for sawdust was in the range of 30-40% and it is relatively effective for absorbing heavy metals. Also, the ability to absorb sawdust does not show a significant decrease over time. For straw treatment, the amount of lead absorption was better than the absorption of other two heavy metals and its final value is 37.6% and the range of its final changes is between 35 and 40%. Therefore, the final absorption range of straw is similar to that of sawdust and it is relatively effective for absorbing heavy metals. The results of absorption by zeolite treatment show that zeolite has the ability to absorb heavy metals to some extent. Of course, the amount of lead absorption in zeolite seems insignificant, but the absorption of chromium from two treatments of sawdust and straw and stubble was higher. The results of analysis of variance showed that the amount of absorption of all three heavy metals in the treatments is significant at the 1% level, which means that all three adsorbents have the ability to absorb the investigated heavy metals.

4. Discussion and Conclusion

The aim of this research was to reduce the amount of heavy metals by using cheap natural materials. According to the experiments of Meez et al. (2021), sawdust in a small laboratory scale and in non-continuous flow will absorb up to 85% of chromium, which shows a great difference with the maximum amount of 45% absorption in this study. It seems that the difference in the type of experiment and the presence of continuous flow in the current research originates. So, in this test, the liquid flows continuously and therefore the absorption time for the liquid is not long. Of course, it should be noted that the present research, due to being closer to the industrial scale, has looked at this phenomenon more realistically, and it shows a suitable absorption anyway.

5. Six important references

1) Mehrasabi, M. and Farhamand Kia, Z. 2008. Removal of heavy metals from water environment by surface adsorption on modified banana peel. Health and environment. 1 (1): 57-66.
2) Es-sahbany, H. Hsissou, R. El Hachimi, M.L. Allaoui, M. Nkhili, S. and Elyoubi, M.S.2021. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco),Materials Today: Proceedings.45(8):7290-7298.
3) Iwuozor, K.O., Oyekunle, I.P., Oladunjoye, I.O. Mayowa Ibitogbe, E. & Samuel Olorunfemi, T. 2022. A Review on the Mitigation of Heavy Metals from Aqueous Solution using Sugarcane Bagasse. Sugar Tech, 24: 1167–1185.
4) Meez, E., Rahdar, A., and Kyzas, G.Z. 2021. Sawdust for the Removal of Heavy Metals from Water: A Review. *Molecules*. 26(14):4318.
5) Priya, A.K. Yogeshwaran, V. Rajendran,S, Hoang, K.A. Soto-Moscoso, M, Ghfar, A. and Bathula,C. 2022. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr6+, Pb2+& Zn2+) adsorption

from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach, Chemosphere Journal. 286(3):131796.

6) Rudžionis, Z, Adhikary,S., Manhanga, F. Kumar Ashish, D.,Ivanauskas, R. and Stelmokaitis, G. 2021. Natural zeolite powder in cementitious composites and its application as heavy metal absorbents,Journal of Building Engineering,43:103085.

Conflict of Interest

Authors declared no conflict of interest.

نشریه علمی پژوهشی مهندسی آبیاری و آب ایران
سال چهاردهم. شماره پنجاه و سه .پاییز ۱۴۰۲

بررسی کاهش میزان فلزات سنگین با استفاده از مواد ارزان‌قیمت طبیعی

سمیه علیمیری[۱]، جواد مظفری*[۲]

تاریخ ارسال: ۱۴۰۱/۰۷/۰۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۱

مقاله پژوهشی

چکیده

ورود فلزات سنگین به تالاب می‌تواند آسیب زیادی را به محیط زیست آن وارد کند. در این پژوهش به بررسی آزمایشگاهی کاهش میزان فلزات سنگین با استفاده از مواد ارزان قیمت و در دسترس پرداخته شد. بدین منظور سه فلز سرب، کروم و نیکل مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی کاهش فلزات سنگین از سه تیمار خاک‌اره، کاه و کلش و زئولیت کلینوپتیلولیت در ستون‌های آزمایشگاهی استفاده شد. ستون‌های آزمایشی به طول یک متر و قطر ۱۶۰ میلی‌متر تهیه گردید و پساب شبیه‌سازی شده از آن‌ها عبور کرد. نتایج نشان داد، بیشینه جذب فلز سرب در کاه و کلش (۳۷/۶ درصد) بهتر از خاک‌اره (۳۳ درصد) و زئولیت (۱۲/۲ درصد) و بیشینه جذب فلز کروم در زئولیت (۴۴/۴ درصد) بیشتر از خاک‌اره (۴۰/۲ درصد) و کاه و کلش (۳۷/۶ درصد) می‌باشد. در نهایت برای جذب نیکل، خاک‌اره (۳۹/۴ درصد) نتایج بهتری را نسبت به کاه و کلش (۳۵/۹ درصد) و زئولیت (۳۳/۳) ارائه داده است. نتایج آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه نشان داد که میزان جذب هر سه فلز سنگین در تیمارها، در سطح ۱ درصد معنی‌دار می‌باشد و هر سه جاذب توانایی جذب فلزات سنگین مورد بررسی را داشته‌اند. همچنین با توجه به آزمون LSD به جز در جذب سرب توسط زئولیت، تفاوت معنی‌داری بین جاذب‌های مورد استفاده وجود نداشته است.

واژه‌های کلیدی: جذب، خاک‌اره، زئولیت، کاه و کلش

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه اراک، alimiri_s@yahoo.com
[۲] دانشیار گروه علوم و مهندسی آب، پژوهشکده آب، دانشگاه اراک، مسوول مقاله، J-mozafari@araku.ac.ir, Javad_370@yahoo.com

مقدمه

فلزات سنگین می‌تواند اثر مخربی بر روی حیات وحش تالاب داشته باشد. Jung و Park(۲۰۰۱) بیان کردند که تجمع کروم در بافت‌های حیوانی می‌تواند سبب بروز مخاطرات جدی و ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه و ایجاد سرطان گردد. تاکنون روش‌های بسیاری برای انجام تصفیه مورد استفاده واقع شده‌اند که از آن جمله می‌توان به ۱-جذب زیستی، ۲-تجزیه الکتریکی، ۳-گیاه پالایی، ۴-جذب سطحی فیزیکی، ۵-تبادل یونی، ۶-تهنشینی شیمیایی، ۷-ترکیب‌سازی، ۸-جاذب‌های طبیعی اشاره کرد (آل ابراهیم و عبادی، ۱۳۹۶). در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت طبیعی برای کاهش آلاینده‌ها مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. جاذب‌های ارزان‌قیمت، جاذب‌هایی هستند که به فراوانی یافت شده و در دسترس باشند و هزینه آماده‌سازی آن‌ها پایین باشد (مهراسبی و فرهمندکیا، ۱۳۸۷). Bayrak و همکاران (۲۰۰۶) بیان کردند که با استفاده از پوست فندق تا ٪ ۸۹ حذف کروم به دست آمده است. مواد کشاورزی مخصوصا آنهایی که دارای سلولز هستند پتانسیل بیوجذب فلزات را دارند. ترکیبات اصلی زائدات کشاورزی شامل سلولز، لینگنین، لیپیدها، پروتئین‌ها، قندهای ساده و نشاسته، جداسازی فلزات سنگین را از محیط آبی آسان می‌کنند (Sud et al., 2008). Tao و همکاران (۲۰۱۰) به بررسی اثر زئولیت کلینوپتیلولیت بر حذف سرب پرداختند. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب سرب در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد برابر با ۷ mg/g می‌باشد. در تحقیقات مظاهری تهرانی و همکاران (۱۳۹۱) مشخص شد که می‌توان از تفاله چای بدون هیچ تغییر شیمیایی یا فیزیکی به عنوان یک جاذب زیستی ارزان‌قیمت برای حذف فلز سرب از محیط‌های آبی استفاده کرد. فرزی و همکاران (۱۳۹۸) به بررسی حذف کادمیم از محلول آبی توسط نانوساختار پوشال نیشکر پرداختند و نتیجه گرفتند جاذب مذکور، قابلیت بالایی برای حذف یون کادمیم را داراست و می‌تواند تا ۹۶ درصد جذب کادمیم را داشته باشد. یاری مقدم و همکاران (۱۴۰۰) ارزیابی عملکرد پوست بادام و کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده با گرافن اکساید در حذف فلزات سنگین نیکل و کادمیوم از آب پرداختند. نتایج تحقیق نشان داد نانو ذرات اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده ظرفیت جذب بهتر داشته و کارایی آن جهت حذف عنصر کادمیوم بیشتر از نیکل می‌باشد. Iwuozor و همکاران (۲۰۲۰) به بررسی کاهش فلزات سنگین از محلول‌های آبی با استفاده از باگاس نیشکر پرداختند و نتیجه گرفتند که اصلاح به طور قابل توجهی ظرفیت جذب باگاس نیشکر را برای جذب مس، کادمیوم، کروم، نیکل، سرب و روی بهبود می‌بخشد. Meez و همکاران (۲۰۲۱) به بررسی اثر خاک اره برای حذف فلزات سنگین از آب پرداختند و نشان دادند که خاک اره ساختار مناسبی برای فرآیندهای تصفیه آب دارد و یکی از امیدوارکننده ترین مواد برای حل مشکل فاضلاب است. Shahbany و همکاران (۲۰۲۱) به بررسی میزان جذب فلزات سنگین (مس، کبالت، نیکل و سرب) در فاضلاب مصنوعی تصفیه شده با استفاده از خاک رس طبیعی پرداختند و بیان کردند که مقادیر بازده حذفی فلزات سنگین مانند مس، کبالت، نیکل و سرب با استفاده از خاک رس طبیعی به ترتیب ۸۶، ۸۵/۵، ۸۴ و ۸۵ درصد می باشد. نریمان پور و همکاران (۱۴۰۱) به بررسی کاربرد پودر برگ انجیر در حذف فلز سنگین کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی پرداختند. آن‌ها نتیجه گرفتند حذف مؤثرتر کروم با استفاده از جاذب اصلاح‌شده در مقایسه با جاذب معمولی، نشان‌دهنده مناسب بودن پودر برگ انجیر اصلاح-شده به عنوان جاذب کروم شش‌ظرفیتی می‌باشد. Rudžionis و همکاران (۲۰۲۱) به بررسی پودر زئولیت طبیعی و کاربرد آن به عنوان جاذب فلزات سنگین پرداختند و نتیجه گرفتند که زئولیت در جذب فلزات سنگین بسیار موثر بوده است. Priya و همکاران (۲۰۲۲) به بررسی مکانیسم جذب فلزات سنگین کروم، سرب و روی از محیط آبی با استفاده از خاکستر پوسته برنج پرداختند. یون‌های فلزی کروم، سرب و روی به ترتیب تا ۸۷/۱۲ درصد، ۸۸/۶۳ درصد و ۹۹/۲۸ درصد حذف می‌شوند و پودر پوسته برنج را می‌توان به عنوان یک جاذب کم هزینه برای حذف یون فلزات سنگین از پساب صنعتی در نظر گرفت. هدف این پژوهش، استفاده از مواد طبیعی ارزان قیمت و در دسترس مانند کاه و کلش، خاک‌اره و زئولیت است که می‌تواند هزینه تصفیه را کاهش داده و در نتیجه کاهش آلاینده‌ها را امکان پذیر سازد. همچنین در این پژوهش با توجه به نیاز به

نزدیک‌تر شدن به مقیاس صنعتی، آزمایشات در مقیاس بزرگتر و با ایجاد جریان پیوسته انجام گردید تا بتوان از نتایج آن در مقیاس واقعی استفاده کرد.

مواد و روش‌ها

به منظور طراحی و تهیه‌ی فیلتر برای کاهش آلاینده‌ها، از مواد جاذب طبیعی شامل خاک‌اره، کاه و کلش و زئولیت استفاده گردید. به منظور سنجش اثرگذاری مواد انتخابی بر روی جذب عناصر سنگین، از ستون‌های PVCبه ارتفاع یک متر و قطر ۱۶۰ میلی‌متر استفاده شد (شکل ۱). در زیر لوله‌ها، یک فیلتر با شبکه ریز و یک تبدیل جهت هدایت آب به درون ظروف نمونه‌برداری استفاده شد. داخل ستون‌ها تا ارتفاع ۷۰ سانتی‌متری حاوی مواد جاذب بوده و۲۰ سانتی‌متر جهت غرقاب کردن با آب قرار داده شده است. پساب‌های مصنوعی با استفاده از آب مقطر و فلزات سنگین مورد استفاده با غلظت حدود ۱۰ mg/lit ساخته شدند. استوانه‌ها بر روی پایه فلزی با فاصله از زمین قرار گرفت و پساب با دمای ۲۰ درجه سانتیگراد، از منبع وارد هر یک از ستون‌ها گردید. آب به صورت مستمر از ستون‌ها عبور داده شد. از خروجی آب استوانه‌ها به مدت ۲۴ ساعت و در زمان‌های پنج دقیقه، ۳۰ دقیقه، یک ساعت، دو ساعت، چهار ساعت، هشت ساعت و ۲۴ ساعت نمونه‌برداری صورت گرفت. از دستگاه جذب‌اتمی SHIMADZU مدل A680 جهت تعیین میزان جذب فیلترها استفاده‌شد.

شکل (۱): ستون‌های آزمایشگاهی جذب فلزات سنگین

برای هر مولفه پساب، درصد تغییرات با رابطه (۱) محاسبه می‌شود.

$$C(\%) = \frac{(Ctw - Cow)}{Cow} \times 100 \qquad (۱)$$

C_{tw} غلظت فلزات سنگین در زه‌آب خروجی، Cowغلظت در پساب ورودی و C، درصد تغییرات غلظت است. آزمایش‌ها شامل سه تیمار (سه جاذب) بوده است که هر تیمار دارای دو تکرار نیز می‌باشد. آزمون واریانس یکطرفه ANOVA برای بررسی اثر جذب عناصر سنگین توسط تیمارهای مختلف و آزمون تعقیبی LSD برای بررسی اختلاف جذب بین تیمارها استفاده گردید.

نتایج و بحث

خاک‌اره

طبق جدول (۱) میزان سرب ورودی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بوده است که خروجی آن از ستون دارای خاک‌اره پس از زمان عبور ۵ دقیقه ۱۰/۰۲ میلی‌گرم در لیتر را نشان

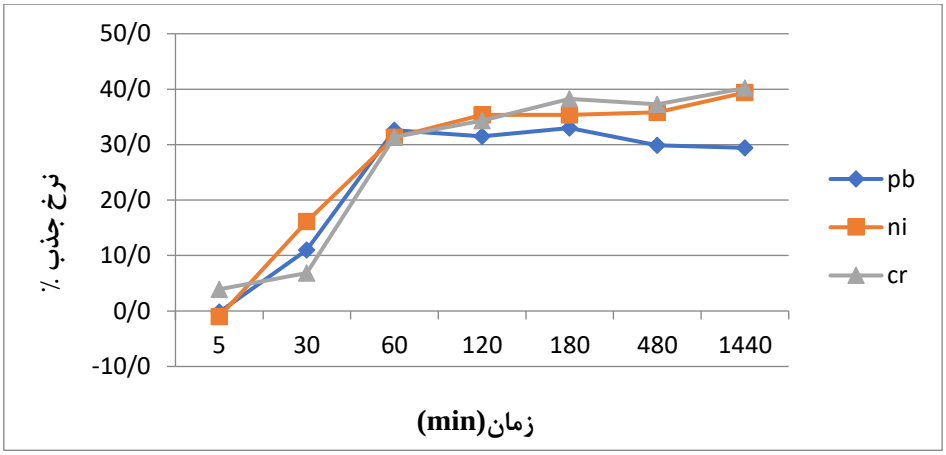
می‌دهد. با توجه به اینکه میزان ورودی به خروجی پس از ۵ دقیقه بسیار نزدیک است، می‌توان دلیل این افزایش در خروجی را خطای آزمایشگاهی در نظر گرفت و یا ممکن است که ناخالصی موجود در ستون خاک‌اره سبب این افزایش شده باشد. سپس تا زمان ۴ ساعت میزان جذب روند افزایشی داشته و به ۳۳ درصد می‌رسد و در ادامه تا زمان ۲۴ ساعت روند کاهشی جزیی داشته و به ۲۹/۴ درصد می‌رسد. جذب نیکل بعد از ۵ دقیقه تقریبا برابر با ۱- درصد بوده است و با روند افزایشی به ۳۹/۴ درصد جذب پس از ۲۴ ساعت می‌رسد. منفی بودن جذب در ابتدای آزمایش برای جذب نیکل نیز اتفاق افتاده است که احتمال تاثیر ناخالصی‌های موجود خاک‌اره را در افزایش مقدار فلز سنگین مورد آزمایش افزایش می‌دهد. کروم نیز دارای روند افزایشی در میزان جذب بوده است و از ۳/۹ درصد در زمان ۵ دقیقه به حدود ۴۰/۲ درصد میزان جذب رسیده است. بنابراین بیشترین میزان کاهش برای کروم در زمان ۲۴ ساعت (۴۰/۲ درصد) و سپس نیکل در زمان ۲۴ ساعت (۳۹/۴ درصد) بوده است.

جدول (۱):شبیه‌سازی عبور جریان مستمر از تیمار خاک‌اره

گام	زمان (min)	Pb (mg/lit)	Ni (mg/lit)	Cr (mg/lit)
۱	۰	۱۰	۹/۹	۱۰/۲
۲	۵	۱۰/۰۲	۱۰	۹/۸
۳	۳۰	۸/۹	۸/۳	۹/۵
۴	۶۰	۶/۷۴	۶/۸	۷
۵	۱۲۰	۶/۸۵	۶/۴	۶/۷
۶	۲۴۰	۶/۷	۶/۴	۶/۳
۷	۴۸۰	۷/۰۱	۶/۳۵	۶/۴
۸	۱۴۴۰	۷/۰۶	۶	۶/۱

طبق شکل (۲) محدوده میزان تغییرات برای سه فلز سنگین در ابتدا افزایشی و سپس تا حدودی ثابت می‌شود. برای این تیمار، میزان جذب سرب پایین‌تر از کروم و نیکل و در حدود ۳۰ درصد می‌باشد. طبق شکل (۲) میزان جذب فلزات سنگین در محدوده ۳۰ تا ۴۰ درصد رخ داده است و می‌توان نتیجه گرفت که خاک‌اره به طور نسبی برای جذب فلزات سنگین کارآیی دارد. همچنین، توانایی جذب خاک‌اره کاهش چشمگیری را در طول زمان نشان نمی‌دهد. بر طبق آزمایشات Meez و همکاران (۲۰۲۱)، خاک‌اره در مقیاس کوچک آزمایشگاهی و در جریان غیر مستمر تا ۸۵ درصد جذب کروم را خواهد داشت که با مقدار بیشینه ۴۰ درصد جذب در این پژوهش تفاوت زیادی را نشان می‌دهد. بنظر می‌رسد که تفاوت در نوع آزمایش و وجود جریان مستمر در پژوهش سبب این اختلاف شده است. به طوریکه در این آزمایش مایع به صورت مستمر جریان دارد و بنابراین زمان جذب برای مایع گذرنده زیاد نمی‌باشد اما در آزمایش Meez و همکاران (۲۰۲۱) مایع مورد آزمایش در حدود شش ساعت در کنار جاذب قرار گرفته است. از طرفی در آزمایشات کوچک مقیاس شرایط آزمایش مانند دما، زمان جذب و اسیدیته کاملا کنترل شده و بهینه می‌شود که این مساله در مقیاس صنعتی تا حدود زیادی امکان‌پذیر نمی‌باشد. به‌هرحال در مقیاس صنعتی که پساب دارای جریان و نیاز به عبور مستمر می‌باشد، مقدار جذب کاهش خواهد یافت. البته می‌توان با افزایش حجم جاذب میزان زمان عبور را افزایش و در نتیجه جذب را نیز افزایش داد. Gomezو همکاران (۲۰۱۹) در بررسی حذف فلزات سنگین به وسیله پوسته میگو در جریان مستمر به میزان جذب بالای ۸۰ درصد رسیده‌اند که با توجه به زمان بیشتر قرارگیری جاذب در کنار پساب، میزان جذب بیشتر از آزمایش حاضر بوده است

.



شکل (۲): میزان جذب سرب، نیکل و کروم در تیمار خاک‌اره

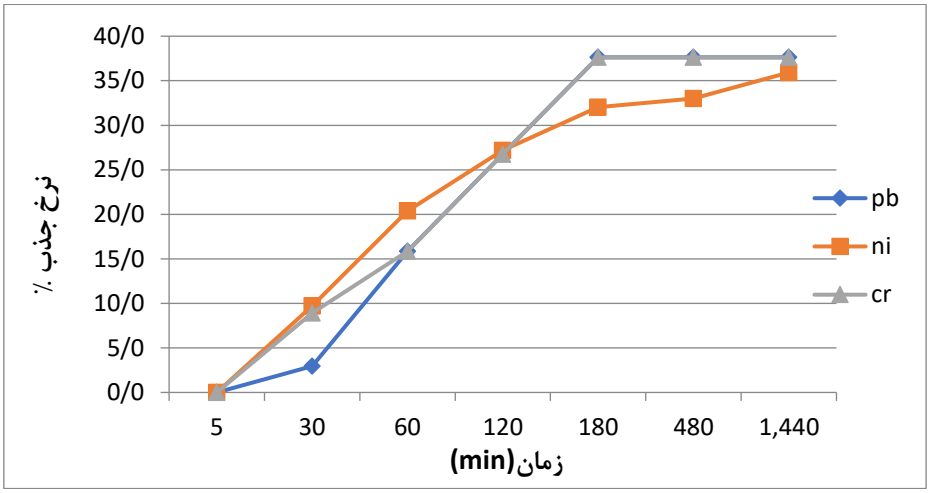
کاه و کلش

طبق جدول (۲) میزان سرب ورودی ۱۰/۱ میلی‌گرم در لیتر بوده است که خروجی آن از ستون دارای کاه و کلش پس از زمان عبور ۵ دقیقه همان میزان ورودی را نشان می‌دهد. بدین معنی که پس از ۵ دقیقه هنوز جذبی توسط ستون کاه و کلش صورت نگرفته است. این مساله برای دو فلز سنگین دیگر نیز به همین منوال است. سپس با افزایش زمان، میزان جذب هر سه فلز سنگین سرب، نیکل و کروم افزایش می‌یابد. این روند برای سرب کندتر صورت گرفته است و پس از ۳۰ دقیقه به ۳ درصد جذب رسیده و در نهایت نیز پس از ۲۴ ساعت به ۳۷/۶ درصد جذب می‌رسد (شکل ۳). برای کروم نیز میزان جذب از ۸/۹ درصد پس از ۳۰ دقیقه، به ۳۷/۶ درصد پس از ۲۴ ساعت رسیده است و میزان جذب نهایی آن با سرب یکسان می‌باشد. میزان جذب نیکل پس از ۳۰ دقیقه ۹/۷ درصد می‌باشد که از جذب سرب و کروم بیشتر است، اما پس از ۲۴ ساعت ۳۵/۹ درصد بوده که مقدار کمتری از جذب نهایی را نسبت به دو فلز سنگین دیگر نشان می‌دهد. بنابراین در جذب نهایی، به ترتیب کروم، سرب و نیکل بیشترین مقدار جذب را توسط ستون کاه و کلش داشته‌اند. بر طبق شکل (۳) تغییرات جذب برای سه فلز سنگین در ابتدا افزایشی و سپس تا حدودی ثابت می‌شود. برای این تیمار میزان جذب سرب نسبت به جذب دو فلز سنگین دیگر بهتر بوده است و مقدار نهایی آن ۳۷/۶ درصد می‌باشد. این میزان جذب بیشتر از میزان جذب سرب توسط خاک‌اره می‌باشد. در این تیمار جذب نهایی نیکل از جذب نهایی سرب کمتر می‌باشد و در حدود ۲ درصد تفاوت دارد. بدین معنی که برای سه فلز سنگین مورد آزمایش، تیمار کاه و کلش تقریبا یکسان عمل کرده است و دامنه تغییرات نهایی آن بین ۳۵ تا ۴۰ درصد می‌باشد. بنابراین محدوده جذب نهایی کاه و کلش شبیه به خاک‌اره می‌باشد و به صورت نسبی برای جذب فلزات سنگین کارآیی دارد.

جدول(۲)« شبیه سازی عبور پساب مستمر از تیمار کاه و کلش

گام	زمان (min)	Pb (mg/lit)	Ni (mg/lit)	Cr (mg/lit)
۱	۰	۱۰/۱	۱۰/۳	۱۰/۱
۲	۵	۱۰/۱	۱۰/۳	۱۰/۱
۳	۳۰	۹/۸	۹/۳	۹/۲
۴	۶۰	۸/۵	۸/۲	۸/۵
۵	۱۲۰	۷/۴	۷/۵	۷/۴
۶	۲۴۰	۶/۳	۷	۶/۳
۷	۴۸۰	۶/۳	۶/۹	۶/۳
۸	۱۴۴۰	۶/۳	۶/۶	۶/۳

در این آزمایش نیز میزان جذب با مقادیر جذب در آزمایش‌های کوچک مقیاس از جمله Iwuozor و همکاران (۲۰۲۰)، Meez و همکاران (۲۰۲۱) و Priya و همکاران (۲۰۲۲) تفاوت زیادی را نشان می‌دهد. بر طبق پژوهش‌های ذکر شده حداقل ۸۰ درصد جذب برای فلزات سنگین به وسیله مواد طبیعی از جمله باگاس نیشکر، خاکاره و خاکستر پوسته برنج بوجود آمده است. اما در این آزمایش حداکثر جذب کمتر از ۴۰ درصد می‌باشد. این امر چنان که گفته شد به نوع آزمایشات، مقیاس آزمایش و وجود جریان مستمر در این آزمایش برمی‌گردد.



شکل(۳): میزان جذب سرب، نیکل و کروم در تیمار کاه و کلش

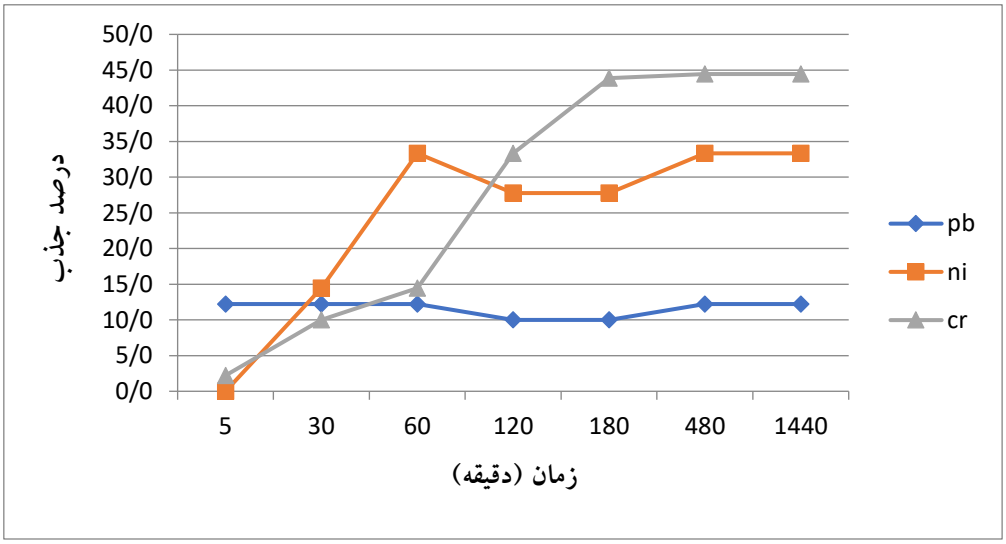
زئولیت

جدول (۳) میزان جذب در عبور پساب از تیمار زئولیت را نشان می‌دهد. بر طبق جدول (۳)، میزان سرب ورودی ۸/۸ میلی‌گرم در لیتر بوده است که خروجی آن از ستون دارای زئولیت پس از زمان عبور ۵ دقیقه به ۷/۷ میلی‌گرم در لیتر رسیده است و کاهش ۱۲/۲ درصدی را نشان می‌دهد. این میزان کاهش پس از ۲۴ تغییر چندانی را نشان نمی‌دهد. کاهش میزان نیکل بعد از ۵ دقیقه تقریبا برابر با صفر بوده است و به مرور روند افزایشی یافته و به ۳۳/۳ درصد می‌رسد. میزان کروم دارای روند افزایشی در میزان جذب بوده است و از ۲/۲ درصد در زمان ۵ دقیقه به حدود ۴۴/۴ درصد رسیده است. بنابراین بیشترین میزان کاهش برای کروم و سپس نیکل بوده است. نتایج میزان جذب توسط تیمار زئولیت در شکل (۴) نشان می‌دهد زئولیت نیز تا حدودی توانایی جذب فلزات سنگین را دارد. البته میزان جذب سرب در زئولیت ناچیز بنظر می‌رسد اما جذب کروم از دو تیمار خاکاره و کاه و کلش بیشتر بوده است. Rudžionis و همکاران (۲۰۲۱) بیان کردند که زئولیت

طبیعی جذب مناسبی را از فلزات سنگین تا ۸۰ درصد خواهد داشت. همچنین جوانمردی و همکاران (۱۳۹۷) توانایی جذب زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت را بالای ۸۹ درصد برای سرب بیان کردند. در این آزمایش، کروم تا ۴۵ درصد جذب را نشان داده است که به‌هرحال از پژوهش‌های مورد بررسی کمتر می‌باشد. اما میزان جذب سرب به وسیله زئولیت بسیار کمتر از آزمایشات دیگر این پژوهش در جریان مستمر و آزمایشات پژوهش‌های مورد بررسی با جریان غیرمستمر بوده است.

جدول (۳): عبور پساب شبیه سازی شده به صورت مستمر از تیمار زئولیت

گام	زمان (دقیقه)	سرب (mg/lit)	نیکل (mg/lit)	کروم (mg/lit)
۱	۰	۸/۸	۹	۹
۲	۵	۷/۷	۹	۸/۸
۳	۳۰	۷/۷	۷/۷	۸/۱
۴	۶۰	۷/۷	۶	۷/۷
۵	۱۲۰	۷/۹	۶/۵	۶
۶	۲۴۰	۷/۹	۶/۵	۵/۰۵
۷	۴۸۰	۷/۷	۶	۵
۸	۱۴۴۰	۷/۷	۶	۵



شکل (۴):مقایسه درصد جذب زئولیت در زمان‌های مختلف

آزمون آنالیز واریانس و LSD

جدول ۴، نتایج آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که میزان جذب هر سه فلز سنگین در تیمارها، در سطح ۱ درصد معنی‌دار می‌باشد بدین معنی

که هر سه جاذب توانایی جذب فلزات سنگین مورد بررسی را داشته‌اند.

جدول (۴): آزمون آنالیز واریانس یکطرفه ANOVA برای جاذب‌های مختلف

منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه‌ی آزادی	میانگین مربعات	جدول توزیع F	سطح معنی‌داری
الف) نیکل					
بین‌گروهی (جاذب‌ها)	۱۳۱۹۲/۳۲	۲	۴۰۸۶/۱۳	۴۳۰۶/۱۳	۰/۰۰**
درون‌گروهی (تکرارها)	۶/۷۰	۶	۰/۹۴		
کل	۱۳۱۹۹/۰۲	۸			
ب) سرب					
بین‌گروهی (جاذب‌ها)	۸۲۳۵/۳۲	۲	۳۹۳۴/۴۴	۳۴۳۷/۵۸	۰/۰۰**
درون‌گروهی (تکرارها)	۴/۳۶	۶	۰/۹۰		
کل	۸۲۳۹/۶۸	۸			
ج) کروم					
بین‌گروهی (جاذب‌ها)	۶۰۱۳/۴۳	۲	۳۰۴۵/۱۶	۳۱۹۸/۶۲	۰/۰۰**
درون‌گروهی (تکرارها)	۴/۴۸	۶	۰/۹۲		
کل	۶۰۱۷/۹۱	۸			

** معنی‌داری در سطح یک درصد، * معنی‌داری در سطح ۵ درصد

طبق نتایج آزمون LSD در جدول (۵) در میزان جذب سرب به ترتیب کاه و کلش، خاک اره و زئولیت قرار می‌گیرند و بین توانایی جذب زئولیت با خاک‌اره و کاه و کلش اختلاف معنی‌دار در سطح ۵ درصد وجود دارد. اما بین توانایی جذب خاک‌اره و کاه و کلش اختلاف معنی‌داری وجود نداشته است.

جدول (۵): آزمون تعقیبی LSD

تیمار I	زئولیت		خاک اره		کاه و کلش	
تیمار J	خاک اره	کاه و کلش	زئولیت	کاه و کلش	خاک اره	زئولیت
سرب						
اختلاف میانگین (I-J)	-۱۲/۵۷۱*	-۱۱/۴۲۹*	۱۲/۵۷۱*	۱/۱۴۳	۱/۱۴۳	۱۱/۴۲۹*
سطح معنی‌داری	۰/۰۲۷	۰/۰۴۳	۰/۰۲۷	۰/۸۳۴	۰/۸۳۴	۰/۰۴۳
نیکل						
اختلاف میانگین (I-J)	-۳/۲۰۳	۱/۶۷۸	۳/۲۰۳	۴/۸۸۱	۴/۸۸۱	-۱/۶۷۸
سطح معنی‌داری	۰/۶۰۱	۰/۷۸۴	۰/۶۰۱	۰/۴۲۷	۰/۴۲۷	۰/۷۸۴
کروم						
اختلاف میانگین (I-J)	۰/۰۸۸	۴/۰۶	-۰/۰۸۸	۳/۹۷۱	-۳/۹۷۱	-۴/۰۶
سطح معنی‌داری	۰/۹۹	۰/۵۸۳	۰/۹۹	۰/۵۹۱	۰/۵۹۱	۰/۵۸۳

در میزان جذب نیکل به ترتیب خاک اره، کاه و کلش و زئولیت قرار می‌گیرند. همچنین در میزان جذب کروم به ترتیب زئولیت، خاک اره، کاه و کلش قرار می‌گیرند. در جذب نیکل و کروم نیز اختلاف معنی‌داری بین جاذب‌ها مشاهده نشده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تمام جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش به صورت یکسان عمل می‌کنند و قابلیت جذب تقریبا مشابهی دارند.

نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش کاهش میزان فلزات سنگین با استفاده از مواد ارزان‌قیمت طبیعی بوده است. بدین منظور، ستون‌های آزمایشگاهی شامل زئولیت، خاک‌اره و کاه و کلش که از مواد در دسترس و تقریبا ارزان قیمت هستند برای کاهش فلزات سنگین موجود در آب مورد بررسی قرار گرفتند. برای انجام آزمایش، پساب شبیه‌سازی شده در هر

تیمار به صورت مستمر و در ۲۴ ساعت وارد ستون‌های آزمایشی شده و نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف از آب خروجی انجام گردید. در اکثر آزمایش‌ها در ابتدای آزمایش روند جذب افزایشی و در آخر روند کند و حتی کاهشی داشته است. نتایج نشان داد که کاه و کلش در جذب سرب، خاک‌اره در جذب نیکل و زئولیت در جذب کروم نتایج بهتری را ارائه داده اند. بنظر می‌رسد برای تصفیه ارزان‌قیمت آب ورودی به تالاب‌ها، می‌توان از مواد مورد استفاده در این آزمایش استفاده کرد اما بهتر است برای رسیدن به بیشینه جذب در تمام فلزات سنگین مورد بررسی، مواد مذکور با هم مخلوط شده تا بهترین عملکرد را داشته باشند. در هر سه تیمار، میزان جذب فلزات سنگین با گذشت ۲۴ ساعت به مقادیر تقریبا ثابتی رسیده اند. به‌هرحال در صورت ادامه آزمایش، کاهش راندمان جذب در تیمارها ایجاد خواهد شد.

منابع

آل ابراهیم دهکردی، م. و عبادی، ت. ۱۳۹۶. بررسی روش‌های مختلف حذف فلزات سنگین از محلول آبی، چهارمین کنفرانس بین المللی برنامه ریزی و مدیریت محیط زیست، تهران، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران.

جوانمردی, پ., تکدستان, ا., و جلیل زاده ینگجه, ر. ۱۳۹۷. کارایی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت جهت جذب فلز سرب از محلول‌های آبی و تعیین ایزوترم و سینتیک جذب، مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۱): ۱۰۸-۱۱۴.

فرزی، س.، فراستی، م.، فرهادی، ب و پیرصاحب، م. ۱۳۹۷. حذف کادمیوم از محلول آبی با استفاده از نانوساختار نی نیشکر. مجله مهندسی آبیاری و آب، ۸ (۳): ۲۱۰-۲۲۳.

مظاهری تهرانی، م دباغ ر و نفر، ع.۱۳۹۱. حذف بیولوژیکی فلز سرب از محیط های آبی با استفاده از جاذب های زیست فعال ارزان قیمت مجله علمی-پژوهشی فیض. دانشگاه علوم پزشکی کاشان، ۱۶ (۷): ۷۴۵-۷۴۶.

مهراسبی م.، و فرهمندکیا، ز. ۱۳۸۷. حذف فلزات سنگین از محیط آبی توسط جذب سطحی بر روی پوست موز اصلاح شده. سلامت و محیط زیست،۱ (۱) :۵۷-۶۶.

نریمان پور، ع.، قانعیان، م.، و احرام‌پوش، م. ۱۴۰۱. بررسی کاربرد پودر برگ انجیر به صورت معمولی و اصلاح‌شده اسیدی به عنوان جاذب زیستی در حذف فلز سنگین کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی. طلوع بهداشت، ۲۱(۱) :۸۶-۹۷.

یاری مقدم، ن.، لرستانی، ب. ، چراغی، م. و جامه بزرگی، س. ۱۴۰۰. ارزیابی عملکرد پوست بادام و کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده با گرافن اکساید در حذف فلزات سنگین نیکل و کادمیوم از آب. مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، ۱۵(۸): ۱۲۴-۱۰۷.

Bayrak, Y, Yesiloglu, Y. and Gecgel, U. 2006. Adsorption behavior of Cr (VI) on activated hazelnut shell ash and activated bentonite. Microporous and Mesoporous Materials, 107: 10-91.

Es-sahbany, H. Hsissou, R. El Hachimi, M.L. Allaoui, M. Nkhili, S. and Elyoubi, M.S.2021. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco), Materials Today: Proceedings.45(8):7290-7298.

Gómez, D., Rodrigues, G. Lapolli, F. and Lobo-Recio, M. 2019. Adsorption of heavy metals from coal acid mine drainage by shrimp shell waste: Isotherm and continuous-flow studies,Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(1): 102787.

Iwuozor, K.O., Oyekunle, I.P., Oladunjoye, I.O. Mayowa Ibitogbe, E. & Samuel Olorunfemi, T. 2022. A Review on the Mitigation of Heavy Metals from Aqueous Solution using Sugarcane Bagasse. Sugar Tech, 24: 1167–1185.

Meez, E., Rahdar, A. and Kyzas, G.Z. 2021. Sawdust for the Removal of Heavy Metals from Water: A Review. *Molecules*. 26(14):4318.

Park, S. and Jung, W.Y. 2001. Removal of chromium by activated carbon fibers plated with copper metal. Carrent Science Journal, 15: 21-2.

Priya, A.K. Yogeshwaran, V. Rajendran,S, Hoang, K.A. Soto-Moscoso, M, Ghfar, A. and Bathula,C. 2022. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr6+, Pb2+& Zn2+) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach, Chemosphere Journal. 286(3):131796.

Rudžionis,Z, Adhikary,S., Manhanga,F. Kumar Ashish, D.,Ivanauskas, R. and Stelmokaitis, G. 2021. Natural zeolite powder in cementitious composites and its application as heavy metal absorbents,Journal of Building Engineering,43:103085.

Sud, D, Mahajan, G. and Kaur, M.P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. Bioresource Technology, 99(14): 6017-6027.

Tao, Y.F., Fang, S., Qiu, Y. and Z. Liu. 2010. Trapping the lead ion in multi-components aqueous solution by natural clinoptilolite. J of Hazardous Materials, 180:282-288.