

یادداشت فنی

بررسی آزمایشگاهی نقش کربنات کلسیم در حذف، انتقال و انتشار کادمیم

علی مهدوی مزده^۱، آناهیتا اسماعیلیان^{۲*}، مهدی قبادی نیا^۳ و عبدالمجید لیاقت^۴

چکیده

در این تحقیق اثر کربنات کلسیم موجود در محیط‌های طبیعی در حذف، انتقال و انتشار کادمیم به کمک آزمایش‌های رآکتوری بررسی شده است. نتایج نشان داد که در غلظت ۳۳۰ ppm کربنات کلسیم، ۹۹/۲٪ از کادمیم با غلظت اولیه ۱/۵ ppm حذف خواهد شد. بنابراین با توجه به قدرت زیاد کربنات کلسیم در جذب کادمیم و با توجه به حضور کربنات کلسیم در آبها و خاک‌ها، می‌توان نتیجه گرفت کربنات کلسیم می‌تواند نقش مهمی در خودپالایی محیط زیست ایفا کند و باید در مدلسازی انتقال و انتشار آلودگی فلزات سنگین در نظر گرفته شود. با افزایش شوری در محدوده شرایط طبیعی، ابتدا میزان جذب به شدت کاهش می‌یابد سپس در شوری $2500 \mu\text{S}/\text{cm}$ شدت این کاهش کم می‌شود و در نهایت میزان جذب می‌تواند تا ۵۰ درصد کاهش یابد. بررسی ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ نشان داد که بر اساس داده‌های این تحقیق، ایزوترم حاکم بر جذب کادمیم به کربنات کلسیم ایزوترم فروندلیچ است.

واژه‌های کلیدی: کربنات کلسیم، انتقال، انتشار، کادمیم، فلزات سنگین و جذب

ارجاع: مهدوی مزده ع. اسماعیلیان آ. قبادی نیا م. و لیاقت ع. ۱۳۹۰. بررسی آزمایشگاهی نقش کربنات کلسیم در حذف، انتقال و انتشار کادمیم. مجله پژوهش آب ایران. ۶(۱۰): ۲۲۱-۲۲۶.

۱- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی(ره).

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی دریا، عضو باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

۴- استاد گروه آبیاری و زهکشی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: esmaeilian.a@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۰/۱۳

مقدمه

مدل‌سازی مناسب جریان، انتقال و سرنوشت مواد شیمیایی در داخل آبراهه‌ها نقش مهمی در مدیریت کیفی و نیز ارزیابی ریسک زیست محیطی آنها دارد برای یک مدل‌سازی کیفی صحیح و مناسب، شناخت منبع آلودگی و مشخصات آن، درک صحیح فرآیندهای انتقال^۱، انتشار^۲ و پخشیدگی^۳، شناخت و مدل‌سازی مناسب واکنش‌های شیمیایی و بیولوژیکی و همچنین شناخت قوانین انتقال از یک فاز به فاز دیگر و تأثیر آنها بر هم (خاک-آب، آب-هوا) ضروری است. با توجه به عدم حضور تمامی این فرآیندها در یک آبراهه مشخص و یا در آب‌های زیرزمینی و عدم تأثیر همه این فرآیندها بر تمامی مواد محلول، در مدل‌سازی بایستی فرآیند غالب با توجه به نوع ماده آلوده کننده انتخاب شود. در میان فرآیندهای مختلف، پدیده جذب از آنجایی که دسترسی موجودات زنده به مواد آلوده را کنترل می‌کند، یکی از فرآیندهای مهم در ارزیابی ریسک چه در آب‌های سطحی و چه در آب‌های زیرزمینی است (چوکو، ۲۰۰۴). گدلیت‌ساز (۲۰۰۳) اعلام داشت رسوب کربنات‌ها از جمله عواملی است که روی تثبیت و کنترل آلودگی تأثیر دارد زیرا جذب آلودگی به این دسته از رسوبات از پخش آلودگی در طول آبراهه‌ها و آب‌های زیرزمینی جلوگیری می‌کند. با توجه به غلظت بالای کلسیم در آب‌های طبیعی، کربنات کلسیم یکی از مهمترین رسوبات کربناتی در آب‌های طبیعی اعم از سطحی و زیرزمینی است. بنابراین کربنات کلسیم می‌تواند نقش موثری در انتقال و انتشار مواد آلوده در آب‌های سطحی و زیرزمینی بازی کند.

مرور مطالعات صورت گرفته در زمینه کربنات کلسیم نشان می‌دهد که اکثر این تحقیقات در زمینه استفاده از این ماده به صورت، کلسیت، آراگونیت یا دیگر فرم‌های موجود برای تصفیه آب‌های آلوده است (به عنوان مثال کوهلر و همکاران، ۲۰۰۷؛ زاچارا و همکاران، ۱۹۹۱). بخش دیگری از مطالعات مربوط به بررسی مکانیسم

فرآیند جذب است (مثلاً چادا و همکاران، ۲۰۰۵؛ گدلیت‌ساز و همکاران، ۲۰۰۳). بررسی نشان داد که مطالعات کمی در زمینه اثر کربنات کلسیم در محیط‌های طبیعی و آب‌های زیرزمینی و تأثیر آن بر انتقال و انتشار مواد آلوده انجام شده است (به عنوان مثال: مورفی، ۱۹۸۳ و دنن، ۱۹۹۵). نتایج مهدوی و همکاران (۱۳۸۸) در یک کانال دایره‌ای نشان داد که میزان و نحوه رسوب کربنات کلسیم، نقش موثری در میزان جذب و زمان رسیدن به تعادل دارد.

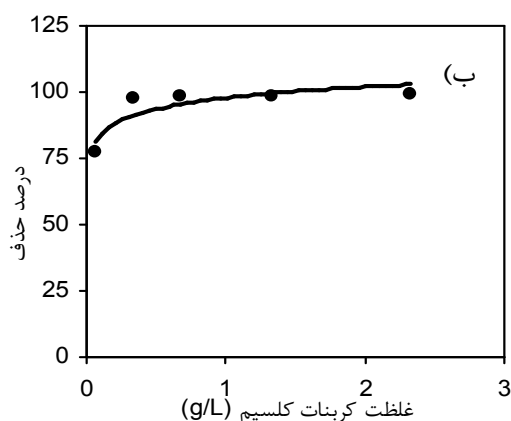
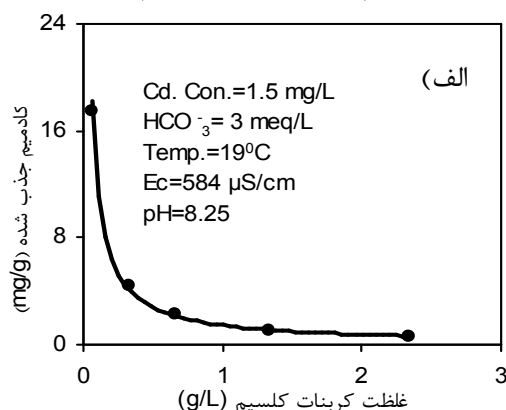
با توجه به اهمیت تعیین ایزوترم حاکم بر جذب مواد در مدل‌سازی صحیح اثر کربنات کلسیم بر جذب، انتقال و انتشار مواد آلوده در این تحقیق به کمک آزمایش‌های رآکتوری ایزوترم جذب تعیین شد و به علاوه اثر عواملی چون شوری، غلظت کربنات کلسیم و غلظت کادمیم بر جذب بررسی شد.

مواد و روش‌ها

در این آزمایش‌ها به منظور نزدیک شدن به شرایط طبیعی از کربنات کلسیم رسوب داده شده، از محصولات کمپانی مرک، استفاده شد و کادمیم نیز به عنوان فلز سنگین مورد مطالعه در نظر گرفته شد. آزمایش‌ها در سه تکرار اجرا شد. ابتدا محلولی با غلظت کادمیم و بی کربنات سدیم مورد نظر تهیه گردیده و پارامترهای pH و EC به مقدار مورد نظر در هر آزمایش رسانده می‌شد. آنگاه حجم مشخصی از محلول تهیه شده در داخل هر فلاسک ریخته شده و سپس مقدار مشخصی از کربنات کلسیم به آنها اضافه شد. در ادامه فلاسک‌ها برای مدت سه ساعت در داخل شیکر قرار داده می‌شد و پس از آن به مدت ۱۲ ساعت در انکوباتور در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد برای رسوب کامل کربنات کلسیم قرار می‌گرفت. سپس از محلول باقی‌مانده روی آنها نمونه‌گیری بعمل آمد. مقدار کادمیم محلول موجود در هر نمونه توسط دستگاه جذب اتمی Atomic Absorption Spectrometer Varian AA-240 اندازه‌گیری شده و بر اساس آن مقدار کادمیم جذب شده در واحد وزن کربنات کلسیم و درصد حذف در هر زمان، از معادله‌های زیر تعیین شد.

1- Advection
2 - Diffusion
3 - Dispersion

غلظت، درصد حذف افزایش می‌یابد (شکل ۱-ب). همانطور که در شکل ۱-ب مشاهده می‌شود با افزایش غلظت کربنات کلسیم، میزان درصد حذف از ۷۷/۳ به ۹۹/۲ درصد افزایش می‌یابد و بهترین راندمان حذف در غلظت ۰/۳۳ گرم در لیتر کربنات کلسیم است.



شکل ۱- کادمیم جذب شده در واحد جرم CaCO_3 (الف) و تغییرات درصد حذف (ب) در مقابل غلظت CaCO_3

اثر شوری بر جذب کادمیم

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود روند تغییرات میزان جذب و درصد حذف کادمیم بر حسب شوری یکسان است. افزایش شوری باعث کاهش میزان جذب از ۱۹/۵۷ به ۹/۳۵ میلی‌گرم بر گرم رسوب کربنات کلسیم و کاهش درصد حذف از ۳۷/۲۸ به ۱۷/۸۲ شده است. نتایج این تحقیق، نتایج روشنفکر و همکاران (۲۰۰۸) و مهدوی و همکاران (۱۳۸۸) را تأیید می‌کند.

$$q_t = \frac{(C_0 - C) \forall}{W} \quad (1)$$

$$\% \text{ Removal} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن q_t مقدار کادمیم جذب شده در واحد جرم کربنات کلسیم در زمان t ، C_0 و C به ترتیب غلظت محلول در $t=0$ و $t=t$ ($\mu\text{g/L}$)، \forall حجم آب (لیتر) و W وزن خشک کربنات کلسیم است برای یافتن بهترین ایزوترم حاکم بر داده‌ها ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت.

$$q_e = FC_e^n \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_m KC_e}{1 + KC_e} \quad (4)$$

که در معادلات فوق C_e غلظت نهایی محلول پس از رسیدن به تعادل، q_e مقدار کادمیم در واحد جرم کربنات کلسیم، q_m ماکزیم ظرفیت جذب، F و n ضرایب ایزوترم فروندلیچ، و در نهایت K ثابت جذب تعادلی در ایزوترم لانگمیر است. روش معمول برآورد پارامترها، خطی سازی معادلات می‌باشد. ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ را به صورت زیر می‌توان خطی کرد.

$$\frac{q_e}{C_e} = q_m K - Kq_e \quad (5)$$

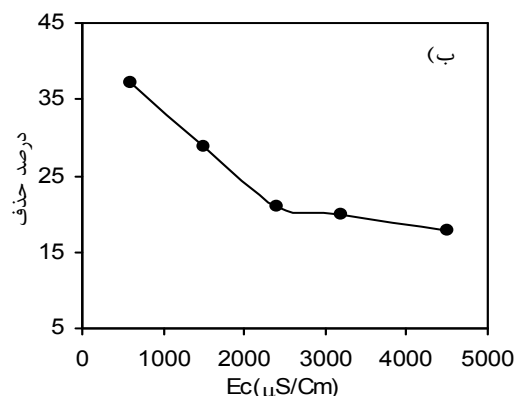
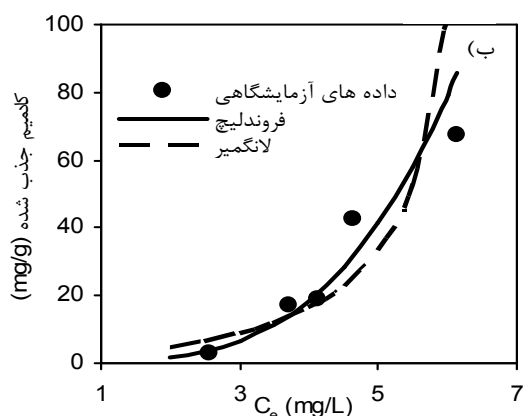
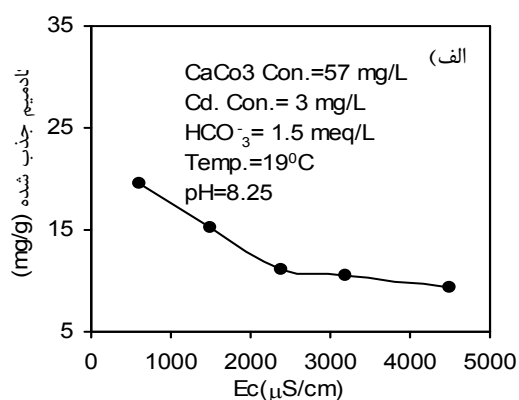
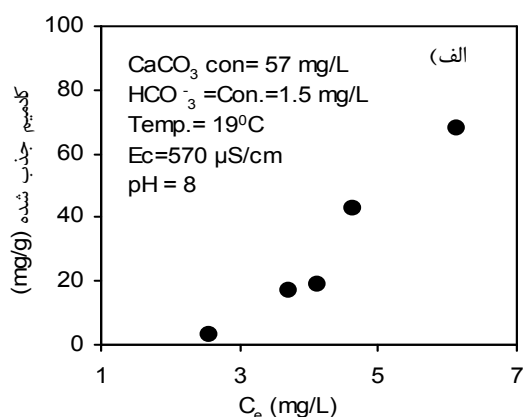
$$\log q_e = \log F + n \log C_e \quad (6)$$

بنابراین با ترسیم مقادیر q_e/C_e در مقابل q_e و در مقابل C_e می‌توان به کمک عرض از مبدأ و شیب خط حاصل پارامترهای هر دو ایزوترم را محاسبه کرد.

نتایج و بحث

اثر غلظت رسوبات کربنات کلسیم بر میزان جذب

افزایش غلظت کربنات کلسیم باعث کاهش میزان کادمیم جذب شده در واحد جرم کربنات کلسیم می‌شود (شکل ۱-الف). اگرچه میزان جذب در یک گرم رسوب کربنات کلسیم در غلظت بیشتر، کمتر است، اما از آنجا که میزان کل حذف کادمیم از حاصلضرب غلظت رسوب در میزان جذب یک گرم به دست می‌آید، لذا با افزایش



شکل ۲- اثر شوری بر میزان جذب کادمیم در واحد جرم کربنات کلسیم (الف) و درصد حذف آن (ب)

شکل ۳- ایزوترم جذب کادمیم به کربنات کلسیم (الف) و مقایسه ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر (ب)

برای بررسی ایزوترم فروندلیچ مقادیر لگاریتم q_e در مقابل لگاریتم C_e ترسیم شد. بدین ترتیب شیب خط برابر n و عرض از مبدأ آن برابر $\log F$ خواهد بود. بنابراین در این تحقیق $n=3.576$ و $F=0.1308$ خواهد بود. برای بررسی ایزوترم لانگمیر مقادیر q_e/C_e در مقابل q_e ترسیم شد. با توجه به این نمودار و فرمول شماره ۵ مقدار K برابر 0.1513 خواهد شد که از نظر فیزیکی درست نیست. بنابراین معادله لانگمیر معادله مناسبی برای این داده‌ها نیست بعلاوه مقدار خطای برآورد لانگمیر بیشتر از فروندلیچ است (5151 در برابر 461). شکل ۳-ب که نتایج ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر را در مقابل داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد، این نتیجه را تأیید می‌کند.

اثر غلظت اولیه آلودگی بر جذب

شکل ۳-الف مقادیر جذب شده نهایی را در مقابل مقدار غلظت محلول نهایی نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است با افزایش غلظت کادمیم مقدار جذب در واحد جرم کربنات کلسیم از $3/2$ به $67/7$ میلی‌گرم در هر گرم جرم رسوب افزایش می‌یابد و درصد حذف از $6/6$ به $38/6$ درصد افزایش می‌یابد. نتایج این تحقیق با نتایج شارما و همکاران (2007) و مهدوی و همکاران (1388) متفاوت است. در این تحقیقات با افزایش غلظت کادمیم میزان جذب افزایش یافته بود اما درصد حذف کاهش یافته بود. این مسأله بدین دلیل است که در این تحقیق از ظرفیت نهایی جذب (حد اشباع) فاصله زیادی وجود دارد، بنابراین با افزایش غلظت اولیه، جذب نیز به همان نسبت افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

بررسی اثر رسوب کربنات کلسیم نشان داد که حضور رسوب کربنات کلسیم در محیط‌های طبیعی می‌تواند به میزان قابل ملاحظه‌ای بر انتقال و انتشار کادمیم اثر بگذارد.

- نتایج نشان داد که غلظت بسیار کم کربنات کلسیم (۳۳۰ ppm) می‌تواند بیش از ۹۹ درصد کربنات کلسیم را حذف کند و این نشان دهنده توانایی بالای کربنات کلسیم در جذب است، بنابراین با توجه به حضور کربنات کلسیم در آب‌ها و خاک‌ها، می‌توان نتیجه گرفت کربنات کلسیم می‌تواند نقش مهمی در خودپالایی محیط زیست و رودخانه‌ها ایفا کند. بنابراین در مدلسازی انتقال و انتشار آلودگی فلزات سنگین باید اثر جذب توسط رسوب کربنات کلسیم نیز در نظر گرفته شود؛
- نتایج نشان داد که کاهش غلظت رسوب کربنات کلسیم سبب افزایش میزان جذب کادمیم در واحد جرم رسوب می‌شود ولی میزان کل کادمیم حذف شده از محلول کاهش می‌یابد؛
- نتایج نشان داد که اثر افزایش شوری بر جذب دو مرحله دارد. تا $EC=2500 \mu S/C_m$ میزان جذب به شدت کاهش می‌یابد اما از آن به بعد میزان کاهش کمتر خواهد شد؛
- افزایش شوری هم باعث کاهش جذب در واحد جرم رسوب می‌شود و هم میزان کل کادمیم حذف شده را کاهش می‌دهد، به طوری که میزان جذب در $EC=4200 \mu S/C_m$ حدوداً ۵۰ درصد نسبت به $EC=600 \mu S/C_m$ کمتر خواهد بود؛
- بر اساس داده‌های این تحقیق، ایزوترم حاکم بر جذب کادمیم به کربنات کلسیم ایزوترم فروندلیچ است.

سپاس‌گزاری

بدین وسیله نویسندگان از باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال به دلیل تأمین هزینه مالی این تحقیق و همچنین آزمایشگاه

کیفیت آب دانشکده کشاورزی کرج بدلیل تأمین امکانات آزمایشگاهی کمال تشکر و قدر دانی را دارند.

منابع

- ۱- مهدوی ع. امید م.ح. و گنجعلی م.ر. ۱۳۸۸. مطالعه آزمایشگاهی جذب و انتقال کادمیم در حضور بار بستر. مجله محیط شناسی. ۳۴(۴۸): ۱-۱۲.
- 2- Borrero C. Pei~A F. and Torrent J. 1988. Phosphate Sorption by Calcium Carbonate in some Soils of the Mediterranean Part of Spain. Geoderma, 42 : 261-269.
- 3- Bresler E. Mcneal B.L. and Carter, D.L. 1982. Saline and Sodic Soil (Principles-Dynamics-Modeling). Springer-Verlag, Berlin, 236 pp.
- 4- Chada VGR Hausner DB Strongin DR Rouff AA and Reeder RJ. 2005. Divalent Cd and Pb uptake on calcite cleavage faces: An XPS and AFM study. Journal of Colloid and Interface Science;288:350-60.
- 5- Chuco T.D. 2004. Dynamic integrated modelling of basic water quality and fate and effect of organic contaminants in rivers. PhD Thesis in Environmental Technology, Ghent University, Ghent, Belgium.
- 6- Cole C.V. Olsen S.R. and Scott C.O. 1953. The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 17: 352-356.
- 7- Danen-Louwerse HJ Lijklema L and Coenraats M. 1995. Coprecipitation of phosphate with calcium carbonate in Lake Veluwe. Water Research 29:1781-5.
- 8- FAO/UNESCO, 1973. Irrigation, Drainage and Salinity—An International Source Book. Hutchinson and Co LTD, London, 510 pp.
- 9- Freeman J.S. and Rowell D.L. 1981. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. J. Soil Sci., 32: 75-84.
- 10- Godelitsas A. Astilleros JM. Hallam K. and Harissopoulos S. 2003. Putnis A. Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. Environmental Science and Technology 37:3351-60.
- 11- Griffin R.A. and Jurinak J.J. 1973. The interaction of phosphate with calcite. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37: 847-850.
- 1۲- KÄhler SJ. Cubillas P. RodrÄguez-Blanco JD. Bauer C. and Prieto M. 2007. Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of other divalent

- by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49: 74-76.
- 19- Sharma Y.C and Weng C.H. 2007. Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: kinetic and equilibrium studies., *J. Hazard. Mater.* 142: 449-454.
- 20- Sheikholeslami R. 2005. Scaling potential index (SPI) for CaCO₃ based on Gibbs freeenergies. *AIChE* 51 (6): 1782-1789.
- 21- White R.E. 1981. Retention and release of phosphate by soils and soil constituents. In: P.B. Tinker {Editor}, *Soils and Agriculture*. H alstead Press, New York, N.Y., pp. 71-114.
- 22- Zachara JM. Cowan CE. And Resch CT. 1991. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:1549-1562.
- cations. *Environmental Science and Technology* 41:112-8.
- 14- Lindsay W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. Wiley-Interscience, New York, 448pp.
- 15- Low K.S. and Lee C.K. 1991. Cadmium uptake by the moss calymperes delesertii, besch, *Bioresour. Technol.*, 38: 1-6.
- 16- Murphy TP. Hall KJ. and Yesaki I. 1983. Coprecipitation of phosphate with calcite in a naturally eutrophic lake. *Limnology & Oceanography* 28:58-69.
- 17- Roshanfekar A. Kashefipour S.M. and Jafarzadeh N. 2008. Numerical modeling of heavy metals for reverine systems using a new approach to the source term in the ADE., *J. of Hydroinformatics*, 10.3: 245-255.
- 18- Ryan J. Curtin D. and Cheema M.A. 1985. Significance of iron oxides and calcium carbonateparticle size in phosphate sorption