

## *The Efficiency of Coagulation Process Using Polyaluminum Silicate Chloride (PASiC) in Removal of Hexavalent Chromium and Cadmium from Aqueous Solutions*

Afshin Takdastan<sup>1</sup>,  
Abdolkazem Neisi<sup>2</sup>,  
Mehdi Jolanejad<sup>3</sup>,  
Kambiz Ahmadi Angaly<sup>4</sup>,  
Mehrnoosh Abtahi<sup>5</sup>,  
Mohammad Javad Ahmadi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Technologies Research Center, Faculty of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>2</sup>Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Technologies Research Center, Faculty of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>3</sup>MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>4</sup>Assistant Professor, Department of Biostatistics, Environmental Technologies Research Center, Faculty of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>5</sup>Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received August 17, 2015 ; Accepted January 10, 2016)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Presence of heavy metals in water resources is of great concerns due to adverse effects on human health. The aims of this study were to evaluate the efficiency of coagulation process using Polyaluminum Silicate Chloride (PASiC) in removal of hexavalent chromium and Cadmium from aqueous solutions and comparing that to the standards.

**Materials and methods:** Experiments were carried out by Jar test using PASiC coagulant. The applied pH range in this study was 4 to 11, and different PASiC dosage (15 to 187.5 mg/l), heavy metal concentrations (5 to 100 mg/l), and settling times (10 to 90 minutes) were investigated. All experiments were repeated three times for accuracy and precision.

**Results:** The optimum conditions for chromium removal was in PASiC dose of 150 mg/l, pH= 5, and settling time= 45 minutes, which decreased the chromium concentration (from 10 mg/l initial concentration) to  $3.118 \pm 0.29$  mg/l and this was more than the standard levels of wastewater discharge into receiving water. The PASiC in 75 mg/l could reduce the cadmium level to  $0.019 \pm 0.01$  mg/l (from 5 mg/l) in optimum condition (pH= 8 and settling time= 30 minutes). This level of cadmium removal was less than the standard levels of wastewater discharge into the receiving water.

**Conclusion:** The PASiC coagulant was found to be more effective in removing cadmium than chromium from aqueous solutions and could be applied for cadmium removal from water and wastewater.

**Keywords:** Polyaluminum silicate chloride (PASiC), heavy metals, chromium, cadmium, coagulation and flocculation

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(136): 99-108 (Persian).

# کارایی فرایند انعقاد با پلی آلومینیوم سیلیکات کلراید (PASiC) در حذف کروم شش ظرفیتی و کادمیوم از محلول های آبی

افشین تکدستان<sup>۱</sup>عبدالکاسم نیسی<sup>۲</sup>مهدی ژولانژاد<sup>۳</sup>کامبیز احمدی انگالی<sup>۴</sup>مهرنوش ابطحی<sup>۵</sup>محمد جواد احمدی<sup>۳</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** حضور بیش از حد فلزات سنگین در منابع آب به دلیل اثرات سوء بر سلامتی انسان‌ها، سبب نگرانی های بسیار جدی شده است. بنابراین هدف از این تحقیق بررسی کارایی فرایند انعقاد با پلی آلومینیوم سیلیکات کلراید (PASiC) در حذف کروم شش ظرفیتی و کادمیوم از محلول های آبی و مقایسه آن ها با استانداردها می باشد.

**مواد و روش ها:** آزمایش ها به وسیله عمل جار تست با منعقد کننده PASiC انجام شد و دامنه متغیرها از جمله pH (۴-۱۱)، غلظت PASiC (۱۵-۱۸۷/۵ میلی گرم بر لیتر)، غلظت فلزات (۵-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) و زمان ته نشینی (۱۰-۹۰ دقیقه) بررسی گردید. هر یک از مراحل آزمایش ها جهت صحت و دقت سه بار تکرار گردید.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که در شرایط بهینه حذف کروم، ماده منعقد کننده PASiC با غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۵ و زمان ته نشینی ۴۵ دقیقه قادر است کروم را از غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر به  $3/118 \pm 0/29$  میلی گرم بر لیتر کاهش دهد که فراتر از استاندارد تخلیه پساب به آب های پذیرنده می باشد. در حالی که همین ماده منعقد کننده قادر است کادمیوم را در شرایط بهینه، PASiC با غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۸ و زمان ته نشینی ۳۰ دقیقه، کادمیوم را از غلظت اولیه ۵ میلی گرم بر لیتر به  $0/019 \pm 0/01$  میلی گرم بر لیتر برساند که کم تر از حد استاندارد تخلیه پساب به آب های پذیرنده می باشد.

**استنتاج:** نتایج مطالعه حاضر نشان داد که فرایند انعقاد و لخته سازی با استفاده از PASiC در حذف کادمیوم موثرتر از کروم بوده و می تواند به عنوان یک روش موثر جهت حذف فلز سنگین کادمیوم به کار رود.

**واژه های کلیدی:** پلی آلومینیوم سیلیکات کلراید، فلزات سنگین، کروم، کادمیوم، انعقاد و لخته سازی

## مقدمه

افزایش استفاده از فلزات سنگین در طی چند دهه گذشته، منجر به افزایش این عناصر در منابع آبی شده است، به طوری که خطرات بهداشتی و زیست محیطی جدی را به همراه داشته است (۱). کروم و کادمیوم از

**مؤلف مسئول:** مهدی ژولانژاد - اهواز: دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط E-mail: mehdi200@yahoo.com

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات فن آوری های زیست محیطی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات فن آوری های زیست محیطی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۴. استادیار، گروه آمار زیستی، مرکز تحقیقات فن آوری های زیست محیطی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۵. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۵/۲۶ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۶/۲۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۱۰/۲۰

صورتی که شرایط فیزیکی و شیمیایی آب تغییر کند، به دلیل این که امکان کنترل درجه هیدرولیز آن ها وجود ندارد، عملکرد ضعیفی از خود نشان می دهند (۱۳). بنابراین به منظور رفع این مشکل، منعقدکننده های پیش پلیمریزه غیر آلی توسعه یافته اند. منعقدکننده های پلیمری غیر آلی نسبت به منعقدکننده های رایج، حساسیت کمتری نسبت به تغییرات pH و دما داشته و در غلظت کم تر، کارایی بهتری در حذف آلاینده ها در آب و فاضلاب دارند. از دیگر مزایای این منعقدکننده ها، تولید فلوک های بزرگ و حجیم است که به راحتی ته نشین می شوند (۱۴).

در مطالعات متعدد، حذف فلزات سنگین از محلول های آبی توسط فرایند انعقاد و لخته سازی مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله Hu و همکارانش (۲۰۱۵) مطالعه ای با عنوان تصفیه کمپلکس سیانید-کادمیوم به روش ترکیبی اکسیداسیون و انعقاد انجام دادند. نتایج مطالعه نشان داد که میزان حذف کادمیوم به وسیله پلی آلومینیوم کلراید کلرین و در شرایط بهینه pH برابر ۸/۵ معادل ۹۳ درصد بوده است (۱۵).

Zhang و همکارانش (۲۰۱۴) در مطالعه ای حذف کادمیوم به وسیله کیتوزان در فرایند انعقاد-لخته سازی و فرایند جذب را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن ها نشان داد حذف کادمیوم به وسیله فرایند انعقاد و لخته سازی در pH برابر ۷ و زمان ته نشینی ۲۰ دقیقه، بالای ۹۷ درصد بوده است (۱۶). در مطالعه ای دیگر، جنیدی جعفری و همکارانش (۲۰۱۴) نشان دادند که میزان حذف کروم شش ظرفیتی توسط منعقدکننده کلرید فریک در غلظت ۷۰۰ میلی گرم بر لیتر و در شرایط بهینه pH برابر ۷ معادل ۹۲ درصد بوده است (۱۷). Chowdhury و همکارانش (۲۰۱۳) مطالعه ای با عنوان تصفیه فاضلاب دباغی به وسیله فرایندهای فیلتراسیون و انعقاد انجام دادند. نتایج نشان داد میزان حذف کروم در pH خنثی و غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر از منعقدکننده کلرید فریک برابر ۹۶ درصد بود (۱۸). هم چنین Xu و

جمله فلزات سنگین و سمی هستند که در فاضلاب صنایع مختلف وجود دارند (۲). کروم عنصری بسیار واکنش پذیر است و در سیستم های آبی به اشکال سه و شش ظرفیتی وجود دارد. کروم سه ظرفیتی برای انسان سودمند و تا حد مناسب از نظر تغذیه ای ضروری است، اما کروم شش ظرفیتی در قیاس با نوع سه ظرفیتی آن ۵۰۰ مرتبه سمی تر است و دفع آن به محیط زیست خطرناک می باشد (۳). از عوارض نامطلوب کروم در بدن می توان به سرطان ریه و مجاری تنفسی، تخریب بافت کلیه، کبد و دستگاه گوارشی، حساسیت های پوستی و سوراخ و زخم بینی اشاره نمود (۵،۴). همانند کروم، کادمیوم نیز یک فلز بسیار سمی است و ترکیبات حاوی کادمیوم می توانند سبب بروز انواع سرطان ها شود. از عواقب ورود کادمیوم به بدن می توان اثر سمی بر بافت کلیه ها، سیستم اسکلتی و تنفسی، اختلال در متابولیسم کلسیم و نرم شدن استخوان ها و بیماری ایتای ایتای را نام برد (۶،۱). سازمان بهداشت جهانی غلظت قابل قبول کروم و کادمیوم در آب آشامیدنی را به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۰۰۵ میلی گرم بر لیتر توصیه کرده است (۷). هم چنین سازمان حفاظت محیط زیست ایران، استاندارد تخلیه پساب به آب های پذیرنده برای فلز کروم و کادمیوم را به ترتیب ۰/۵ و ۰/۱ میلی گرم بر لیتر تعیین کرده است (۸). بنابراین حذف موثر این دو فلز سنگین و تولید پساب استاندارد امری ضروری است. روش های متداول حذف فلزات سنگین شامل فرایندهای مختلفی هم چون ترسیب شیمیایی، ترسیب الکتریکی، شناورسازی، تبادل یون، جذب سطحی، فرایندهای غشایی و حذف بیولوژیکی می باشد (۹). اما عمده این روش ها دارای محدودیت های قابل توجهی مانند هزینه سرمایه گذاری بالا، نیاز به انرژی بالا، راهبری دشوار و عملکرد نامناسب می باشد (۱۱،۱۰). انعقاد و لخته سازی از فرایندهای متداول در تصفیه آب و فاضلاب است (۱۲). نمک های آلومینیوم و آهن هم چون سولفات آلومینیوم و کلرید فریک از جمله منعقدکننده های رایج در تصفیه آب هستند. این منعقدکننده ها در

همکارانش (۲۰۱۰) در مطالعه خود نشان دادند که میزان حذف کادمیوم از محلول‌های آبی توسط منعقدکننده منگنز و در pH خنثی برابر ۸۵ درصد بوده است (۱۹). در سال‌های اخیر، مطالعات در زمینه انعقاد و لخته‌سازی بر روی رفتار و شیمی آب منعقدکننده‌های پلیمریزه شده متمرکز شده است، که از جمله می‌توان مطالعه بر روی خصوصیات پلی آلومینیوم کلراید و علت کارایی بالاتر منعقدکننده‌های پلیمری آلی نسبت به پلی آلومینیوم کلراید را نام برد. نتایج حاکی از آن بود که با وارد کردن سیلیکات در ساختار پلی آلومینیوم کلراید، به دلیل افزایش وزن مولکولی منعقدکننده، قدرت لخته‌سازی و در نتیجه کارایی آن افزایش یافته است (۲۰). پلی آلومینیوم سیلیکات کلراید (PASiC) در زمره منعقدکننده‌های از پیش پلیمریزه شده غیر آلی می‌باشد که برای بهبود اثر انعقاد با پلیمریزه کردن آلومینیوم سه ظرفیتی تحت شرایط خاص، پلی آلومینیوم کلراید و سیلیکات فعال با یکدیگر ترکیب شده و منعقدکننده PASiC تولید می‌گردد (۲۱). در مطالعه ای نشان داده شده که منعقدکننده‌های فلزی پلی سیلیکات در حذف کدورت، رنگ، COD و میزان باقیمانده آلومینیوم در آب کارایی عالی دارند (۲۲). با توجه به این که مطالعات کمی در ارتباط با ارزیابی این منعقدکننده در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین انجام شده است، لذا هدف از این تحقیق علاوه بر سنتز PASiC، بررسی کارایی فرایند انعقاد با PASiC در حذف کروم و کادمیوم از محلول‌های آبی و تعیین اثر پارامترهای مختلف (pH، مقدار منعقدکننده، مقدار اولیه فلز و زمان ته‌نشینی) بر کارایی این روش می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

این تحقیق از نوع تجربی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. مواد شیمیایی شامل دی کرومات پتاسیم، نترات کادمیوم، دی اکسید سیلیسیم، کربنات سدیم، اسید کلریدریک و سود محصول

شرکت مرک و کلرید آلومینیوم محصول شرکت اکتیوچم با درجه خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. برای آماده‌سازی محلول‌های استوک و رقیق‌سازی از آب دو بار تقطیر استفاده گردید.

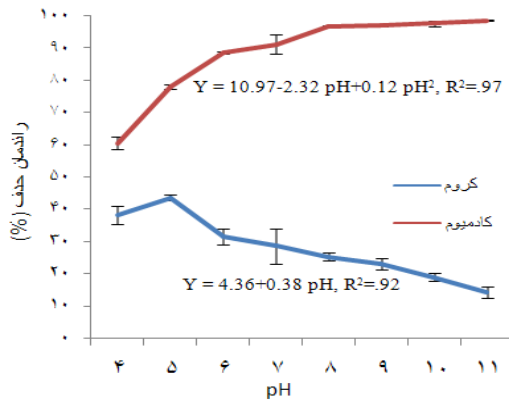
### سنتز منعقدکننده PASiC

PASiC با استفاده از تکنیک هم-پلیمریزاسیون به شرح زیر ساخته شد: ابتدا ۱۰/۷۵ میلی‌لیتر واتر گلاس با غلظت دی‌اکسیدسیلیسیم ۳ مولار را به آهستگی تحت شرایط اختلاط به ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۲ مولار اضافه کرده، محلول ساخته شده پلی سیلیکات نامیده می‌شود. سپس کلرید آلومینیوم ۲/۵ مولار با ۱۰ میلی‌لیتر محلول تازه پلی سیلیکات (در زمان حدود ۲ ساعت) برای به دست آوردن نسبت مولی آلومینیوم به سیلیکات برابر ۵ مخلوط شد و در پایان محلول کربنات سدیم ۱/۵ مولار را به آهستگی تحت شرایط اختلاط برای به دست آوردن نسبت مولی هیدروکسید به آلومینیوم برابر ۲ اضافه شد و منعقدکننده PASiC تهیه گردید. این منعقدکننده به شکل مایع و تا حدودی ژله ای بوده و حاوی  $Al_2O_3$  به میزان ۶/۴-۷/۳ درصد است (۲۳).

### آزمایش انعقاد و لخته‌سازی

آزمایش‌ها مربوط به فرایند انعقاد و لخته‌سازی توسط دستگاه جار مدل Phipps and Bird و در زمان اختلاط تند ۱ دقیقه و با تعداد دور ۲۰۰ دور در دقیقه و اختلاط کند در مدت ۱۵ دقیقه و با تعداد دور ۴۵ دور در دقیقه انجام گرفت. سپس به محلول ۳۰ دقیقه اجازه ته‌نشینی جهت حذف فلزات کروم و کادمیوم داده شد (۲۲). حجم نمونه‌های سنتتیک مورد مطالعه برابر ۱ لیتر بود. در اولین مرحله مطالعه به منظور تعیین pH بهینه، به محلول حاوی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر فلز کروم و یا کادمیوم، PASiC به میزان ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر بر حسب آلومینیوم افزوده شده و اثر pH در محدوده ۱۱-۴ بر راندمان حذف بررسی شد، جهت تنظیم pH محلول، از اسید کلریدریک و سود ۰/۱ مولار استفاده شد. نمونه‌ها پس از فرایند انعقاد

کادمیوم با تغییر pH از ۴ به ۸ افزایش یافته، سپس با افزایش pH، تغییر قابل توجهی در بازده حذف مشاهده نشد. لذا در این مطالعه، pH بهینه در حذف کادمیوم برابر ۸ با بازدهی ۹۶/۶۵ درصد در نظر گرفته شد.



تصویر شماره ۱: اثر pH بر راندمان حذف: (غلظت کروم و کادمیوم: ۱۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت PASiC: ۷۵ میلی گرم بر لیتر، زمان ته نشینی ۳۰ دقیقه)

#### تعیین اثر غلظت PASiC در حذف کروم و کادمیوم

تصویر شماره ۲، اثر غلظت منعقد کننده بر راندمان حذف کروم و کادمیوم را نشان می‌دهد. راندمان حذف کروم با افزایش مقدار PASiC از ۱۵ به ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر از ۲۸/۷۷ به ۶۳/۴۸ درصد افزایش یافته، سپس با افزایش مقدار منعقد کننده، تغییر قابل توجهی در میزان حذف مشاهده نشد و شیب نمودار تقریباً ثابت بود. اما بازده حذف کادمیوم با تغییر مقدار PASiC از ۱۵ به ۷۵ میلی گرم بر لیتر، از ۲۷/۹۳ به ۹۶/۳۵ درصد افزایش یافت. سپس با افزایش مقدار منعقد کننده، تغییرات قابل توجهی در میزان حذف مشاهده نشد. لذا غلظت بهینه منعقد کننده در حذف کروم و کادمیوم به ترتیب ۱۵۰ و ۷۵ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

#### تعیین اثر غلظت اولیه فلزات کروم و کادمیوم

همان‌طور که در تصویر شماره ۳ مشاهده می‌شود، با تغییر غلظت فلزات از ۵ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف همواره کاهش یافته است. در این مطالعه

و لخته‌سازی و ته نشینی با استفاده از صافی کاغذی فیلتر شده، سپس غلظت‌های باقیمانده کروم و کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مدل (AAS, Analytikjena Vario 6, Germany) به ترتیب در طول موج ۳۵۷ و ۲۲۸ نانومتر سنجش شد (۲۴). پس از تعیین pH بهینه به منظور تعیین مقدار بهینه منعقد کننده، غلظت‌های مختلف PASiC بین ۱۵-۱۸۷/۵ میلی گرم بر لیتر و در سطح pH بهینه به دست آمده از مرحله قبل، مورد آزمایش قرار گرفت. در فاز سوم در سطح pH و غلظت بهینه منعقد کننده، غلظت متفاوت فلزات کروم و کادمیوم در محدوده ۵-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به منظور تعیین اثر غلظت فلز بر بازدهی حذف بررسی شد. سپس اثر زمان ته نشینی در محدوده ۹۰-۱۰ دقیقه بر میزان حذف فلزات در فرایند انعقاد و لخته‌سازی بررسی شد. آزمایش‌ها جهت صحت و دقت کار ۳ بار تکرار و میزان فلزات باقیمانده بر اساس میانگین نتایج داده‌ها و انحراف معیار گزارش شد. به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم نمودارها از نرم‌افزار اکسل ۲۰۰۷ و SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد. میزان حذف فلزات کروم و کادمیوم پس از فرایند انعقاد و لخته‌سازی طبق رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\text{رابطه ۱: } \text{بازدهی حذف (درصد)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

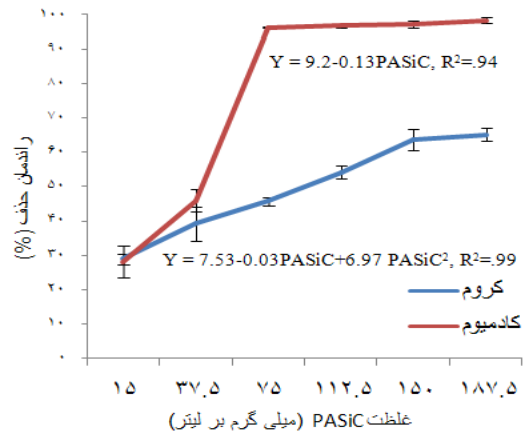
در این رابطه  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی فلزات سنگین بر حسب میلی گرم بر لیتر می‌باشد.

## یافته‌ها

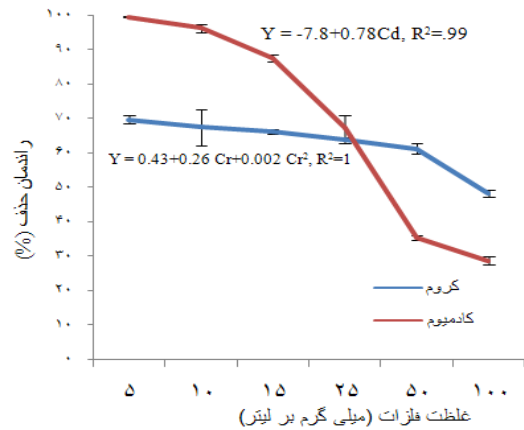
### تعیین اثر pH در حذف فلز کروم و کادمیوم

اثر pH بر فرایند انعقاد و لخته‌سازی در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. میزان حذف کروم با تغییر pH از ۴ به ۵ به مقدار جزئی افزایش یافته، سپس با افزایش pH، راندمان حذف کاهش یافته است. بیش‌ترین میزان حذف کروم مربوط به PASiC در pH برابر ۵ معادل ۴۳/۵۴ درصد بود. اما میزان حذف

بیشترین راندمان حذف کروم و کادمیوم در غلظت فلزات برابر ۵ میلی گرم بر لیتر و به ترتیب معادل ۶۹/۸۱ و ۹۹/۶۲ درصد بود.



تصویر شماره ۲: اثر غلظت PASiC بر راندمان حذف: (غلظت کروم و کادمیوم: ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه کروم: ۵، pH بهینه کادمیوم: ۸، زمان ته نشینی ۳۰ دقیقه)

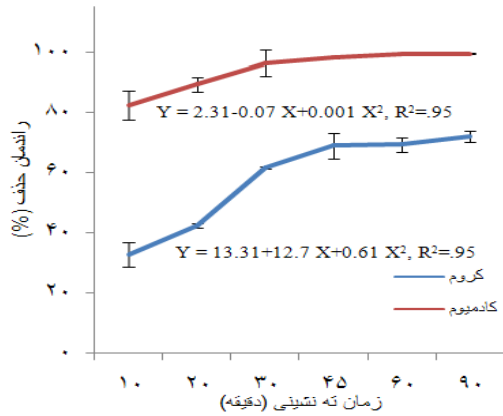


تصویر شماره ۳: اثر غلظت اولیه فلزات بر راندمان حذف: کروم (غلظت PASiC: ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه: ۵، زمان ته نشینی ۳۰ دقیقه)، کادمیوم (غلظت PASiC: ۷۵ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه: ۸، زمان ته نشینی ۳۰ دقیقه)

تعیین اثر زمان ته نشینی در حذف کروم و کادمیوم

مطابق تصویر شماره ۴، با تغییر زمان ته نشینی از ۱۰ به ۴۵ دقیقه، راندمان حذف کروم از ۳۲/۶۸ به ۶۸/۸۲ درصد افزایش یافته، سپس با افزایش زمان، تغییر قابل توجهی در راندمان حذف مشاهده نشد. بازده حذف کادمیوم با تغییر زمان ته نشینی از ۱۰ به ۳۰ دقیقه از

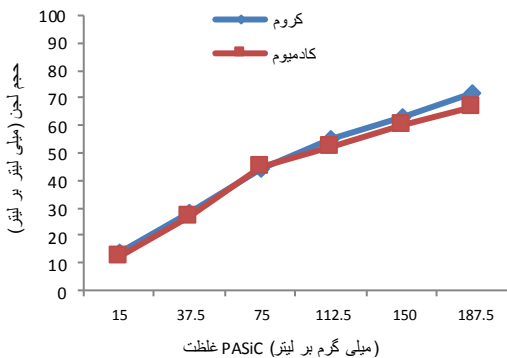
۸۲/۳۵ به ۹۶/۳ درصد افزایش یافته، سپس با افزایش زمان، تغییر قابل توجهی در میزان حذف مشاهده نشد. لذا زمان بهینه در حذف کروم و کادمیوم به ترتیب زمان‌های ته نشینی ۴۵ و ۳۰ دقیقه منظور شد.



تصویر شماره ۴: اثر زمان ته نشینی بر راندمان حذف: کروم (pH بهینه: ۵، غلظت PASiC: ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت کروم: ۱۰ میلی گرم بر لیتر)، کادمیوم (pH بهینه: ۸، غلظت PASiC: ۷۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت کادمیوم: ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

#### تعیین حجم لجن تولیدی

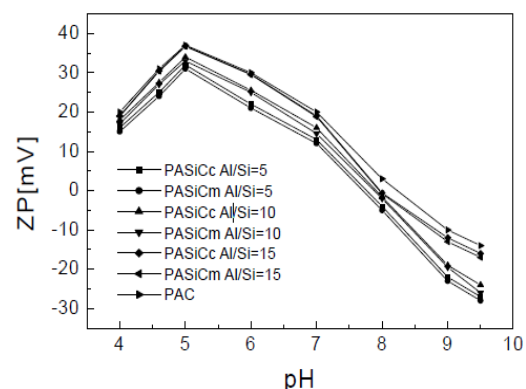
همان‌طور که در تصویر شماره ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار منعقدکننده، حجم لجن تولیدی در فرایند حذف کروم و کادمیوم افزایش یافت، به طوری که با افزایش غلظت PASiC به ۱۸۷/۵ میلی گرم بر لیتر، میزان حجم لجن تولیدی برای فلزات کروم و کادمیوم به ترتیب ۷۲ و ۶۷ میلی لیتر بر لیتر رسید.



تصویر شماره ۵: میزان لجن تولید شده: کروم (pH بهینه: ۵، غلظت کروم: ۱۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ته نشینی ۳۰ دقیقه)، کادمیوم (pH بهینه: ۸، غلظت کادمیوم: ۱۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ته نشینی ۳۰ دقیقه)

## بحث

در حذف کروم و کادمیوم از محلول‌های آبی توسط فرایند انعقاد با PASiC عوامل مختلفی موثر است. pH محیط یکی از فاکتورهای تاثیرگذار بر فرایند انعقاد و لخته‌سازی است. بیش‌ترین میزان حذف کروم توسط PASiC در pH برابر ۵ رخ داده است (تصویر شماره ۱). Islam و همکارانش (۲۰۱۱) گزارشی نمودند که در pH های پایین، مقدار  $CrOH^{2+}$  در کم‌ترین مقدار بوده و سایت‌های پیوندی به وسیله پیوندهای فلزی اشغال شده‌اند و با افزایش pH به  $4/3$ ، فضاهای پیوندی به بیش‌ترین مقدار افزایش یافت، لذا بیش‌ترین میزان حذف در pH برابر ۵ به دست آمد که با نتایج مطالعه اخیر مطابقت دارد (۲۵). Gao و همکارانش (۲۰۰۳) مطابق شکل شماره ۶ گزارشی نمودند نقطه ایزوالکتریک منعقدکننده PASiC، pH برابر  $7/5$  است و در محدوده pH اسیدی، پتانسیل زتا مثبت و در محدوده قلیایی، پتانسیل زتا منفی می‌گردد (۲۶). کروم شش ظرفیتی بر خلاف سایر فلزات سنگین، به صورت آنیونی نیز یافت می‌شود (۱۷)، لذا در pH اسیدی (پتانسیل زتا مثبت منعقدکننده)، بیش‌ترین راندمان حذف کروم مشاهده شد و با افزایش pH به سمت قلیایی، به‌طور مداوم میزان حذف کاهش یافت.



تصویر شماره ۶: تغییرات پتانسیل زتا منعقدکننده PASiC با تغییر pH

مطابق تصویر شماره ۱، حذف بهینه کادمیوم در pH های قلیایی اتفاق افتاده است. نتایج مشابهی توسط

Liang و همکارانش (۲۰۰۷) نیز گزارش شده است. این محققین گزارشی نمودند میزان حذف کادمیوم با تغییر pH به سمت قلیایی افزایش یافته و دلیل آن را کاهش حلالیت کادمیوم و تشکیل لخته‌های هیدروکسید کادمیوم و رسوب آن بیان نمودند (۲۷). در مطالعه Hu و همکارانش نشان داده شد که حذف بهینه کادمیوم توسط پلی آلومینیوم کلراید در pH برابر  $8/5$  حاصل می‌شود (۱۵). در گزارشی Yang و همکارانش (۲۰۱۲) رابطه بین pH و گونه‌های هیدرولیزی آلومینیوم سه ظرفیتی منعقدکننده PASiC بدین گونه نشان داده شد که در pH کم‌تر از ۵، گروه‌های هیدرولیزی شامل آلومینیوم مونومری و دایمری هستند و در محدوده pH بین ۵ تا ۶ گروه‌های متوسط و بزرگ آلومینیوم با هسته  $Al_{13}$  غالب هستند، لخته‌های نامنظم هیدروکسید آلومینیوم در pH بالای ۶ تشکیل شده و در pH بالای ۷ گونه  $Al(OH)_4^-$  غالب می‌شود (۲۲). لذا در pH های قلیایی همراه با افزایش گونه  $Al(OH)_4^-$  در محلول، افزایش میزان حذف کادمیوم نیز مشاهده شد.

مطابق تصویر شماره ۲، با افزایش مقدار PASiC، میزان حذف دو فلز کروم و کادمیوم افزایش یافت. در مطالعه ززولی و همکارانش (۲۰۰۸) با عنوان حذف فلزات سنگین از شیرابه زائدات جامد، نشان داده شد که با افزایش مقدار منعقدکننده آلوم، حذف فلزات کروم و کادمیوم همواره افزایش می‌یابد که با نتایج مطالعه اخیر مطابقت دارد (۲۸). Gyawali و همکارانش (۲۰۱۲) نشان دادند که میزان حذف کدورت با افزایش مقدار منعقدکننده PASiC افزایش می‌یابد. هم‌چنین آن‌ها نشان دادند که با افزایش مقدار سیلیکات در ساختار منعقدکننده، به واسطه مکانیزم پل‌سازی، توسعه فلوک‌سازی و در نتیجه افزایش میزان حذف کدورت اتفاق می‌افتد (۲۹). هم‌چنین نتایج مطالعه Pang و همکارانش (۲۰۰۹) رابطه معنی‌داری بین افزایش منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید و افزایش بازده حذف سرب را نشان داد (۳۰).

همان‌طور که در تصویر شماره ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه دو فلز مورد مطالعه، راندمان حذف همواره کاهش می‌یابد. نتایج مطالعه Xu و همکارانش (۲۰۱۰) نیز نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلز کادمیوم، راندمان حذف همواره کاهش می‌یابد (۱۹). جعفرزاده و همکارانش دلیل کاهش راندمان حذف فلزات نیکل و روی همراه با افزایش غلظت اولیه این فلزات را ناکافی بودن سایت‌های جذب و گروه‌های هیدرولیزی فعال منعقدکننده بیان نمودند (۳۱). هم‌چنین در مطالعه Bojic و همکارانش (۲۰۰۹) نشان داده شد، افزایش غلظت اولیه فلزات مس و روی در فرایند انعقاد و لخته‌سازی، سبب کاهش بازده حذف فلزات می‌شود. آن‌ها دلیل این امر را اشباع مکان‌های جذب هیدروکسید آلومینیوم همراه با افزایش غلظت فلزات سنگین بیان نمودند (۳۲). زمان ته‌نشینی بهینه در فرایند انعقاد با PASiC برای کروم و کادمیوم به ترتیب ۴۵ و ۳۰ دقیقه بود (تصویر شماره ۴). Hu و همکارانش نیز زمان ۳۰ دقیقه را به عنوان زمان ته‌نشینی بهینه در حذف کادمیوم توسط پلی‌آلومینیوم کلراید بیان نمودند (۱۹).

فرایند انعقاد و لخته‌سازی با منعقدکننده PASiC در شرایط بهینه حذف یون کروم یعنی pH برابر ۵، غلظت منعقدکننده برابر ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ته‌نشینی ۴۵ دقیقه قادر است کروم را از غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به  $3/118 \pm 0/29$  میلی‌گرم بر لیتر کاهش دهد که این مقدار (۳/۱۱۸ میلی‌گرم بر لیتر) از حد مجاز رهنمود سازمان محیط زیست ایران برای تخلیه فاضلاب‌های تصفیه شده به آب‌های سطحی فراتر می‌باشد، در حالی که همین ماده منعقدکننده قادر است کادمیوم را در شرایط بهینه (pH برابر ۸، غلظت منعقدکننده برابر ۷۵ میلی‌گرم

بر لیتر و زمان ۳۰ دقیقه)، کادمیوم را از غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر به  $0/19 \pm 0/01$  میلی‌گرم بر لیتر برساند. نتایج این تحقیق مشخص کرد که در شرایط بهینه، غلظت باقیمانده یون کادمیوم در فرایند انعقاد و لخته‌سازی توسط این منعقدکننده کم‌تر از حد مجاز استاندارد تخلیه پساب به آب‌های پذیرنده ایران می‌باشد (۸).

به‌طور کلی نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد حذف بهینه کروم در فرایند انعقاد در pH برابر ۵ به دست می‌آید، اما میزان حذف کادمیوم در pH های قلیایی افزایش می‌یابد، بنابراین افزایش حذف کادمیوم را می‌توان به افزایش گونه‌های هیدروکسیدی خصوصاً هیدروکسید کادمیوم نامحلول مرتبط دانست. با افزایش مقدار منعقدکننده PASiC، راندمان حذف فلزات مورد مطالعه افزایش یافت. بازده حذف کروم و کادمیوم با افزایش غلظت اولیه فلزات کروم و کادمیوم در محلول همواره کاهش یافته و دلیل آن اشباع سایت‌های جذب و ناکافی بودن گروه‌های هیدرولیزی فعال منعقدکننده بود. بنابراین فرایند انعقاد و لخته‌سازی با استفاده از PASiC در حذف کادمیوم موثرتر از کروم بوده و می‌تواند به عنوان یک روش موثر شیمیایی جهت حذف فلز سنگین کادمیوم به کار رود.

## سپاسگزاری

بدین وسیله از معاونت توسعه پژوهش و فن آوری و مرکز تحقیقات فن آوری‌های زیست محیطی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز به خاطر حمایت‌های مالی و معنوی در انجام این تحقیق (پایان نامه دوره کارشناسی ارشد با کد ETRC-۹۳۳۴) تشکر و قدردانی می‌گردد.

## References

1. Zazouli MA, Yousefi ZA, Taghavi M, Akbari adergani B, Yazdani Cherati J. Cadmium removal from aqueous solutions using L-cysteine functionalized single-walled carbon nanotubes. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(98): 37-47 (Persian).
2. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewater: A review. J Environ Manage



- 2011; 92(3): 407-418.
3. Takdastan A, Sharifat A, Mafigholami R, Eslami A. Investigation of the hexavalent chromium adsorption onto activated sugarcane bagasse and determining of the kinetic and equilibrium modeling. Quarterly J Sabzevar University of Medical Sciences 2014; 21(4): 665-674 (Persian).
  4. Oswald M, Aroua MK, Wan daud WA, Baroutian S. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater. Water Air Soil Pollut 2009; 200(1): 59-77.
  5. Ghanizadeh G, Asgari G, Mohammadi AMS, Ghaneian MT. Kinetics and isotherms studies hexavalent chromium adsorption from water using bone charcoal. JRHS 2012; 12(1): 45-53.
  6. World Health Organization. Preventing disease through healthy environments. Exposure to cadmium: A major public health concern. Available at: <http://WWW.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf>. 2010. Accessed May 2, 2015.
  7. De Zoan J. Handbook of drinking water quality: standard and controls. 2<sup>th</sup> ed. New York: Van Nostrand Reinhold; 1996.
  8. Zohrevand F, Takdastan A, Haghhighifard N, Gharibi H, Nazarzadeh A. Assessment of lead contamination in vegetables, irrigation water and soil in farmlands irrigated by surface water in Ahwaz. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(18): 226-231 (Persian).
  9. Kurniawan TA, Chan G, Lo W, Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering J 2006; 118(1-2): 83-98.
  10. Mirzaei A, Takdastan A, Alavi Bakhtiarvand N. Survey of PAC performance for removal of turbidity, COD, coliform bacteria, heterotrophic bacteria from water of Karoon River. Iranian J Health and Environment 2011; 4(3): 13-22.
  11. Malakootian M, Khazaei A. Comparing the efficiency of nano zerovalent iron particles and manganese compounds in cadmium ion removal from aqueous environmental. Scientific J Ilam University of Medical Science 2014; 22(2): 93-103 (Persian).
  12. Dawood AS, Li Y. Wastewater flocculation using a new hybrid copolymer: modeling and optimization by response surface methodology. Pol J Environ Stud 2014; 23(1): 43-45.
  13. Shi J, Zhang Y, Zho K, Xiao F. Speciation characterization and coagulation of poly-silica-ferric-chloride: The role of hydrolyzed Fe III and silica interaction. J Environ Sci 2011; 23(5): 749-756.
  14. Buciscanu I, Pruneanu M, Maier V. Novel ferric sulfate-base coagulants. Scientific Study & Research 2008; 9(2): 187-194.
  15. Hu C, You L, Liu H, Qu J. Effective treatment of cadmium-cyanide complex by a reagent with combined function of oxidation and coagulation. Chem Eng J 2015; 262: 96-100.
  16. Zhang P, Ma H, Zhang Y, Zhu G, Ren B. Coagulation and adsorption cadmium from aqueous solution using chitosan. J Chem Pharm Res 2014; 6(7): 2175-2181.
  17. Jonidi Jafari A, Golbaz S, Rezaei Kalantary R. Concurrent removal of cyanide and hexavalent chromium from aqueous solution by coagulation and flocculation processes. J Health 2014; 4(4): 312-320 (Persian).
  18. Chowdhury M, Mostafa MG, Biswas TK, SahAnanda K. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. Water Resources and Industry 2013; 3: 11-22.
  19. Xu Y, Yang L, Yang J. Removal of cadmium II from aqueous solution by two kinds of manganese coagulation. Inter J of Engin Sci

- 
- Technol 2010; 2(7): 1-8.
20. Zouboulis AI, Tzoupanos ND. Polyaluminium silicate chloride: A systematic study for the preparation and application of an efficient coagulant for water or wastewater treatment. *J Hazard Mat* 2009; 162(2-3): 1379-1389.
21. Malakootian M, Heydari MR. A comparison of polyaluminum silicate Chloride and electrocoagulation process to removing hardness from drinking water. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2011; 21(80): 45-53 (Persian).
22. Yang Z, Gao B, Wang Y, Zhao Y, Yue Q. Fractionation of residual Al in natural water treatment from reservoir with poly-aluminum-silicate-chloride (PASiC): Effect of OH/Al, Si/Al molar ratios and initial pH. *J Enviro Sci* 2012; 24(11): 1908-1916.
23. Gao BY, Hahn HH, Hoffmann E. Evaluation of aluminum-silicate polymer composite as a coagulant for water treatment. *Water Res* 2002; 36(14): 3573-3581.
24. APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22<sup>th</sup> ed. Washington, DC: American Water Works Assn; 2012.
25. Islam KM, Misbahuzzaman K, Majumder AK, Majumder M. Efficiency of different coagulants combination for the treatment of tannery effluents: A case study of Bangladesh. *Afr J Environ Sci Technol* 2011; 5(6): 409-419.
26. Gao BY, Yue OY, Wang BJ, Chu YB. Poly-aluminum-silicate-chloride (PASiC)—a new type of composite inorganic polymer coagulant. *Colloid Surface A: Physicochem Eng Aspect* 2003; 229(1-3): 121-127.
27. Liang Y, Jun M, Liu W. Enhanced removal of lead II and cadmium II from water in alum coagulation ferrate VI pretreatment. *Water Environ Res* 2007; 79(12): 2420-2426.
28. Zazouli MA, Yousefi Z. Removal of heavy metals from solid wastes leachates by coagulation-flocculation process. *Journal of Applied Sciences* 2008; 8(11): 2142-2147.
29. Gyawali G, Rajbhandari A. Investigation on coagulation efficiency of polyaluminium silicate chloride (PASiC) coagulant. *Scientific World* 2012; 10(10): 33-37.
30. Pang FM, Sheau Ping T, Tjoon Tow T, Mohd OAK. Heavy metals removal by hydroxide precipitation and coagulation- flocculation method from aqueous solution. *Water Qual Res J Can* 2009; 44(2): 174-182.
31. Jaafarzadeh N, Mengelizadeh N, Takdastan A, Alavi N, Hormozinejad M, Moshayyedi M. Efficiency evaluation of zinc and nickel removal through coagulation and flocculation process using chitosan. *Jentashapir J Health Res* 2014; 5(1): 451-459.
32. Bojic A, Bojic C, Andjeellcovic T. Removal of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from model wastewater by spontaneous reduction -coagulation process in flow conditions. *J Hazardous Materials* 2009; 168(2-3): 813-819.