

## جذب سطحی کروم (VI) از جریان هوا توسط ژئولیت طبیعی

فریده گلبابایی<sup>۱</sup> - الهام رحمان زاده<sup>۲</sup> - سید غلامرضا موسوی<sup>۳</sup> - علی فقیهی زرنندی<sup>۴\*</sup> - محمدرضا بانوشی<sup>۵</sup>

alifaghihi60@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۲/۸/۴

تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۳۰

### چکیده

**مقدمه:** کروم (VI) به عنوان یک عامل سرطانزای انسانی شناخته شده است که در فرآیندهای صنعتی مانند آבקاری، جوشکاری، نساجی، سیمان، فولاد زنگ نزن و ... استفاده می‌شود. هدف از انجام این مطالعه، سنجش کارایی ژئولیت طبیعی در جذب سطحی کروم (VI) از جریان هوا و پارامترهای موثر بر آن است.

**روش کار:** در این مطالعه که از نوع تجربی مداخله‌ای بود، از دستگاه نبولایزر (مهپاش) به عنوان مولد میست کروم استفاده شد و کارایی ژئولیت طبیعی در جذب کروم (VI) از جریان هوا و عوامل موثر بر آن از قبیل میزان جریان هوا (۱ و ۳ لیتر بر دقیقه)، غلظت اولیه کروم (۰/۰۵، ۰/۱۵، ۱ و ۱۰ میلی گرم بر مترمکعب) و عمق بستر جذب (۲/۵، ۵ و ۱۰ سانتی‌متر) مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** ظرفیت جذب ژئولیت با افزایش عمق بستر جذب، افزایش یافته اما با افزایش میزان جریان هوا و غلظت ورودی، کاهش پیدا کرد. به منظور تسهیل در پیش‌بینی عملکرد ستون جذب ژئولیت طبیعی، از مدل یون-نلسون و توماس استفاده شد. نتایج نشان داد این دو مدل تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی نقطه شکست دارند.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به کاربرد فراوان کروم در صنایع مختلف و الزامات قانونی مرتبط با ایمنی و بهداشت محیط کار، کنترل انتشارات آن در محیط‌های شغلی امری ضروری است. یکی از راه‌های کنترل انتشارات این آلاینده استفاده از فرآیند جذب سطحی می‌باشد. نتایج این مطالعه نشان داد که ژئولیت طبیعی کارایی بالایی در جذب سطحی کروم (VI) دارد.

### کلمات کلیدی: جذب سطحی، کروم هوابرد، ژئولیت، نبولایزر، مدل یون نلسون، مدل توماس

۱- استاد گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲- دانشیار گروه بهداشت محیط، دانشکده پزشکی دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۳- کارشناس ارشد بهداشت حرفه‌ای، مرکز منطقه‌ای آموزش نظام مراقبت ای‌دی، مرکز همکار سازمان جهانی بهداشت، پژوهشکده آینده پژوهی در

سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۴- استادیار، مرکز تحقیقات مدیریت ارایه خدمات سلامت، پژوهشکده آینده پژوهی در سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۵- دانشیار، مرکز تحقیقات مدل‌سازی در سلامت، پژوهشکده آینده پژوهی در سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

## مقدمه

۰/۰۰۰۲ و ۰/۰۰۵ میلی گرم بر مترمکعب می باشد (DHHS, 2013). با توجه به کاربرد فراوان کروم در صنایع، شدت خطر و کثرت شاغلین در معرض و همچنین الزامات قانونی مرتبط با ایمنی و بهداشت محیط کار و نیز عوارض مواجهه با این ترکیب، کنترل آن امری ضروری است.

در حال حاضر اکثر صنایعی که در آن ها بخار، میست یا فیوم کروم تولید می شود، از اسکرابر با بستر انباشته (PBS) یا هودهای مکشی برای کاهش انتشارات کروم هوارد استفاده می کنند (Wilson, 1997; Winder and Stacey, 2005; Casarett and Doull's, 2008). هودهای مکشی در صورت طراحی و نصب صحیح می توانند آلاینده را از محیط کار جمع آوری کنند ولی مشکلی که به وجود می آورند ورود آلاینده به محیط زیست و پیامدهای ناشی از آن است. اسکرابره‌های بستر انباشته (PBS) که بیشتر برای کاهش انتشار کروم (VI) هوارد از بسترهای آبخاری به کار می روند، فاضلابی حاوی کروم تولید می کنند که پاکسازی آن برای حذف کروم دارای هزینه عملیاتی بالا، راندمان کم و تولید زایداتی سمی است که اغلب نیاز به دفن ایمن یا پاکسازی بیشتری دارند (OSH, 1996; Tayeb and French, 2008; Tir-gar *et al.*, 2011). در دهه های اخیر تلاش زیادی برای تولید و کاربرد مواد ارزان قیمت در جذب و حذف آلودگی ناشی از فلزات سنگین از هوا، آب، فاضلاب و خاک صورت گرفته است. از جمله مواد معدنی ارزان و پرکاربرد در این زمینه، زئولیت ها هستند که دارای ساختار سه بعدی آلومینوسیلیکاته متخلخل و با ظرفیت تبادل کاتیونی تا چندین میلی اکی والان در گرم می باشند. فراوان ترین نوع زئولیت طبیعی، کلینوپتیلولایت با فرمول ساختاری

کروم (VI) دارای خاصیت اسیدی بوده و یک اکسیدکننده بسیار قوی است که به صورت آزاد در طبیعت وجود ندارد ولی در فرآیندهای برخی از صنایع تولید می شود (Winder and Stacey, 2005; Casarett and Doull's, 2008). کروم در آبخاری ها، تولید فولاد ضد زنگ، رنگدانه ها، مواد نگهدارنده چوب، لیتوگرافی، کاتالیزورها، نساجی، چاپ، عکاسی، تهیه مواد منفجره، جوشکاری، ساخت صفحات الکتریکی و باتری ها، ساخت کبریت و صنعت سیمان مورد استفاده قرار می گیرد. سمیت کروم (VI) صد تا هزار برابر کروم سه ظرفیتی است و ترکیبات آن شامل کرومات، بیکرومات و اسید کرومیک است (Kuo and Wang, 2002; Winder and Stacey, 2005; Casarett and Doull's, 2008). جذب کروم (VI) از طریق دستگاه تنفس، گوارش و پوست امکان پذیر است (NIOSH, 2002; Winder and Stacey, 2005; Casarett and Doull's, 2008). کروم (VI) بر حسب مدت و سطح تماس، تاثیرات سمی زیادی بر بدن انسان داشته و امروزه به عنوان یک عامل سرطانزای انسانی شناخته شده است (Winder and Stacey, 2005; Goldoni *et al.*, 2006; Casarett and Doull's, 2008). از اثرات عمده آن می توان به سرطان ریه، زخم های عمیق (در دست، بازو، زبان و سقف دهان)، سوراخ شدن تیغه بینی، سوزش و التهاب در بینی و قسمت فوقانی دستگاه تنفس، سوزش ریه ها، آسم، درماتیت تماسی، آسیب به کلیه و کبد و حساسیت پوستی اشاره کرد (Winder and Stacey, 2005; Tirgar *et al.*, 2007; Casarett and Doull's, 2008). مقادیر حدود مجاز تماس شغلی برای کروم (VI) مطابق با استاندارد، ACGIH، OSHA و NIOSH به ترتیب برابر با ۰/۰۵،

۱۶/۲۰ (۰/۸۴-۱/۱۹ mm)، دانه بندی گردید. برای حذف ناخالصی‌ها، چندین بار با آب شهر و آب مقطر شستشو داده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۱۰۰ در آن قرار داده شد تا خشک گردد (Leyva-Ramos *et al.*, 2008). محلول استوک (مادر) ۵۰ mg/l کروم، از حل کردن ۱۴۱/۴ mg دی کرومات پتاسیم ( $K_2Cr_2O_7$ ) ساخت شرکت مرک آلمان (در آب مقطر ساخته شد و غلظت‌های مورد نیاز دی کرومات از این محلول تهیه گردید. از محلول اسید سولفوریک ۰/۲ نرمال و سود یک مولار برای تنظیم pH استفاده شد. اندازه‌گیری pH و جرم به ترتیب با استفاده از pH متر Jenway مدل ۳۵۰۵ ساخت کشور انگلستان و ترازوی آزمایشگاهی Sartorius مدل R200D ساخت کشور آلمان (با دقت ۰/۰۱ میلی‌گرم) انجام گردید.

#### تعیین ویژگی‌های ژئولیت طبیعی

ویژگی‌های داخلی ژئولیت از جمله سطح ویژه جذب، حجم و ابعاد منافذ به کمک روش BET اندازه گیری شد. آزمایشات شناسایی گونه‌های کریستالی و تعیین درصد عناصر به ترتیب به وسیله روش XRD و XRF مدل Xpert MPD ساخت شرکت فیلیپس هلند انجام شد. برای بررسی مورفولوژیکی ژئولیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 شرکت فیلیپس هلند استفاده شد.

#### آزمایشات ستون جذب

برای تولید میست کروم از دستگاه نبولایزر مدل 3A، ساخت کشور ایتالیا استفاده گردید. آزمایشات جذب سطحی در یک راکتور ستونی با جریان پایین رو و رژیم پیوسته انجام شد که برای

$KNa_2Ca_2(Si_{29}A_{17})O_{72} \cdot 24H_2O$  می‌باشد که منابع عظیمی از آن در ایران موجود است (Bowman, 2003; Kazemian, 2004).

در سال‌های اخیر استفاده از انواع جاذب برای جذب یا حذف کروم از فاضلاب و محیط‌های مایع به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است و مطالعات محدودی نیز در خصوص جذب غیر مستقیم کروم از جریان هوا (انتقال کروم از هوا به محیط مایع و سپس جذب سطحی از مایع) انجام شده است (Tirgar *et al.*, 2011)؛ اما طبق بررسی‌های به عمل آمده در منابع قابل دسترسی در زمینه جذب مستقیم کروم (VI) از جریان هوا تاکنون مطالعه‌ای صورت نگرفته است. با توجه به مطالعات محدود جهت کنترل کروم (VI) هوابرد در محیط‌های شغلی، کاربرد وسیع آن در صنعت و عوارضی که بر سلامت شاغلین دارد، این مطالعه با هدف تعیین کارایی ژئولیت طبیعی در جذب سطحی کروم (VI) هوابرد و عوامل موثر بر آن انجام شد.

#### روش کار

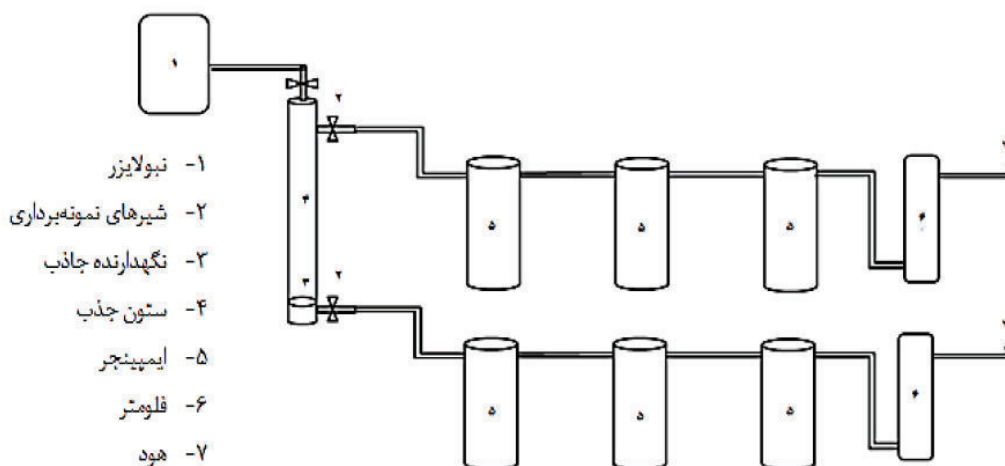
در این مطالعه که از نوع تجربی مداخله ای و در مقیاس آزمایشگاهی بود، تاثیر میزان جریان هوای ورودی، غلظت آلاینده و عمق بستر جذب بر کارایی جذب سطحی کروم از جریان هوا بر روی جاذب ژئولیت طبیعی مورد بررسی قرار گرفت.

#### جاذب و مواد شیمیایی

نمونه ژئولیت استفاده شده در این کار از معادن واقع در جنوب سمنان تهیه شد. نمونه ابتدا با آسیاب خرد شد و سپس به کمک الک‌های آزمایشگاهی استاندارد (ASTM E11) با مش

آزمایش ۵ میلی لیتر از محلول دی کرومات پتاسیم با غلظت مشخص وارد مخزن نبولایزر شد و آزمایش‌ها تا رسیدن به نقطه اشباع ادامه یافت. به منظور مشخص کردن تکرار پذیری داده‌های جمع آوری شده، هر آزمایش ۳ بار انجام و میانگین آن گزارش گردید. مشخصات هر آزمایش در جدول ۱ آمده است. در این مطالعه در هر مقطع تاثیر یک متغیر مستقل بر متغیر وابسته بررسی شده و پس از یافتن مقدار بهینه، تاثیر مابقی متغیرها نیز به همین ترتیب مطالعه شد. در کل بیش از ۸۴۰ نمونه برای انجام این مطالعه مورد آنالیز قرار گرفت.

ثابت نگه داشتن شرایط دمایی، ستون جذب در یک محفظه بسته مجهز به فن، لامپ روشنایی، هیتر و ترموستات قرار گرفت (شکل ۱). ستون جذب استوانه‌ای از جنس پیرکس با قطر داخلی ۱/۲۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر بود. از یک توری با جنس استیل ضد زنگ به عنوان نگه دارنده جاذب استفاده شد. با توجه به پیش‌آزمون ابتدایی مقدار جاذب (۲/۵، ۵ و ۱۰ سانتی‌متر)، میزان جریان هوای خروجی از نبولایزر (۱ و ۳ لیتر بر دقیقه) و غلظت آلاینده ورودی (۰/۰۵، ۰/۱۵ و ۱ میلی‌گرم بر مترمکعب) متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه بودند. برای هر



شکل ۱: طرح شماتیک سیستم آزمایشگاهی

جدول ۱: شرایط هر آزمایش

شماره آزمایش	آزمایش	شرایط آزمایش							
		میزان جریان (L/min)	کروم (VI) (mg/m <sup>3</sup> )				ارتفاع زئولیت (cm)	زمان نمونه‌برداری (min)	دما (°C)
۱	تاثیر میزان جریان هوا	۱	۰/۰۵	۰/۱۵	۱	۱۰	۵	۹۰	۳۰
		۳							
۲	تاثیر غلظت ورودی	۳	۰/۰۵	۰/۱۵	۱	۱۰	۵	۹۰	۳۰
۳	تاثیر عمق بستر جذب	۳	۱۰				۲/۵ ۵ ۱۰	۹۰	۳۰
۴	مدل جذب	۳	۱۰				۵	۹۰	۳۰

آنالیز

m: جرم جاذب (gr)

Q: میزان جریان هوای عبوری از بستر جذب ( $m^3/min$ )

t: میزان (h)

$C_0$  و  $C_t$ : به ترتیب غلظت آلاینده ورودی و غلظت

در زمان t ( $mg/m^3$ )

$$R\% = \frac{t_s \cdot Q \cdot (C_0 - C_t)}{t_s \cdot Q \cdot C_0} \quad (2)$$

R%: راندمان جذب سطحی (%)

$t_s$ : زمان رسیدن به نقطه اشباع (h)

$$BC = \frac{Q \cdot C \cdot t_{bk}}{M_{adsorbent}} \quad (3)$$

BC: نسبت جرمی کروم ورودی (به بستر تا نقطه

شکست) به جرم جاذب ( $mg/g$ )

C: غلظت اولیه کروم ۶ ظرفیتی ( $mg/m^3$ )

Q: میزان جریان هوای ورودی به ستون جذب

( $m^3/h$ )

$M_{adsorbent}$ : جرم ماده جاذب (gr)

$$AUR = \frac{M_{adsorbent}}{Q \cdot C \cdot t_{bk}} \quad (4)$$

AUR: نرخ مصرف جاذب ( $g/mg$ )

$t_{bk}$ : زمان نقطه شکست (h)

$$ST = \frac{Q \cdot t_{bk}}{M_{adsorbent}} \quad (5)$$

ST: ظرفیت ویژه (حجم هوای قابل تصفیه تا نقطه

شکست بر واحد جرم جاذب) ( $m^3/h$ )

مدل‌های ستون جذب

طراحی موفق یک ستون جذب سطحی

نیازمند پیش بینی پروفایل غلظت- زمان (منحنی

برای اندازه‌گیری غلظت میست کروم (قبل و

بعد از بستر جذب)، آلاینده خروجی از ستون جذب

به ایمپینجر هدایت شد و غلظت کروم به دام افتاده

در ایمپینجر به روش رنگ سنجی مطابق روش

استاندارد Cr-3500 کتاب روش‌های استاندارد برای

آزمایشات آب و فاضلاب تعیین گردید (Apha, 2005).

این روش بر اساس واکنش بین کروم (VI)

و دی فنیل کاربازید و تولید رنگ بنفش ارغوانی

صورت می‌گیرد. میزان جذب به وسیله دستگاه

اسپکتروفوتومتر Unico مدل ۴۸۰۲ در طول موج

۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. غلظت کروم در

ایمپینجرها، با استفاده از منحنی کالیبراسیون

محلول‌های استاندارد کروم (VI) با غلظت‌های

۱۰۰-۱۲۰۰ میکروگرم بر لیتر محاسبه گردید،

سپس غلظت اولیه و نهایی آن در جریان هوا، بر

اساس موازنه جرم و حجم هوای عبوری از ستون

جذب تعیین شد.

در این مطالعه زمان نقطه شکست، زمانی

در نظر گرفته شده است که غلظت در آن زمان

(C) به غلظت اولیه (C0) برابر ۰/۰۵ باشد

(Albadarin *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2012).

تعیین پارامترهایی مانند ظرفیت جذب در نقطه

شکست (q)، درصد جذب (%R) ظرفیت ویژه (ST)

و میزان جاذب استفاده شده (AUR)، از معادلات

ذیل استفاده گردید (Ahmad and Hameed, 2010; Moussavi *et al.*, 2013; Sugashini and Begum,

2013).

$$q = \frac{Q}{m} \int_{t=0}^t (C_0 - C_t) dt \quad (1)$$

q: ظرفیت جذب ( $mg/g$ )

قالبی است و هیچ اختلاط محوری در ستون وجود ندارد. در این مدل برای موازنه از ایزوترم لانگمویر و سینیتیک واکنش درجه دوم برگشت پذیر استفاده می‌شود. در این مدل حداکثر ظرفیت جذب یک جاذب و نرخ جذب با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود (Ahmad and Hameed, 2010):

$$\ln \left[ \left( \frac{C_0}{C_t} \right) - 1 \right] = \left( \frac{K_{Th} q_0 m}{Q} \right) - K_{Th} C_0 t \quad (7)$$

در این معادله:

$C_0$ : غلظت آلاینده ورودی به ستون جذب ( $mg/m^3$ )

$Q$ : میزان جریان هوا ( $m^3/h$ )

$C_t$ : غلظت آلاینده خروجی از ستون جذب در زمان

$t$  ( $mg/m^3$ )

$t$ : زمان نمونه برداری (h)

$K_{Th}$ : ثابت توماس ( $m^3/mg.h$ )

$m$ : مقدار جاذب (g)

$q_0$ : حداکثر ظرفیت جذب ( $mg/g$ )

مقادیر  $K_{Th}$  و  $q_0$  با رسم نمودار  $\ln[C_0/C_t - 1]$

در برابر زمان و از روی شیب و عرض از مبدا

منحنی مذکور محاسبه می‌شود.

### ≡ یافته ها

#### مشخصات جاذب

در جدول ۲ ویژگی‌های بافتی زئولیت طبیعی از جمله مساحت سطح، حجم منافذ و میانگین قطر منافذ نشان داده شده است.

در جدول ۳ با آزمایش XRF عناصر تشکیل دهنده زئولیت طبیعی نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است بیشترین ترکیب تشکیل دهنده زئولیت طبیعی  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$  می‌باشد.

شکست)، حداکثر ظرفیت جذب، زمان نقطه شکست و اشباع می‌باشد. مدل‌های مختلفی بدین منظور مورد استفاده قرار می‌گیرد که متداول‌ترین آن‌ها شامل مدل یون-نلسون، مدل توماس، مدل بوهارت-آدامز و ... می‌باشد. در این مطالعه به منظور تسهیل در پیش‌بینی عملکرد ستون جذب زئولیت طبیعی، داده‌های آزمایشی منحنی شکست با مدل جذب گاز یون-نلسون و مدل توماس مطابقت داده شد (Gueye *et al.*, 2014).

۱- مدل یون-نلسون: این مدل توسط یون و نلسون برای بررسی رفتار نقطه شکست گازهای جذب شده بر روی کربن فعال ارایه شد. این مدل بر فرضیه تناسب میزان کاهش احتمال جذب برای هر مولکول مجذوب با احتمال جذب و احتمال شکست آن استوار است. مدل یون-نلسون می‌تواند برای پیش‌بینی رفتار نقطه شکست و کارایی یک جاذب در جذب گازها طبق معادله زیر به کار رود (Chen *et al.*, 2012; Moussavi *et al.*, 2013):

$$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad (6)$$

که در این معادله:

$C_0$ : غلظت کروم ورودی به ستون جذب ( $mg/m^3$ )

$C_t$ : غلظت کروم خروجی از ستون جذب در زمان  $t$  ( $mg/m^3$ )

$K_{YN}$ : میزان ثابت یون-نلسون ( $h^{-1}$ )

$\tau$ : زمان لازم برای رسیدن به ۵۰ درصد منحنی

شکست (h)

مقادیر  $K_{YN}$  و  $\tau$  به ترتیب از شیب و عرض از مبدا منحنی رگرسیون نمودار  $\ln[C_0/C_t - C_t]$  در برابر زمان نمونه برداری ( $t$ ) به دست آمده است.

۲- مدل توماس: این مدل بر این فرض استوار است که رفتار جریان در بستر جذب به صورت جریان

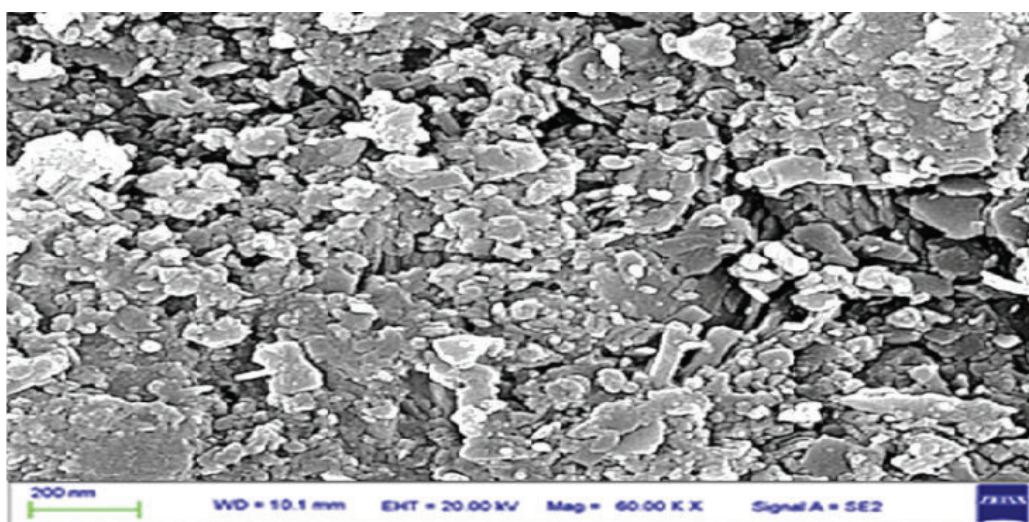


جدول ۲: ویژگی‌های بافتی زئولیت طبیعی

جاذب	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	حجم منافذ (cm <sup>3</sup> /g)	قطر متوسط منافذ (nm)
زئولیت طبیعی	۱۳/۷۵	۳/۱۵	۲۶/۶۵

جدول ۳: عناصر تشکیل دهنده زئولیت طبیعی

ترکیبات	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Sr	Zr	LOI <sup>1</sup>
(WT.%)	۶۸/۸۴۷	۱۰/۶۴۸	۱/۳۰۹	۳/۰۹۴	۰/۸۸۱	۰/۷۵۷	۱/۳۱۶	۰/۰۳	۰/۰۲۴	۰/۱۶۳	۰/۰۴۳	۰/۰۱۸	۱۲/۸۷



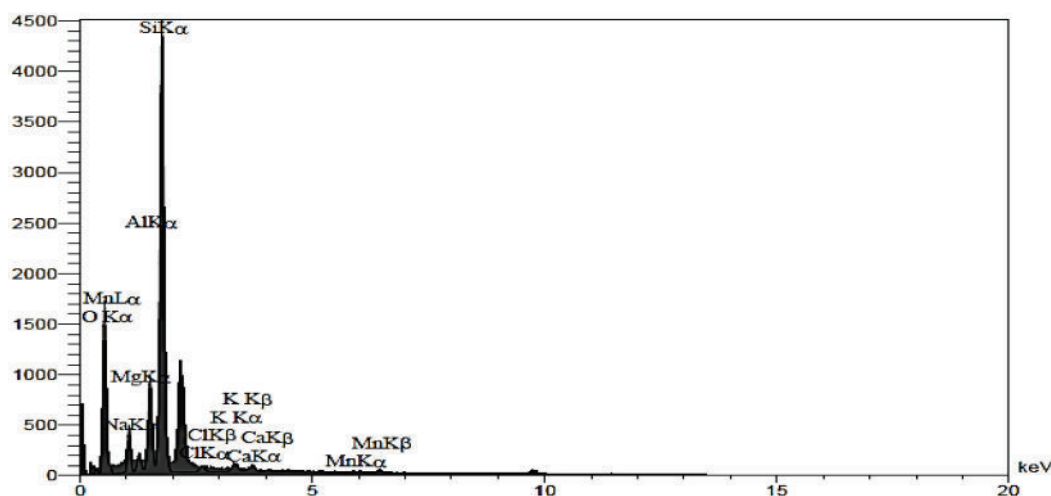
شکل ۲: مورفولوژی سطحی زئولیت طبیعی

تأثیر دبی جریان ورودی در کارایی جذب کروم (VI) به منظور تعیین دبی مناسب جریان ورودی به بستر جذب، میزان جریان‌های ۱ و ۳ لیتر بر دقیقه آزمایش گردید (عمق بستر جذب ۵ سانتی‌متر و غلظت ورودی ۱۰ میلی‌گرم بر مترمکعب است). همان‌طور که در شکل ۶ مشخص شده است، آزمایشات در میزان جریان ۱ به نقطه شکست نرسید. لذا تصمیم گرفته شد که با میزان جریان ۳ لیتر بر دقیقه آزمایشات ادامه داده شود.

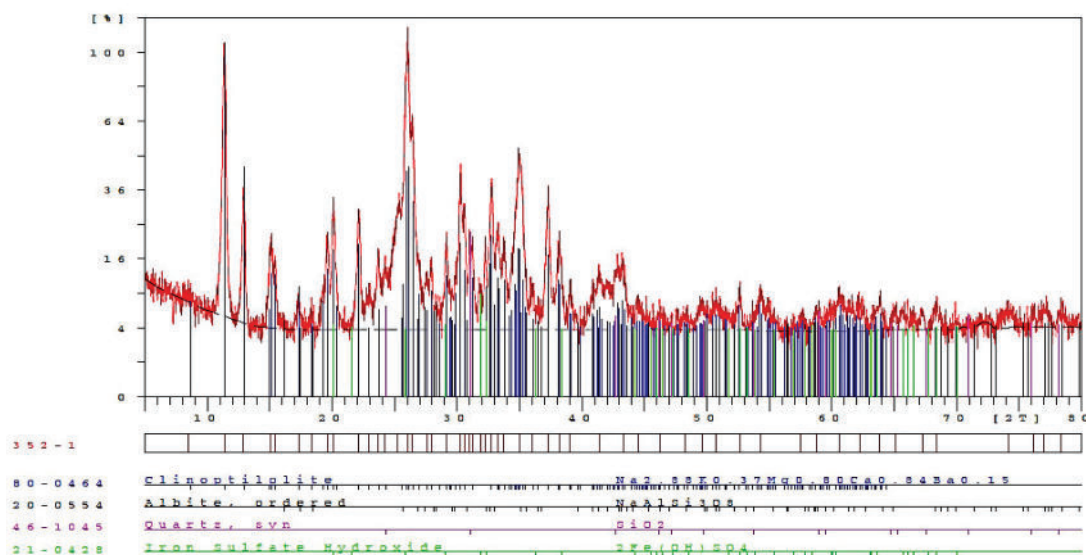
مورفولوژی سطحی زئولیت طبیعی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۲، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) در شکل ۳ و الگوی پراکنش حاصل از XRD (شکل ۴) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است، بیشترین فاز کریستالی تشکیل دهنده نمونه مورد بررسی، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت با فرمول ساختاری  $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  است.

تاثیر عمق بستر جذب در کارایی جذب کروم (VI) در کارایی جذب عمق بستر جذب، میزان کارایی آن افزایش می‌یابد.

جذب کروم (VI) در ارتفاع‌های ۲/۵، ۵ و ۱۰ سانتی‌متر جذب زئولیت و با غلظت کروم ورودی ۱۰ میلی‌گرم بر مترمکعب بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، با افزایش مدل ستون جذب مطابق جدول ۴ اطلاعات مدل یون- نلسون و توماس بر داده‌های حاصل از انجام آزمایشات با ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹۳۳ منطبق است.

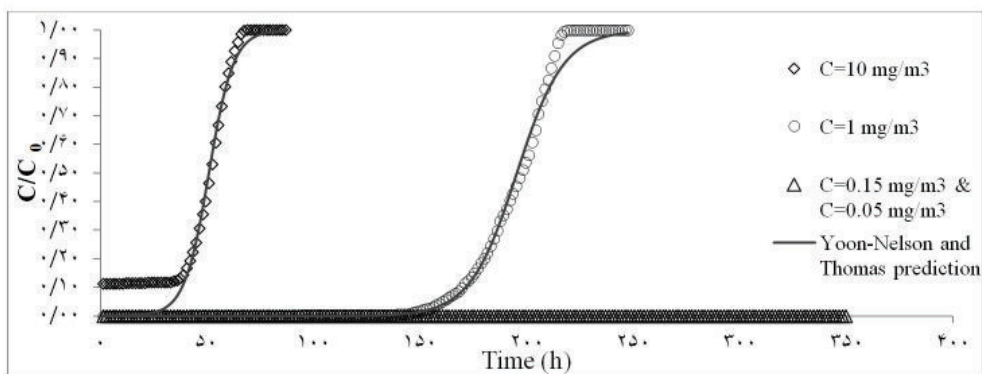


شکل ۳: EDS زئولیت طبیعی

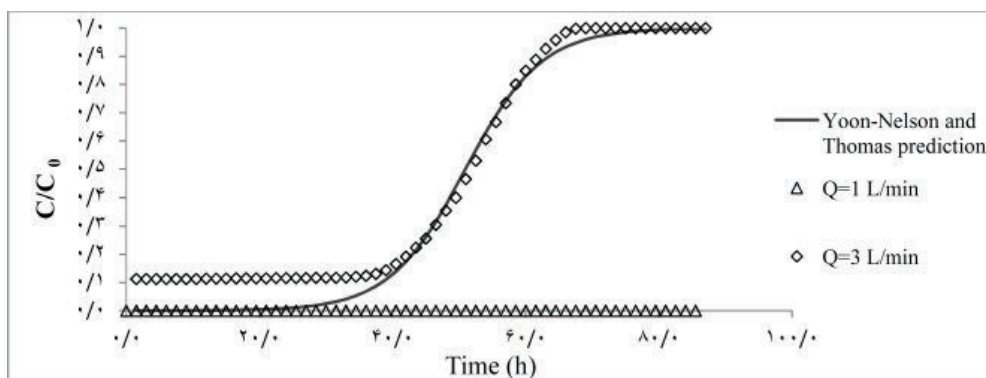


شکل ۴: پراش اشعه ایکس (XRD) زئولیت طبیعی

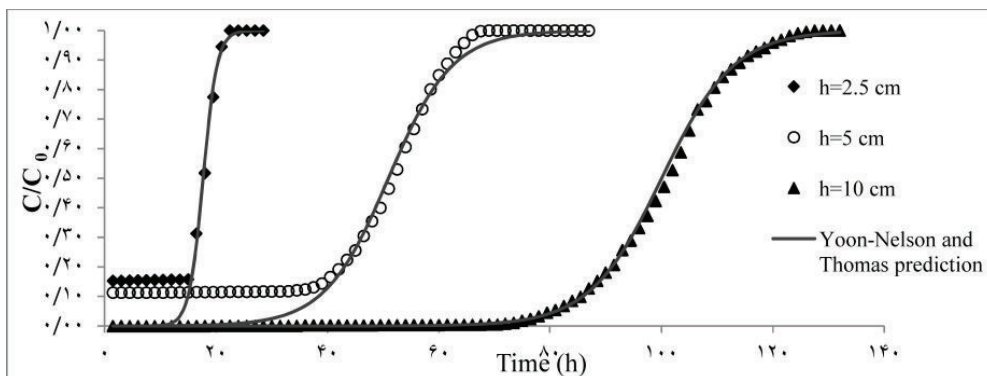




شکل ۵: تاثیر غلظت ورودی در کارایی جذب کروم (VI) در میزان جریان ۳ لیتر بر دقیقه و عمق بستر جذب ۵ سانتی متر



شکل ۶: تاثیر میزان جریان ورودی در کارایی جذب کروم (VI) در عمق بستر جذب ۵ سانتی متر و غلظت ۱۰ میلی گرم بر مترمکعب



شکل ۷: تاثیر عمق بستر جذب در کارایی جذب کروم (VI) در میزان جریان ۳ لیتر بر دقیقه و غلظت ۱۰ میلی گرم بر مترمکعب

### بحث

شده است. همان طور که در شکل مشخص است، در غلظت های ۰/۱۵ و ۰/۰۵ میلی گرم بر مترمکعب بعد از ۳۵۰ ساعت نمونه برداری منحنی به نقطه شکست نرسید اما در غلظت های ۱۰ و ۱ میلی گرم

اثر غلظت کروم شش ظرفیتی بر کارایی جذب سطحی آن، با عمق بستر ۵ سانتی متر و غلظت ۱۰ میلی گرم بر متر مکعب، در شکل ۵ نشان داده

جدول ۴: نتایج مدل جذب یون- نلسون و توماس

میزان جریان هوا (L/min)	غلظت ورودی (mg/m <sup>3</sup> )	عمق بستر جذب (cm)	زمان شکست (h)	پارامترهای مدل یون- نلسون و مدل توماس					
				K <sub>YN</sub> (h <sup>-1</sup> )	K <sub>Th</sub> (m <sup>3</sup> /mg.h)	τ(h)	q <sub>0</sub> (mg/g)	R <sub>YN</sub>	R <sub>Th</sub>
۳	۰/۰۵	۲/۵	>۳۵۰	*	*	*	*	*	*
۳	۰/۱۵	۲/۵	>۳۵۰	*	*	*	*	*	*
۱	۱۰	۲/۵	>۶۴	*	*	*	*	*	*
۱	۱۰	۵	>۶۴	*	*	*	*	*	*
۳	۱۰	۲/۵	۱۵	۰/۱۸	۰/۰۸	۱۷/۷۰	۱۲/۷۵	۰/۹۹۳۳	۰/۹۹۳۳
۳	۱۰	۵	۳۳	۰/۱۷	۰/۰۲	۵۰/۹۵	۱۸/۳۴	۰/۹۹۵۵	۰/۹۹۵۵
۳	۱۰	۱۰	۶۹	۰/۱۶	۰/۰۲	۱۰۰/۰۷	۱۸/۰۱	۰/۹۹۹۶	۰/۹۹۹۶
۳	۱	۵	۱۶۰/۵	۰/۰۹	۰/۰۹	۱۹۵/۴۳	۷/۰۴	۰/۹۹۸۲	۰/۹۹۸۲

\* در این آزمایشات در طی دوره نمونه برداری همواره غلظت کروم در جریان خروجی از ستون جذب صفر بوده و لذا تعیین پارامترهای مشخص شده امکان پذیر نیست.

جدول ۵: خلاصه عملکرد زئولیت طبیعی در جذب سطحی کروم شش ظرفیتی

میزان جریان هوا (L/min)	غلظت ورودی (mg/m <sup>3</sup> )	عمق بستر جذب (cm)	t <sub>b</sub> (h)	BC (mg/g)	AUR (g/mg)	ST (m <sup>3</sup> /g)	Efficiency (%)
۳	۱۰	۲/۵	۱۵	۱۰/۸۰	۰/۰۹۳	۱/۰۸	۶۵/۹۷
۳	۱۰	۵	۳۳	۱۱/۸۸	۰/۰۸۴	۱/۱۹	۶۶/۶۳
۳	۱۰	۱۰	۶۹	۱۲/۴۲	۰/۰۸۱	۱/۲۴	۷۷/۹۹
۳	۱	۵	۱۶۰/۵	۵/۷۸	۰/۱۷۳	۵/۷۸	۸۷/۹۹

است. در سایر مطالعات جذب سطحی نیز نتایج مشابهی مشاهده شده است (Baral *et al.*, 2009; Rao *et al.*, 2011). با افزایش غلظت کروم ورودی به بستر جذب، درصد حذف کاهش می‌یابد اما میزان خروجی از بستر و ظرفیت جذب (q) افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش گرادیان غلظت، ضریب پراکندگی و ضریب انتقال جرم، انتقال جرم سریع‌تر اتفاق می‌افتد، به طوری که در سایر تحقیقات نیز چنین شده است (Malkoc *et al.*, 2006; Tamez Uddin *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2011). میزان جریان هوا یکی از پارامترهای مهم در طراحی ستون جذب ثابت است. اثر میزان جریان هوا در کارایی جذب سطحی کروم (VI) با عمق

بر مترمکعب به ترتیب شکست منحنی در ۳۳ و ۱۶۰/۵ ساعت و اشباع آن در ۶۹ و ۲۱۹ ساعت اتفاق افتاده است. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ورودی، نیروی پیش برنده فرآیند جذب، افزایش یافته لذا سایت‌های جذب سریع‌تر اشباع شده و زمان رسیدن به نقطه شکست کاهش می‌یابد (Malkoc *et al.*, 2006; Baral *et al.*, 2009). در غلظت‌های کمتر شیب نقطه شکست کمتر است و سطح جاذب بعد از مدت طولانی تری اشباع می‌شود که این نشان دهنده ناحیه انتقال جرم (MTZ) وسیع در غلظت‌های پایین است. ولی در غلظت‌های بالاتر نقطه شکست شیب بیشتری داشته و ناحیه انتقال جرم آن کوچکتر

بستر با ارتفاع ۲/۵، ۵ و ۱۰ سانتی‌متر به ترتیب ۱۵، ۳۳ و ۶۹ ساعت و زمان رسیدن به نقطه اشباع به ترتیب ۲۲/۵، ۶۹ و ۱۲۷/۵ ساعت است. با افزایش ارتفاع بستر جذب، زمان ماند کروم در ستون و زمان رسیدن به نقطه شکست افزایش یافته و اشباع بستر دیرتر اتفاق می‌افتد، لذا نسبت C (غلظت خروجی) به C<sub>0</sub> (غلظت ورودی) کاهش می‌یابد که این منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌شود، دلیل این امر افزایش سطح ویژه جاذب و سایت‌های جذب است (Baral et al., 2009; Chen et al., 2012).

در ارتفاع کمتر، پدیده پراکندگی در انتقال جرم ایجاد شده و بعد از نقطه شکست خیزش تندی در غلظت خروجی به وجود آمده و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد (Rao et al., 2011; Bhaumik et al., 2013). با افزایش ارتفاع بستر جذب در ستون، زمان تماس آلاینده با جاذب افزایش و شیب منحنی شکست کاهش می‌یابد که این نشان دهنده ناحیه انتقال جرم وسیع در ارتفاع‌های بیشتر است (Baral et al., 2009; Ahmad and Hameed, 2010; Song et al., 2011). این نتایج نشان می‌دهد که کارایی بهینه جاذب با ارتفاع بیشتر حاصل می‌شود.

همان‌طور که در جدول ۴ مشخص شده است با افزایش غلظت ورودی، مقدار  $K_{YN}$  و  $q_0$  به علت افزایش نیروی پیش برنده انتقال جرم، افزایش می‌یابد و  $\tau$  و  $K_{Th}$  به دلیل افزایش سرعت اشباع بستر، کاهش پیدا می‌کنند از طرفی با افزایش ارتفاع بستر جذب،  $K_{YN}$  و  $K_{Th}$  کاهش و  $\tau$  و  $q_0$  به دلیل افزایش زمان تماس آلاینده با جاذب افزایش می‌یابد. این یافته‌ها با نتایج سایر محققین مطابقت دارد (Baral et al., 2009; Rao et al., 2011).

بستر ۵ سانتی‌متر و غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر متر مکعب، در شکل ۶ نشان داده شده است. طبق نتایج حاصل از این آزمایش، در میزان جریان ۳ لیتر بر دقیقه به علت افزایش سرعت جریان هوا، کاهش زمان ماند و کاهش میزان به دام افتادن یون‌های کروم (VI) توسط مولکول‌های جاذب، رسیدن به نقطه شکست (۳۳ ساعت) و اشباع (۶۹ ساعت) سریع‌تر اتفاق افتاده است، لذا شیب منحنی شکست افزایش و کارایی حذف کاهش می‌یابد. اگر زمان ماند یون‌های کروم (VI) در ستون جذب کافی نباشد، یون‌ها ستون را قبل از رسیدن به تعادل ترک می‌کنند (Bhaumik et al., 2013). در میزان جریان ۱ لیتر بر دقیقه تا ۸۰ ساعت آزمایشات ادامه داده شد ولی منحنی به نقطه شکست نرسید. در میزان جریان کمتر به دلیل زمان تماس بیشتر، آلاینده فرصت بیشتری برای باند شدن با ذرات جاذب را دارد، بنابراین کارایی جذب افزایش می‌یابد. میزان جریان هوای ورودی به شدت بر ظرفیت جذب تاثیر می‌گذارد، به‌طوری‌که با افزایش میزان جریان، میزان جذب و به دام افتادن یون‌های کروم (VI) کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه بیان کرد که زمان ماند کروم در بستر جذب کوتاه بوده و مقداری از آن قبل از رسیدن به نقطه تعادل، بستر را ترک می‌کند. نتایج مشابهی توسط محققان دیگر نیز ارائه شده است (Yan and Viraraghavan, 2001; Maji et al., 2007; Leyva-Ramos et al., 2008; Vinodhini and Das, 2010; Agrawal and Bajpai, 2011; Tirgar et al., 2011).

مقدار جاذب در ستون جذب تعیین کننده تعداد سایت‌های در دسترس و فعال جذب است. مطابق شکل ۷ زمان رسیدن به نقطه شکست در

### تشریح و قدردانی

از پژوهشکده آینده پژوهی در سلامت دانشگاه علوم پزشکی کرمان که در تامین هزینه‌های این مطالعه با نویسندگان همکاری نمودند؛ صمیمانه تشکر می‌شود.

### منابع

- Agrawal, P. And A. K. Bajpai (2011). Dynamic Column Adsorption Studies of Toxic Cr(VI) Ions onto Iron Oxide Loaded Gelatin Nanoparticles. *Journal of Dispersion Science and Technology* 32(9): 1353-1362.
- Ahmad, A. A. And B. H. Hameed (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials* 175(1-3): 298-303.
- Albadarin, A. B., C. Mangwandi, A. A. H. Al-Muhtaseb, G. M. Walker, S. J. Allen and M. N. M. Ahmad (2012). Modelling and Fixed Bed Column Adsorption of Cr(VI) onto Orthophosphoric Acid-activated Lignin. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20(3): 469-477.
- Apha, A. (2005). WPCF (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. Public Health Association, Washington, DC.
- Baral, S. S., N. Das, T. S. Ramulu, S. K. Sahoo, S. N. Das and G. R. Chaudhury (2009). Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3): 1427-1435.
- Bhaumik, M., K. Setshedi, A. Maity and M. S.

(Chen *et al.*, 2012; Bhaumik *et al.*, 2013). مطابق این جدول، اطلاعات مدل‌های یون-نلسون و توماس با داده‌های حاصل از انجام آزمایشات زئولیت با ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹۳۳ مطابقت دارد. در جدول ۵ نشان داده شده است که با افزایش غلظت کروم در جریان ورودی به بستر جذب، راندمان جذب، میزان جرم جاذب مصرفی و ظرفیت ویژه جاذب کاهش می‌یابد ولی با افزایش عمق بستر جذب، راندمان جذب، ظرفیت ویژه و نسبت جرمی کروم به زئولیت افزایش پیدا می‌کند. لازم به ذکر است که در مسایل جذب، یکی از پارامترهای اصلی در مقایسه کارایی جاذب، ظرفیت جذب (q) است و با این پارامتر می‌توان قضاوت بهتری داشت. همان‌طور که در جدول ۴ نشان داده شد، با افزایش عمق بستر جذب (به دلیل افزایش زمان ماند و مکان‌های جذب) و غلظت کروم در جریان ورودی (به دلیل غلبه نیروی پیش برنده فرآیند جذب بر مقاومت در برابر انتقال جرم)، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد.

### نتیجه گیری

با توجه به کاربرد فراوان کروم در صنایع، تولید محصولات وابسته به آن و همچنین الزامات قانونی مرتبط با ایمنی و بهداشت محیط کار، کنترل انتشارات آن در محیط‌های شغلی امری ضروری است. یکی از راه‌های کنترل انتشارات این آلاینده استفاده از فرآیند جذب سطحی است. نتایج این مطالعه نشان داد که راندمان زئولیت طبیعی در جذب سطحی کروم (VI) از جریان هوا، در میزان جریان ۳ لیتر بر دقیقه، عمق بستر ۵ سانتی‌متر و غلظت ۲۰ و ۲۰۰ برابر TLV به ترتیب ۸۷/۹۹ و ۶۶/۶۳ درصد است.

- carbons from African biomass residues for the removal of chromium(VI) from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1): 273–281.
- Kazemian, h. (2004). *Introduction to Zeolites: The Magic Minerals*. Tehran, iran, Behesht Publication.
- Kuo, Y. W. And C. S. Wang (2002). Effect of rise distance on droplets generated from bubble bursting on the surface of chromic acid solutions. *AIHA* 63: 5-10.
- Leyva-Ramos, R., A. Jacobo-Azuara, P. E. Diaz-Flores, R. M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron and M. S. Berber-Mendoza (2008). Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 330(1): 35-41.
- Maji, S. K., A. Pal, T. Pal and A. Adak (2007). Modeling and fixed bed column adsorption of As(III) on laterite soil. *Separation and Purification Technology* 56(3): 284-290.
- Malkoc, E., Y. Nuhoglu and M. Dundar (2006). Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 138(1): 142-151.
- Moussavi, G., R. Rashidi and A. Khavanin (2013). The efficacy of GAC/mgo composite for destructive adsorption of benzene from waste air stream. *Chemical Engineering Journal* 228(0): 741-747.
- NIOSH (2002). Comments of the National Onyango (2013). Chromium(VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. *Separation and Purification Technology* 110(0): 11-19.
- Bowman, R. S. (2003). Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials* 61(1–3): 43-56.
- Casarett and Doull's (2008). *Toxicology*. United States, mcgraw-Hill Companies.
- Chen, N., Z. Zhang, C. Feng, M. Li, R. Chen and N. Sugiura (2011). Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud. *Desalination* 268(1–3): 76-82.
- Chen, S., Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu and K. Fu (2012). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology* 113(0): 114-120.
- DHHS (2013). *Criteria for a Recommended Standard. Occupational Exposure to Hexavalent Chromium*, Centers for Disease Control and Prevention (CDC) & National Institute for Occupational Safety and Health.
- Goldoni, M., A. Caglieri, D. Poli, M. V. Vettori, M. Corradi, P. Apostoli and A. Mutti (2006). Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and environmental air among chrome plating workers. *Analytica Chimica Acta* 562(2): 229-235.
- Gueye, M., Y. Richardson, F. T. Kafack and J. Blin (2014). High efficiency activated

- column study. *Journal of Environmental Management* 90(11): 3443-3450.
- Tayeb, S. A. And J. L. French (2008). Air permitting for hard chromium electroplating facilities based on maximum achievable control technology (MACT) standard. *Metal Finishing* 106(11): 33-39.
- Tirgar, A., F. Golbabaei, J. Hamed and K. Nourijelyani (2011). Removal of airborne hexavalent chromium using alginate as a biosorbent. *Environ. Sci.* 8(2): 237-244.
- Tirgar, A., F. Golbabaei, K. Nourijelyani, S. J. Shahtaheri, M. R. Ganjali and J. Hamed (2007). Evaluation of parameters influencing hexavalent chromium mist sampling: a full factorial design. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Note* Vol 26(4).
- Vinodhini, V. And N. Das (2010). Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. *Desalination* 264(1-2): 9-14.
- Wilson, A. (1997). Air pollution control of hexavalent chromium emissions. *Metal Finishing* 95(5): 10-13.
- Winder, C. And N. Stacey (2005). *Occupational Toxicology*. New York, CRC PRESS.
- Yan, G. And T. Viraraghavan (2001). Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. Rouxii* biomass. *Bioresource Technology* 78(3): 243-249.
- Institute for Occupational Safety and Health on the Occupational Safety and Health Administration Request for Information Occupational Exposure to Hexavalent Chromium (crvi). C. P. D. N. H-0054a.
- OSH (1996). Guidelines for the Safe use of chemicals in Electroplating and related industries. Labour, Occupational Safety and Health Service of the Department of Labour.
- Rao, K. S., S. Anand and P. Venkateswarlu (2011). Modeling the kinetics of Cd(II) adsorption on *Syzygium cumini* L leaf powder in a fixed bed mini column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17(2): 174-181.
- Song, J., W. Zou, Y. Bian, F. Su and R. Han (2011). Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination* 265(1-3): 119-125.
- Sugashini, S. And K. M. M. S. Begum (2013). Performance of ozone treated rice husk carbon (OTRHC) for continuous adsorption of Cr (VI) ions from synthetic effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(1-2): 79-85.
- Tamez Uddin, M., M. Rukanuzzaman, M. Maksudur Rahman Khan and M. Akhtarul Islam (2009). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed



## Fixed bed adsorption of hexavalent chromium onto natural zeolite from air stream

*F. Golbabaei<sup>1</sup>; E. Rahmanzadeh<sup>2</sup>; G. R. Moussavi<sup>3</sup>; A. Faghihi zarandi<sup>4\*</sup>; M. R. Baneshi<sup>5</sup>*

<sup>1</sup> Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran

<sup>2</sup> Associated professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of medical sciences, Tarbiat Modares University, Tehran

<sup>3</sup> MSc., Regional Knowledge Hub, and WHO Collaborating Centre for HIV Surveillance, Institute for Future Studies in Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman

<sup>4</sup> Assistant professor, Research Center for Health Services Management, Institute for futures studies in health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman

<sup>5</sup> Associated professor, Research Center for modeling in health, Institute for Futures Studies in Health, Kerman University of medical sciences, Kerman

### Abstract

**Introduction:** Chromium (VI) is a known human carcinogenic agent which is used in numerous industrial processes such as electroplating, welding, textile, cement and steel fabrication. The aim of this study was to determine the effectiveness of natural zeolite on the fixed bed adsorption of Cr (VI) from air stream..

**Material and Method:** In this experimental study, chromium mists were generated by a nebulizer (3A model, Italy). Performance of natural zeolite in the Cr (VI) adsorption and its influencing factors such as air flow rate (1 and 3 L/min), the initial Cr concentration (0.05, 0.15, 1 and 10 mg/m<sup>3</sup>) and the bed depth (2.5, 5 and 10 cm) were investigated.

**Result:** Zeolite adsorption capacity elevated by the increasing of bed depth but decreased with increasing of flow rate and inlet concentration. In order to facilitate the prediction of natural zeolite column performance Yoon-Nelson and Thomas models were used. The results showed that these models have a good agreement with our experimental data.

**Conclusion:** Due to the extensive use of chromium in various industries and regulatory requirements related to workplace health and safety, Cr emission control in the occupational environment is essential. The adsorption process is one of the controlling measures of chromium emissions. The results indicated that natural zeolite has a high efficiency in Cr (VI) adsorption.

**Keywords:** *Adsorption, Air born chromium, Zeolite, nebulizer, Yoon-nelson model, Thomas model*

\* Corresponding Author Email: [alifaghihi60@yahoo.com](mailto:alifaghihi60@yahoo.com)