



مدیریت جامع نگر و هوشمند خاک و آب

Holistic and Smart Soil and Water Management

دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran



مطالعه‌ی اثر بیوجار بر سینتیک جذب کروم (III) از فاضلاب صنعت دباغی با مدل بلانچارد

فرناز پرویزنیا<sup>۱\*</sup>، عادل ریحانی تبار<sup>۲</sup>، شاهین اوستان<sup>۳</sup>

۱- گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، \* Farnaz.parvizia@gmail.com

۲ و ۳- گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

چکیده:

در این پژوهش سینتیک جذب کروم سه ظرفیتی از فاضلاب صنعت دباغی توسط بیوجارهای علفی و چوبی با استفاده از معادله بلانچارد بررسی شد. برای تهیه بیوجار علفی از کاه و کلش گندم و در مورد چوبی از مخلوط چوب‌های هرس درختان انار و آلو و مخلوط چوب‌های هرس سیب و انگور در دمای پیرولیز ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس استفاده شد. آزمایش فاضلاب رقیق شده در غلظت اولیه تقریباً ۴۰ میلی‌گرم کروم بر لیتر،  $\text{pH} = 4$  و در دو دوز ۰/۵ و ۲ گرم بیوجار بر لیتر انجام شد. برای بررسی اثر زمان، زمان‌های مختلف تماس برای هر جاذب تا زمان حصول تعادل اعمال شد. در این مطالعه برای همه‌ی بیوجارهای مورد مطالعه زمان تعادل حدود ۶۰ دقیقه به دست آمد. با توجه به اینکه با افزایش دمای پیرولیز، سطح ویژه افزایش می‌یابد، مشاهده شد که در هر سه نوع بیوجار مورد استفاده در این مطالعه مقدار جذب کروم در بیوجارهایی با دمای پیرولیز ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشتر از بیوجارهایی با دمای پیرولیز ۴۰۰ درجه سلسیوس بود. همچنین مقدار جذب کروم در بیوجارها در دوز ۰/۵ گرم در لیتر بیشتر از دوز ۲ گرم در لیتر، متاثر از نسبت جاذب به محلول بود. برای داده‌های سینتیک جذب کروم سه ظرفیتی معادله بلانچارد برازش خوبی داشت.

واژگان کلیدی: کروم، بیوجار، فاضلاب، جذب

مقدمه:

منابع آب جهان به دلیل تخلیه‌ی مداوم آلاینده‌های آلی و معدنی مانند رنگ‌ها، فلزات سنگین، داروها و سموم دفع آفات از صنایع و شهرداری‌ها، رو به زوال است. اکثر این آلاینده‌ها از نظر ماهیت بسیار پایدار هستند. تخلیه‌ی کنترل نشده‌ی این آلاینده‌ها به دلیل تأثیرات منفی آن‌ها بر اکوسیستم، نگران کننده است (Enaime *et al.*, 2020). خواسته یا ناخواسته استفاده از پساب در کشاورزی جانشین استفاده از آب‌های با کیفیت شده است و در بسیاری از شهرهای بزرگ و صنعتی، پساب‌های شهری و صنعتی به عنوان منابع ارزان قیمت با امکان دسترسی دائم شناخته شده‌اند اما استفاده از پساب به ویژه نوع صنعتی در اراضی کشاورزی اثرات مخربی بر کیفیت خاک و تولید محصول دارد (Kabra *et al.*, 2004). یکی از راه‌های حذف آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌های شهری و صنعتی استفاده از پسماندهای ارزان قیمت کشاورزی است. تصفیه‌ی آب و فاضلاب یکی از زیر مجموعه‌های کاربرد بیوجار در طبیعت است. بیوجار به عنوان ماده‌ی غنی از کربن و دوست‌دار محیط زیست توانایی فوق العاده‌ی برای کنترل آلودگی‌های پساب دارد. با توجه به خواص زیاد بیوجار مانند سطح ویژه و تخلخل بالا، محتوای زیاد کربن آلی و اجزای معدنی، گروه‌های عاملی فراوان و متنوع، بیوجار توانایی خوبی برای جذب آلاینده‌های معدنی و آلی در محلول‌های آبی نشان داده است (Wang *et al.*, 2020). کروم به صورت گسترده‌ای در صنایع مختلفی مانند دباغی استفاده می‌شود. در محیط‌های طبیعی کروم عمدتاً به صورت سه ظرفیتی است. کروم شش ظرفیتی بسیار سمی‌تر از کروم سه ظرفیتی است. حالت‌های اکسایشی کروم از ۲- تا ۶+ در طبیعت دیده شده است اما معمول‌ترین حالت‌های آن ۲+، ۳+ و ۶+ است. پایدارترین حالت ۳+ می‌باشد و میل ترکیبی کمی با اکسیدها و هیدروکسیدها دارد (Jacobs *et al.*, 2005). کروم در بیشتر خاک‌ها و سنگ‌ها به مقدار کم یافت



مدیریت جامع نگر و هوشمند خاک و آب

Holistic and Smart Soil and Water Management

دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran



می‌شود و رایج‌ترین سنگ معدن آن که کروم در آن به صورت سه ظرفیتی یافت می‌شود کرومیت<sup>۱</sup> (FeOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) است. بیش از ۴۰ ماده‌ی معدنی که دارای کروم هستند در جهان شناخته شده‌اند اما این کرومیت است که از لحاظ اقتصادی حائز اهمیت است. کروم به صورت آنیون نیز در طبیعت موجود است. مقدار کروم در پوسته زمین بین ۰/۴۱ تا ۰/۵۵ درصد تخمین زده شده است که به شکل Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وجود دارد. شکل سمی این عنصر در آب و خاک به صورت کرومات و دی کرومات است. کروم در بسیاری از کشورها به دلیل استفاده گسترده در صنعت، به‌عنوان یک منبع آلودگی جدی محسوب می‌شود. این عنصر یک معضل جدی برای محیط زیست گیاهان، حیوانات و انسان‌ها است (Park *et al.*, 2006). آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا حداکثر سطح آلاینده‌ی کروم شش ظرفیتی را برای منابع آب خانگی ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر و برای کروم کل که حاوی کروم سه و شش ظرفیتی و سایر گونه‌های کروم است، برای تخلیه به آب‌های سطحی کمتر از ۲ میلی‌گرم در لیتر عنوان کرده است (Park *et al.*, 2005). فناوری و روش‌های اصلاح کروم شش ظرفیتی مانند احیای شیمیایی و زیست پالایی به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است، درحالی‌که گزارش‌های کمتری در مورد کروم سه ظرفیتی در دست است (Suwalsky *et al.*, 2008). این مطالعه با هدف ارزیابی رفتار جذب کروم سه ظرفیتی از پساب صنعت دباغی توسط بیوچارهای مورد مطالعه و تعیین پارامترهای حاصله از معادله بلانچارد انجام شد.

مواد و روش‌ها:

در انجام این پژوهش ابتدا برای تهیه بیوچار، از ماده اولیه کاه و کلش گندم، بقایای هرس چوب درختان آلو و انار و چوب سیب و انگور در دو دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس با سرعت انتقال گرمای ۱۰ درجه سلسیوس در هر دقیقه استفاده شد. اندازه‌گیری برخی از ویژگی‌های بیوچارهای تولید شده مطابق روش Singh و همکاران (۲۰۱۷) انجام شد. پس از اتمام تولید بیوچارها، تعیین زمان تعادل در دو دوز ۰/۵ و ۲ گرم بیوچار در لیتر فاضلاب انجام شد. به دلیل غلظت فوق‌العاده زیاد اولیه کروم در فاضلاب و به دلیل عدم کسب نتایج منطقی، فاضلاب دباغی شهرک صنعتی چرم شهر تبریز به‌وسیله آب مقطر صد برابر رقیق و از اسیدنیتریک ۱ مولار برای تنظیم pH ۴ استفاده شد. در یک مرحله ۰/۵ گرم و در مرحله دیگر ۲ گرم از هر نمونه بیوچار به‌همراه یک لیتر از فاضلاب رقیق شده که میزان کروم سه ظرفیتی آن تقریباً ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر بود مخلوط شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه در سرعت ۱۳۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. بعد از انقضای زمان‌های ذکر شده با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ محلول صاف شد. غلظت کروم سه ظرفیتی توسط دستگاه جذب اتمی (مدل Shimadzu, AA-6300) قرائت و با ترسیم مقدار جذب کروم در مقابل زمان، زمان مورد نیاز برای به تعادل رسیدن جذب کروم در بیوچارهای مورد مطالعه محاسبه شد و داده‌های بدست آمده به معادله شبه مرتبه دوم (بلانچارد) به روش غیر خطی برازش داده شد. معادله بلانچارد عموماً به صورت زیر گزارش می‌شود:

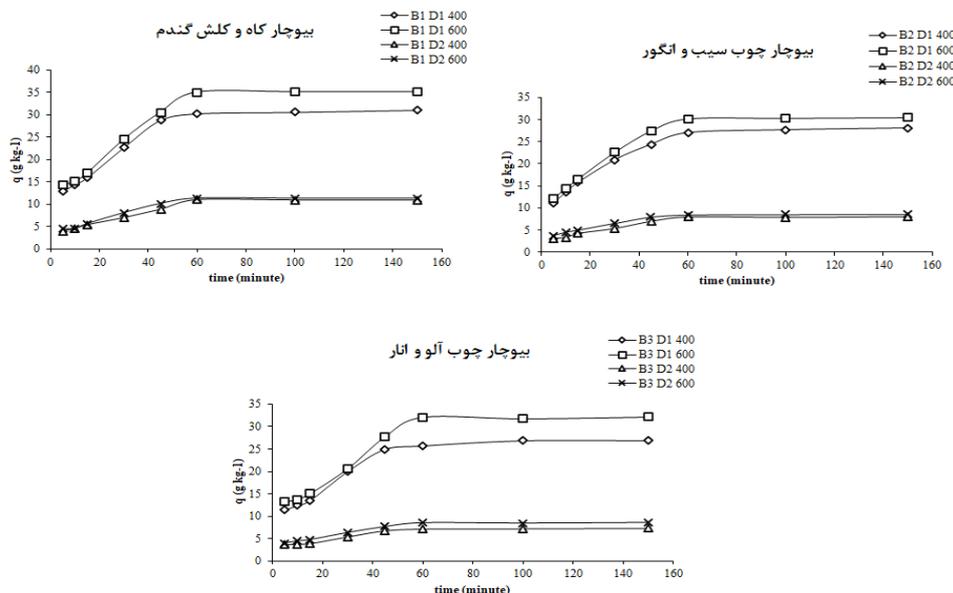
$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (1)$$

که در آن  $q_e$  (mg kg<sup>-1</sup>) و  $q_t$  (mg kg<sup>-1</sup>) به ترتیب جذب در زمان تعادل،  $t$  (hour) زمان و  $k_2$  (kg mg<sup>-1</sup> hour<sup>-1</sup>) ثابت سرعت است.

<sup>1</sup> Chromite

## نتایج و بحث:

بیوچارهای تولید شده در این تحقیق در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در مقایسه با ۴۰۰ درجه سلسیوس، از درصد خاکستر بالاتر برخوردار بودند. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) بیوچارهای تولید شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس بیشتر بود. Guo و Rockstraw (۲۰۰۷)، کاهش گروه‌های عاملی اسیدی با افزایش دمای پیرولیز را علت کاهش CEC بیوچار گزارش کردند. pH و EC بیشتر در بیوچار با منشا علفی نسبت به چوبی مربوط به غلظت بیشتر عناصر قلیایی مانند سدیم و پتاسیم در علف نسبت به چوب می‌باشد. در این مطالعه برای همه بیوچارهای مورد مطالعه زمان تعادل حدود ۶۰ دقیقه به دست آمد. با توجه به شکل‌ها مشاهده می‌شود که سرعت واکنش جذب کروم سه ظرفیتی ابتدا زیاد بوده و با گذشت زمان کاهش یافته و در نهایت تقریباً ثابت می‌شود. در تحقیق حاضر برای برازش شکل غیرخطی معادله شبه مرتبه دوم، بهترین ضریب تبیین ( $r^2$ ) و کمترین خطای معیار برآورد (SE) مربوط به بیوچار چوب سیب و انگور در دمای پیرولیز ۴۰۰ درجه سلسیوس و در دوز ۰/۵ گرم در لیتر بود که به ترتیب برابر با ۰/۹۶ و ۲/۴۲ بود. با افزایش دوز مصرفی بیوچار از ۰/۵ به ۲ گرم در لیتر، ثابت سرعت  $k_2$  تغییر چندانی نکرد اما ظرفیت جذب  $q_e$  کاهش یافت. تبعیت داده‌های سینتیکی از مدل شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که احتمالاً مکانیسم کنترل کننده فرایند جذب، شیمیایی است. از آنجایی که مدل شبه مرتبه دوم مرتبط با واکنش‌های شیمیایی از جمله تبادل کاتیونی، کمپلکس شدن و رسوب است، بنابراین می‌توان گفت که جذب کروم توسط بیوچار به وسیله این فرایندها کنترل می‌شود (Nikkhah *et al.*, 2016).



شکل ۱) تغییرات زمانی جذب کروم سه ظرفیتی از فاضلاب صنعت دباغی توسط بیوچارهای مورد مطالعه در دو دوز ۰/۵ (D1) و ۲ گرم (D2) بیوچار در لیتر.



مدیریت جامع نگر و هوشمند خاک و آب

Holistic and Smart Soil and Water Management

دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran



جدول (۱) پارامترهای برازش معادله شبه مرتبه دوم (بلانچارد) به داده‌های سینتیکی جذب کروم توسط بیوچارهای مورد مطالعه در دوز ۰/۵ گرم در لیتر.

معادله بلانچارد				
SE	r <sup>2</sup>	qe (g kg <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g kg <sup>-1</sup> minute <sup>-1</sup> )	نوع بیوچار
۲/۲۵	۰/۹۳	۳۴/۸۲	۰/۰۰۲	کاه و کلش گندم ۴۰۰
۵/۱۴	۰/۹۲	۴۰/۱۱	۰/۰۰۱۶	کاه و کلش گندم ۶۰۰
۲/۴۲	۰/۹۶	۳۰/۶۸	۰/۰۰۲	چوب سیب و انگور ۴۰۰
۲/۰۵	۰/۹۵	۳۴/۰۴	۰/۰۰۲	چوب سیب و انگور ۶۰۰
۲/۴۳	۰/۹۳	۳۰/۱۵	۰/۰۰۲	چوب آلو و انار ۴۰۰
۵/۱۶	۰/۹۰	۳۶/۷۱	۰/۰۰۱۶	چوب آلو و انار ۶۰۰
۲/۰۵	۰/۹۰	۳۰/۱۵	۰/۰۰۱۶	حداقل
۵/۱۶	۰/۹۶	۴۰/۱۱	۰/۰۰۲	حداکثر
۳/۲۴	۰/۹۳	۳۴/۴۱	۰/۰۰۱۸	میانگین

جدول (۲) پارامترهای برازش معادله شبه مرتبه دوم (بلانچارد) به داده‌های سینتیکی جذب کروم توسط بیوچارهای مورد مطالعه در دوز ۲ گرم در لیتر.

معادله بلانچارد				
SE	r <sup>2</sup>	qe (g kg <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g kg <sup>-1</sup> minute <sup>-1</sup> )	نوع بیوچار
۰/۹۲	۰/۹۳	۱۲/۶۴	۰/۰۰۴	کاه و کلش گندم ۴۰۰
۰/۸۴	۰/۹۳	۱۳/۰۴	۰/۰۰۵	کاه و کلش گندم ۶۰۰
۰/۵۸	۰/۹۳	۹/۰۱	۰/۰۰۷	چوب سیب و انگور ۴۰۰
۱/۱۵	۰/۹۵	۹/۳۹	۰/۰۱	چوب سیب و انگور ۶۰۰
۰/۶۱	۰/۸۸	۷/۸۶	۰/۰۱۲	چوب آلو و انار ۴۰۰
۰/۵۹	۰/۹۲	۹/۳۱	۰/۰۱	چوب آلو و انار ۶۰۰
۰/۵۸	۰/۸۸	۷/۸۶	۰/۰۰۴	حداقل
۱/۱۵	۰/۹۵	۱۳/۰۴	۰/۰۱۲	حداکثر
۰/۷۸	۰/۹۲	۱۰/۲۰	۰/۰۰۸	میانگین

## نتیجه‌گیری:

بیوچار حاصل از ضایعات کشاورزی، قادر به حذف کروم سه ظرفیتی از محیط‌های آبی است و با توجه به اقتصادی و در دسترس بودن، می‌تواند به عنوان گزینه‌ای کارآمد و به‌صرفه، به جای جاذب‌های متداول مثل کربن فعال، در تصفیه فاضلاب‌های آلوده به کروم مورد استفاده قرار گیرد.

## فهرست منابع:

- Enaime, G., Bacaoui, A., Yaacoubi, A., and Lübken, M. 2020. Biochar for wastewater treatment conversion technologies and applications. *Applied Sciences*, 10(10), 3492.
- Guo, Y., Rockstraw, D.A., 2007. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials* 100, 12-19.
- Jacobs, J. A., Guertin, J. and Avakian, C., (eds), 2005. Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), Chromium(VI) Handbook. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida.
- Nikkhah, A., H. Ziluee and A. Keshavarz. 2016. Study the effect of structural adjustment of polyurethane foam by activated carbon on the absorption of oil pollutants from water. *Journal of Water & Wastewater* 2: 84-93.
- Park, D., Yun, Y.-S., Hye Jo, J. and Park, J. M., 2005, "Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*", *Water Research*, Vol. 39, 533-540.
- Park, D.-H., Yun, Y.-S., Lim, S.-R. & Park, J.-M. 2006. Kinetic analysis and mathematical modeling of Cr (VI) removal in a differential reactor packed with ecklonia biomass. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16, 1720-1727.
- Reyhanitabar, A., Frahadi, E., Ramezanzadeh, H. and Oustan, S., 2020. Effect of pyrolysis temperature and feedstock sources on physicochemical characteristics of biochar. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 22(2), 547-561.
- Singh, B., Camps-Arbestain, M., and Lehmann, J. 2017. *Biochar: a guide to analytical methods*. CRC Press. Australia. pp 321.
- Suwalsky M, Castro R, Villena F, Sotomayor C P, 2008. Cr(III) exerts stronger structural effects than Cr(VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102(4): 842–849.
- Wang, X., Guo, Z., Hu, Z., and Zhang, J. 2020. Recent advances in biochar application for water and wastewater treatment: a review. *PeerJ*, 8, e9164.

**Studying the effect of biochar on the kinetics of chromium (III) sorption from the tanning industry using the Blanchard model**

Farnaz Parviznia<sup>1\*</sup>, Adel Reyhanitabar<sup>2</sup>, Shahin Oustan<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tabriz

**Abstract**

In this study, the kinetics of trivalent chromium adsorption from tanning industry wastewater by grass and wood based biochars were investigated using the Blanchard equation. For the preparation of grass biochar, straw and wheat stubble were used, and for wood, a mixture of pruning wood from pomegranate and plum trees and a mixture of pruning wood from apple and grape trees were used at pyrolysis temperatures of 400 and 600 degrees Celsius. The experiment was conducted at an initial concentration of approximately 40 mg Cr/L (diluted wastewater), pH = 4, and at two doses of 0.5 and 2 g biochar/L. To investigate the effect of time, different contact times were applied for each adsorbent until equilibrium was achieved. In this study, an equilibrium time of about 60 minutes was obtained for all biochars studied. Considering that the specific surface area increases with increasing pyrolysis temperature, it was observed that in all three types of biochar used in this study, the amount of chromium adsorption in biochars with a pyrolysis temperature of 600 degrees Celsius was higher than in biochars with a pyrolysis temperature of 400 degrees Celsius. Also, the amount of chromium adsorption in biochars at a dose of 0.5 g/L was higher than that at a dose of 2 g/L, which was affected by the ratio of adsorbent to solution. For the kinetic data of trivalent chromium adsorption, the Blanchard equation was a good fit.

**Keywords:** chromium, biochar, waste water, absorption