Amirkabir Journal of Mechanical Engineering

Amirkabir J. Mech. Eng., 53(11) (2022) 1353-1356
DOI: 10.22060/mej.2021.19314.7000

Removal of Lead Heavy Metal from Wastewater by Crystallization Process and Investigation of the Effective Parameters

P. Khalati, M. Tahmasebpoor * , S. J. Peighambardoust*

Department of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

ABSTRACT: The increase in population and industrialization of societies have caused the production of large amounts of inorganic, organic, and biological pollutants. Lead is one of the heavy metals having high and long-term toxicity even at low concentrations which limits the reusability and recyclability of industrial wastewaters so it must be removed. In this study, the removal and recovery of Pb from synthetic wastewater by a new form of precipitation method named crystallization process in a batch system was investigated. This process has gained increasing attention in recent years because of accessibility, low cost, high efficiency, and no need to recover the used materials. The efficacy of removal was dependent on the factors such as pH, initial lead concentration, carbonate: lead molar ratio, and amount of seed crystals. The results of the experiments performed in this study showed that when the pH=8, the initial concentration of lead is 100 mg /L, the molar ratio of carbonate to lead is 3:1 and the amount of seed particles is 0.25 g dissolved in 100 ml, the lead removal efficiency is obtained as 99 %. The present study demonstrates that Pb can be successfully removed and recovered as PbCO3 crystals in a batch reactor.

Review History:

Received: Nov. 27, 2020
Revised: Feb. 06, 2021
Accepted: May, 13, 2021
Available Online: May, 27, 2021

Keywords:

Water treatment
Heavy metals
Pb removal
Crystallization process
Parametric study

1- Introduction

Lead (Pb) is a heavy metal widely spread throughout the environment. Wastewaters containing lead are discharged by many anthropogenic activities, such as driving, the metallurgical industry, electroplating, and metal finishing [1]. This contaminant can affect almost every organ in the body, accumulating over time [2]. A wide range of treatment processes for the removal and recovery of heavy metals from wastewaters have been developed over the years. Conventional methods, such as precipitation, electrolysis, ion exchange, and adsorption have been used in the past decades [3]. Among them, precipitation is the most commonly used process. However, the cost for the subsequent treatment of the precipitates or sludge is normally high [4]. Thus, new concepts for minimizing the discrete precipitates in the solution have to be developed and applied in the operation. This new method is crystallization. Production of relatively large crystals may be realized by means of seeded crystallization, where the seed not only induces and promotes crystallization but also acts as a carried of the precipitate to be recovered [5]. This procedure can be done in a batch or continuous system. There are a number of situations where batch operation is chosen instead of the continuous system; mainly because of the advantages such as being in access, low cost, high efficiency, and no need to recover the used materials. Important factors on the lead removal by the crystallization process are pH, lead concentration, carbonate to lead molar ratio, and amount of seed [5]. This study explored the applicability of the crystallization process in a batch reactor on the removal and recovery of lead from synthetic wastewater using carbonate precipitation agent and sands as seed crystals.

2- Methodology

The synthetic lead wastewater was prepared by dissolving lead nitrate (Pb(NO3)2, Merck, Germany) as a stock solution with a specific concentration (500 mg/L). Sodium carbonate (Na2CO3, Merck, Germany) used as the precipitant (0.008M) was also dissolved in another stock solution whose pH was conditioned by sodium hydroxide (NaOH, Merck, Germany) and nitric acid (HNO3, 70%, Merck, Germany). Synthetic wastewater and precipitant solutions for the experimental runs were also prepared using deionized water. The pH levels were supplied by a pH meter (pH /mV/Temperature Bench Meter, Romania). All the experiments were carried out in the batch beaker at a laboratory temperature of 20-25 oC. 100 mL of lead solution with a specific concentration containing a specific amount of sand were dosed into the beaker. While the mentioned mixture was being agitated by a mechanical stirrer at 250-300 rpm, 0.008 M Na2CO3 solution with different carbonate

*Corresponding author's email: tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir

Copyrights for this article are retained by the author(s) with publishing rights granted to Amirkabir University Press. The content of this article is subject to the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY-NC 4.0) License. For more information, please visit https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode.

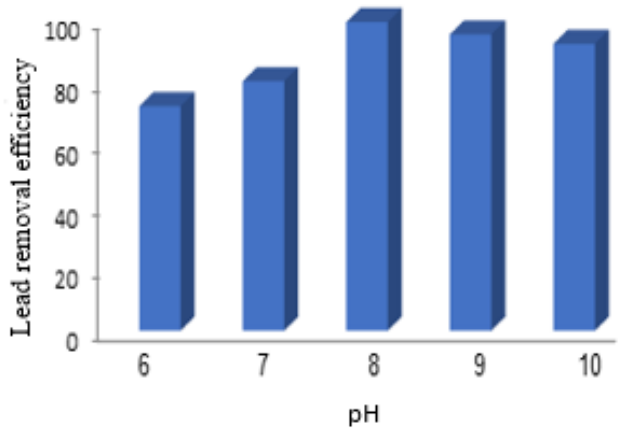


Fig. 1. Effect of pH on lead removal efficiency at [Pb^{2+}]= 100 mg/L, [CO32-]: [Pb^{2+}]=3:1 and 0.25 g sand

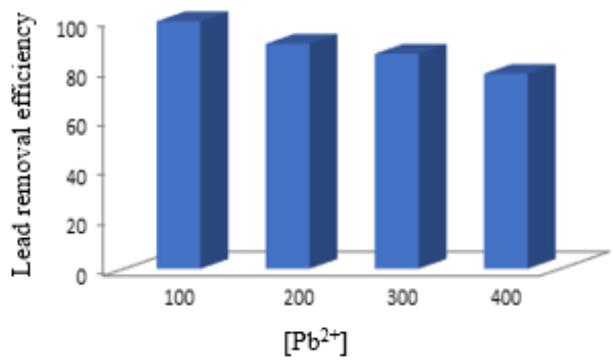


Fig. 2. Effect of pH on lead removal efficiency at [Pb^{2+}]= 100 mg/L, [CO32-]: [Pb^{2+}]=3:1 and 0.25 g sand

to lead molar ratio was added to the beaker. Each experiment lasted for 6 h, after which the solution was discarded from the filter (Ø 125mm) and tested for determination of Pb using an Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The removal efficiency of the reactor (η) is expressed by Eq. (1).

$$\eta = \frac{Cpb,0 - Cpb,t}{Cpb,0} \times 100 \qquad (1)$$

Where CPb,0 is initial lead concentration and CPb,t is the lead concentration that was determined by AAS.

3- Results and Discussion

3- 1- Effect of pH

The setup was operated at varying pHs from 6 to 10 to observe its effect on the Pb removal efficiency from the synthetic wastewater and also to determine the optimum pH of the operation. As displayed in Fig. 1, the highest lead removal efficiency at pH 8 was obtained > 99%, while initial Pb2+ concentration of 100 mg/L, the molar ratio of carbonate to lead 3:1 and 0.25 g sands. On the other hand, theoretical calculations performed by Patterson et al. [6] showed that the minimum lead concentration in lead-carbonate precipitation reaches the lowest value at pH ranging from 7.5 to 9.0. Our findings here coincided with these values. It can be concluded that the pH value should be controlled around 8.

3- 2- Effect of initial Pb2+ concentration

The setup was operated at varying initial Pb2+ concentration (100 mg/L to 400 mg/L) to observe its effect on the Pb removal efficiency while the other parameters were fixed (pH 8, molar ratio of carbonate to lead :3 to 1, and sand amount 0.25 g). As seen in Fig. 2, the highest lead removal efficiency occurred at 100 mg/L. Decreased with increasing the initial lead concentration.

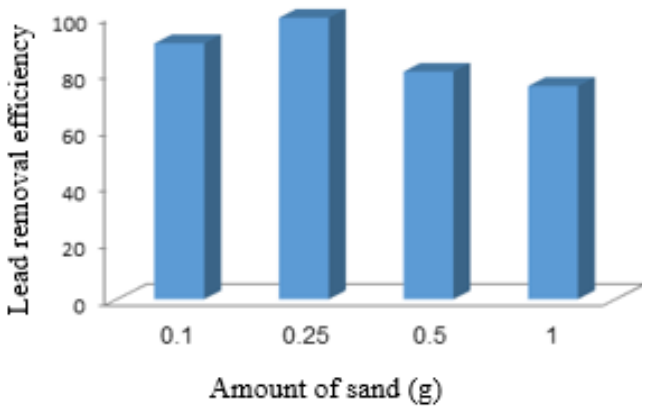


Fig. 3. Effect of sand amount on lead removal efficiency at pH=8, [Pb^{2+}] = 100 mg/L and [CO32-]: [Pb^{2+}]=3:1

3- 3- Effect of sand amount

To illustrate the effect of the sand amount on the lead removal efficiency, the batch reactor was operated at four different amounts of sand: 0.1 g, 0.25 g, 0.5 g, and 1 g. As seen in Fig. 3, by increasing the amount of sands from 0.1g to 0.25g, the effiency of lead removal also increased. This can be explained by larger surface areas available for crystallization of the lead precipitates provided by larger amounts of sands in the reactor. However, further increase in the amount of seed particles leads to a gradual decrease in the percentage of lead removal. This is mightily attributed to the lower growth of crystals in the presence of excessive substrates for the deposition of lead and carbonate ions., This leads to the creation of heterogeneous crystals with very small sizes which pass through the filter and are not considered in the calculation of lead removal efficiency.

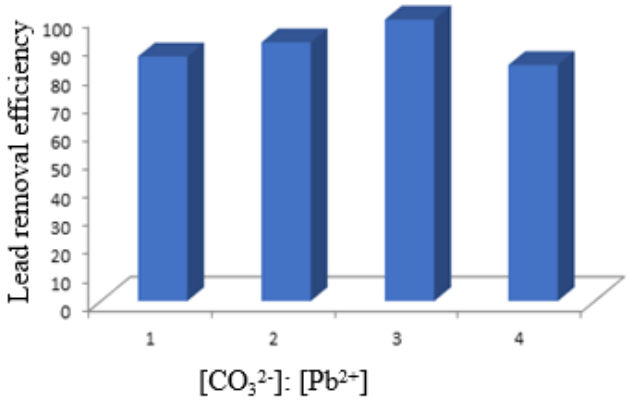


Fig. 4. Effect of [CO32-]: [Pb^{2+}] on lead removal efficiency at pH=8, [Pb^{2+}] = 100 mg/L and 0.25g sand

3- 4- Effect of [CO32-]:[Pb2+] molar ratio

The setup was operated at varying carbonate: lead molar ratios (1:1, 2:1, 3:1, and 4:1) to observe the effect on the Pb removal efficiency. The highest lead removal efficiency of >99% was reached at a carbonate: lead molar ratio of 3:1. By reducing the molar ratio of carbonate to lead from the optimal ratio (3 to 1), the percentage of lead removal also decreased, so that when this ratio is 1 to 1, lead carbonate is less likely to precipitate; due to the low volume of carbonate and low ion collision, and heterogeneous crystals are formed, resulting in a significant removal percentage. On the other hand, by increasing the molar ratio of carbonate: lead to 4:1, the percentage of lead removal decreased. It seems that due to the high presence of carbonate ions in the solution, they react with lead ions before the deposition on the sand particles. Therefore, a large part of lead ions is converted into homogeneous crystals which pass through the filter and are not considered in the calculation of lead removal efficiency.

4- Conclusion

Lead can be removed and recovered successfully as lead carbonate crystals using the seeded batch reactor. Based upon the results of this study, when the pH is in the range between 8 to 9, the initial concentration of lead is 100 mg/L, the molar ratio of carbonate to lead is 3:1 and the amount of seed particles is 0.25 g dissolved in 100 ml, the lead removal efficiency is obtained as 99%.

References

[1] D. Hou, J. He, C. Lü, L. Ren, Q. Fan, J. Wang, Z. Xie, Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China, Ecotoxicology and environmental safety, 93 (2013) 135-144.

[2] R.K. Gautam, S.K. Sharma, S. Mahiya, M.C. Chattopadhyaya, Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and technologies for remediation, (2014).

[3] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, Journal of environmental management, 92(3) (2011) 407-418.

[4] J.-F. Blais, Z. Djedidi, R.B. Cheikh, R.D. Tyagi, G. Mercier, Metals precipitation from effluents, Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 12(3) (2008) 135-149.

[5] M. Giulietti, M. Seckler, S. Derenzo, M. Ré, E. Cekinski, Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 18(4) (2001) 423-440.

[6] J.W. Patterson, H.E. Allen, J.J. Scala, Carbonate precipitation for heavy metals pollutants, Journal (Water Pollution Control Federation), (1977) 2397-2410.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

P. Khalati, M. Tahmasebpoor , S. J. Peighambardoust, Removal of Lead Heavy Metal from Wastewater by Crystallization Process and Investigation of the Effective Parameters , Amirkabir J. Mech. Eng., 53(11) (2022) 1353-1356.

DOI: 10.22060/mej.2021.19314.7000

This page intentionally left blank

نشریه مهندسی مکانیک امیرکبیر

نشریه مهندسی مکانیک امیرکبیر، دوره ۵۳، شماره ۱۱، سال ۱۴۰۰، صفحات ۵۳۴۹ تا ۵۳۶۶
DOI: 10.22060/mej.2021.19314.7000

حذف فلز سنگین سرب از آب‌های آلوده به آن توسط فرآیند کریستالی‌شدن و بررسی پارامترهای مؤثر بر راندمان فرایند

پروانه خلعتی، مریم طهماسب‌پور*، سید جمال‌الدین پیغمبردوست

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

خلاصه: افزایش روز افزون جمعیت و صنعتی شدن جوامع، باعث تولید مقادیر زیادی آلاینده معدنی، آلی و زیستی شده است. سرب یکی از فلزات سنگین است که دارای مسمومیت بالا و دراز مدت، حتی در غلظت‌های کم است. روش‌های مختلفی ازجمله ته‌نشینی، جذب سطحی و فرآیندهای غشایی وجود دارند که هر یک دارای مزایا و معایبی هستند. نوع جدیدی از فرآیند ته‌نشینی با نام کریستالی‌شدن به دلیل سادگی انجام فرآیند، ارزان بودن مواد شیمیایی و همچنین پربازده بودن مورد توجه قرار گرفته است. در این روش، محلول حاوی سرب به کمک عامل ته‌نشینی مانند محلول حاوی کربنات و در حضور ذرات دانه‌ای مانند ذرات شن و ماسه، به کریستال کربنات سرب تبدیل شده و بدین ترتیب فلز سرب از آب حذف می‌گردد. از جمله عوامل تاثیرگذار بر راندمان حذف در این روش می‌توان به pH، غلظت اولیه سرب، نسبت مولی کربنات به سرب و مقدار ذرات شن و ماسه اشاره نمود. نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد، زمانی که pH=۸، غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱ و مقدار ذرات شن و ماسه ۰/۲۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول باشد، میزان حذف سرب برابر با ۹۹ ٪ حاصل می‌شود.

تاریخچه داوری:
دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۰۷
بازنگری: ۱۳۹۹/۱۱/۱۸
پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۲۳
ارائه آنلاین: ۱۴۰۰/۰۳/۰۷

کلمات کلیدی:
تصفیه آب
فلزات سنگین
سرب
فرایند کریستالی‌شدن
بررسی پارامتری

۱- مقدمه

افزایش جمعیت جهان و صنعتی شدن سریع آن باعث افزایش مقادیر زیادی فاضلاب و از طرف دیگر کاهش سریع منابع آب شیرین شده است. از همین رو نیاز روزافزون بشر به آب شیرین، بازیافت فاضلاب‌های شهری و صنعتی را به موضوع بسیار مهمی در جوامع بین‌المللی تبدیل کرده است[۱]. فلزات سنگین به طور کلی مقاوم‌اند و نمی‌توانند به راحتی در محیط زیست تجزیه شوند و حتی در غلظت‌های پایین سمیت‌های طولانی مدت ایجاد می‌نمایند. از سرب به عنوان یک ماده‌ی خام صنعتی در صنعت‌های مختلف از جمله باتری‌سازی، کبریت‌سازی، لعاب سرامیک، فرآیندهای چاپ، رنگدانه‌ها، سوخت‌ها، عکاسی و ساختن مواد منفجره استفاده می‌گردد[۲]. سرب یکی از فلزات سنگین است که دارای مسمومیت بالا و دراز مدت، حتی درغلظت‌های بسیار کم است. این فلز سنگین، یک عامل تهدیدکننده و خطرناک برای اکوسیستم و همچنین موجودات زنده محسوب می‌شود، زیرا با تجمع در اسکلت انسان و جایگزین شدن به جای کلسیم باعث آسیب رساندن به سیستم عصبی بدن و همچنین اختلال در سیستم کلیوی و کاهش باروری و در غلظت‌های بالا حتی باعث مرگ می‌شود[۳]. در همین راستا، سازمان بهداشت جهانی[1] مقدار استاندارد سرب در آب‌های آشامیدنی را ۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر اعلام کرده است که در واقع بر اهمیت حذف و بازیابی فلز سرب تاکید می‌نماید[۴ و ۵].

از میان روش‌های مختلف حذف فلزات سنگین می‌توان به روش رسوب‌دهی شیمیایی[2]، تبادل یونی[3]، فرایندهای غشایی[4]، انعقاد و لخته‌سازی[5]، روش الکتروشیمیایی[6] و جذب سطحی[7] اشاره کرد. اکثر این فرآیندها با توجه به هزینه‌ی بالای تجهیزات و مواد شیمیایی مورد نیاز و همچنین مساله بازیابی و استخراج[8] با مشکلاتی همراه هستند [۶]. از بین

1 World Health Organization (WHO)
2 Chemical precipitation
3 Ion exchange
4 Membrane
5 Coagulation
6 Electrochemical
7 Adsorption
8 Leaching

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: moaven@um.ac.ir

حقوق مؤلفین به نویسندگان و حقوق ناشر به انتشارات دانشگاه امیرکبیر داده شده است. این مقاله تحت لیسانس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لیسانس، از آدرس https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode دیدن فرمائید.

روش‌های ذکر شده روش رسوب‌دهی به دلیل سادگی فرآیند، برای حذف فلزات سنگین به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است [۷]. یکی از مشکلات اساسی روش رسوب‌دهی، ایجاد لجن‌های حاصل از رسوب‌دهی مواد جامد و مشکل لجن‌زدایی از انتهای فرآیند است. به همین علت، امروزه از دید مهندسی روش رسوب‌دهی، روشی کارآمد برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی محسوب نمی‌شود[۸ و ۹]. روش کریستالی‌شدن، یک روش نوین رسوب‌دهی محسوب می‌شود که در آن، از ذرات دانه‌ای مانند ذرات شن و ماسه به عنوان یک بستر مناسب برای رسوب‌دهی مواد و تشکیل کریستال‌هایی با شکل منظم و اندازه مناسب استفاده می‌شود. تفاوت روش کریستالی‌شدن و روش رسوب‌دهی در فرآیند شکل‌گیری و محصول نهایی شکل گرفته است. روش کریستالی‌شدن یک فرآیند آهسته محسوب می‌شود، به طوری که یک شبکه کریستالی به طور انتخابی و به آرامی از یون‌های موجود در محلول تشکیل می‌شود که منجر به تشکیل یک ترکیب کریستالی خالص و منظم می‌گردد، اما در فرآیند رسوب‌دهی، با تشکیل سریع ماده‌ی جامد از محلول فوق‌اشباع و ایجاد ماده‌ی جامد نامنظم همراه است [۱۰ و ۱۱]. در روش کریستالی‌شدن، حضور ذرات دانه‌ای به عنوان بستر مناسب برای رسوب‌دهی، هم باعث ایجاد کریستال‌های منظم شده و هم باعث ایجاد کریستال‌هایی با اندازه مناسب می‌شوند، که برای جداسازی از محلول نیز کار را آسان‌تر کرده، به طوری که به راحتی از محلول جدا شده و باعث حذف فلزات سنگین از آب می‌شوند[۱۱].

از فرآیند کریستالی‌شدن برای حذف طیف وسیعی از مواد مختلف از جمله سرب [۱۲]، آرسنیک [۱۳]، آهن [۱۴] و مس [۱۵] و یون‌های مختلفی از جمله فسفات [۱۶ و ۲۳]، سولفات [۱۷] و فلوراید [۱۸] استفاده می‌شود. در این روش، محلول آبی حاوی سرب به کمک محلول عامل ته‌نشینی کربنات سدیم بر روی ذرات دانه‌ای مانند شن و ماسه که بستر مناسبی برای رسوب‌دهی ذرات و تشکیل کریستال‌های هسته‌دار با اندازه مناسب ایجاد می‌کنند، ته‌نشین شده و با تشکیل کریستال‌های کربنات سرب باعث حذف سرب از آب‌های صنعتی می‌گردد که به این روش، فرآیند کریستالی‌شدن ناهمگن نیز گفته می‌شود [۱۹]. نوع دیگری از فرآیند کریستالی‌شدن وجود دارد که بدون حضور ذرات دانه‌ای عمل کریستالی‌شدن اتفاق می‌افتد که به آن تبلور همگن گفته می‌شود [۲۰ و ۲۱]. کریستال‌های تشکیل شده کربنات سرب نیز در آب نامحلول بوده و به راحتی می‌توان کریستال‌ها را به کمک فیلتر از محلول جدا کرد. از عوامل مؤثر در حذف فلزات سنگین توسط روش کریستالی‌شدن می‌توان به pH محیط، غلظت اولیه فلز سنگین، نسبت مولی عامل ته‌نشینی به فلز سنگین و مقدار گرم ذرات دانه‌ای اشاره کرد[۲۲]. pH از مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار بر فرآیند کریستالی‌شدن است. به طوری که وقتی pH محیط در شرایط قلیایی قرار می‌گیرد، به دلیل حضور یون‌های منفی هیدروکسید، سطح ذرات شن و ماسه با بار منفی پوشانده می‌شود. درنتیجه بستر مناسبی برای رسوب‌دهی بارهای مثبت فلز سنگین را مهیا می‌کند [۲۳]. با افزودن یون‌های منفی کربنات به عنوان عامل ته‌نشینی یون‌های مثبت سرب، یون‌های منفی کربنات را بر اثر نیروی الکترواستاتیکی به سمت خود کشیده و کریستال‌های کربنات سرب بر روی ذرات شن و ماسه تشکیل می‌شوند و به این صورت یون‌های سرب از محلول جدا شده و وارد فاز جامد می‌شوند. برای انجام فرآیند کریستالی‌شدن، در داخل محلول باید شرایطی برای رسوب‌دهی و ایجاد کریستال فراهم گردد. بطور کلی فرآیند کریستالی‌شدن شامل سه مرحله فوق‌اشباع[1]، هسته‌زایی[2] و رشد کریستال[3] می‌باشد [۲۵ و ۲۴]. پارامتر فوق اشباع که به عنوان نیروی محرکه برای تشکیل کریستال‌ها محسوب می‌شود، به صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود. طبق این رابطه، پارامتر فوق اشباع به pH محیط، میزان غلظت یون‌های تشکیل‌دهنده و ثابت حلالیت محصول بستگی دارد. در خصوص فلز سنگین سرب، اگر pH محلول درمحدوده قلیایی باشد، pH ذرات دانه‌ای دارای بار منفی یون هیدروکسید بر روی سطح خود می‌باشند که ذرات مثبت سرب را به سمت خود جذب می‌کنند، سپس به آرامی یون منفی کربنات بر روی سطح ته‌نشین شده و کلوخه‌ای از کربنات سرب را تشکیل می‌دهند که به آن رسوب‌دهی سطحی[4] نیز گفته می‌شود. در واقع ذرات دانه‌ای، سطح مورد نظر برای رسوب‌دهی یون‌های سرب و کربنات را فراهم می‌کنند [۱۹]. رابطه‌ی پارامتر فوق‌اشباع به صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود:

$$mM^{n+} + nA^{m-} = M_m A_n(s)$$
$$S = \left(\frac{\left[M^{n+}\right]^m \left[A^{m-}\right]^n}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{m+n}} \qquad (۱)$$

که M^{n+} و A^{m-} به ترتیب غلظت یون فلزی آزاد و غلظت عامل ته‌نشینی است و K_{sp} حلالیت محصول حاصل را نشان می‌دهد. اگر مقدار پارامتر

1 Super saturation
2 Nucleation
3 Crystal growth
4 Surface precipitation

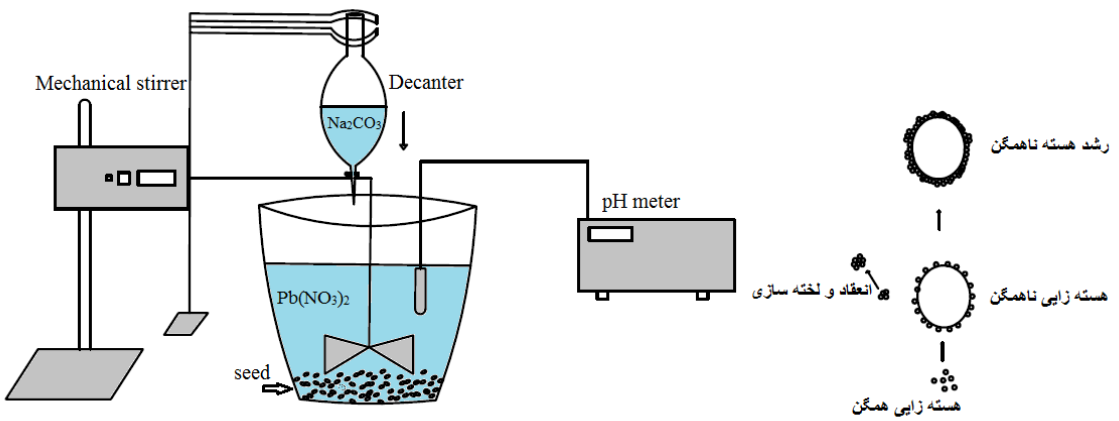
فوق‌اشباع خیلی کم باشد، هسته‌زایی و رشد کریستال صورت نمی‌گیرد. در حالت بالا بودن سنتیک واکنش فرآیند حذف، تشکیل کریستال در صورتی انجام می‌گیرد که پارامتر فوق‌اشباع بالا باشد. اما اگر درجه فوق‌اشباع خیلی زیاد باشد، در این صورت هسته‌زایی کنترل نشده‌ای با تشکیل کریستال‌های بسیار ریز، رخ می‌دهد که در این صورت فرآیند فیلتراسیون به خوبی صورت نگرفته و درصد حذف پایینی حاصل می‌شود [۲۶]. زمان بین فوق‌اشباع و تشکیل اولین هسته، به عنوان زمان القاء[1] تعریف شده است که به میزان قابل توجهی به سطح فوق‌اشباع، دما و ناخالصی‌های موجود در محلول بستگی دارد [۲۷]. روش کریستالی‌شدن می‌تواند در دو حالت پیوسته و ناپیوسته صورت گیرد. در راکتور بستر سیال به دلیل وجود سطح ویژه بالا (۱۰۰۰۰–۳۰۰۰ متر مربع به ازای متر مکعب) و ایجاد شرایط مناسب برای تماس مواد، تشکیل کریستال و درنتیجه جدا شدن فاز جامد از محلول سریع‌تر انجام می‌گیرد [۲۸]. در عین حال، هزینه ساخت راکتور بستر سیال و تجهیزات جانبی مورد استفاده از قبیل پمپ برای ایجاد سیال‌سازی و ورودی محلول‌ها به داخل راکتور در این سیستم مورد توجه است. سیستم ناپیوسته، یک روش ساده با کمترین هزینه و تجهیزات مورد نیاز برای فرایند کریستالی‌شدن است و به همین دلیل در این تحقیق بررسی پارامترهای مؤثر حذف سرب به روش کریستالی‌شدن در حالت ناپیوسته انجام می‌شود. یکی از دلایل انتخاب حالت ناپیوسته که در آن از همزن مکانیکی و یا مغناطیسی برای ایجاد سطح تماس مناسب بین یون‌های محلول با یون‌های عامل ته‌نشینی استفاده می‌گردد، قابلیت انعطاف‌پذیری بالا و در عین حال سادگی فرآیند از نظر فیزیکی می‌باشد، به طوری که تمام عملیات فرآیند از قبیل افزودن محلول‌ها، واکنش فرآیند و ته‌نشینی تنها در یک مخزن صورت می‌گیرد. بنابراین در مقیاس آزمایشگاهی، فرآیند ناپیوسته در مقایسه با فرآیند پیوسته ارجحیت دارد [۲۸]. همچنین در این روش می‌توان به مکانیزم روش کریستالی‌شدن به طور دقیق پی برد. اگر رشد کریستال‌ها بسیار آهسته باشد، فرآیند ناپیوسته نسبت به فرآیند پیوسته، مدیریت خوبی برای ایجاد کریستال‌های بزرگ را دارد. در فرآیند ناپیوسته، اندازه‌ی ذرات کریستال‌ها نسبت به فرآیند پیوسته توزیع یکنواخت‌تری دارد. همچنین برای ظرفیت مورد نیاز کمتر از ۵۰۰ کیلوگرم بر ساعت، فرآیند ناپیوسته از نظر اقتصادی، مقرون به صرفه می‌باشد [۲۹].

هدف از تحقیق حاضر بررسی عوامل تاثیرگذار بر میزان حذف سرب از آب‌های آلوده به آن توسط فرایند نوین کریستالی‌شدن در یک سیستم ناپیوسته می‌باشد. برای این منظور تأثیر پارامترهای مختلفی شامل pH، غلظت اولیه سرب، نسبت مولی کربنات به سرب و مقدار ذرات شن و ماسه بر راندمان حذف سرب مورد بررسی قرار گرفته و تلاش خواهد شد تا شرایط بهینه برای رسیدن به بیشترین مقدار حذف سرب را مشخص کرده و سپس با شرایط بهینه بدست آمده در یک سیستم پیوسته در تحقیقات دیگر مقایسه کرد. درواقع با توجه به استفاده گسترده از سیستم پیوسته برای حذف آلاینده‌ها در منابع، در این تحقیق، مقایسه تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان حذف سرب به روش کریستالی‌شدن در یک سیستم ناپیوسته با یک سیستم پیوسته مقایسه خواهد شد تا در صورت موفق‌آمیز بودن و کسب درصد حذف بالا، بتوان از حالت ناپیوسته که روشی ساده و کم هزینه است، برای موقعیت‌های مختلف استفاده نمود.

۲- مواد و روش

در این تحقیق، از محلول کربنات سدیم به عنوان ماده‌ی عامل ته‌نشینی در فرآیند کریستالی‌شدن و از محلول نیترات سرب به عنوان محلول حاوی سرب استفاده شده است. هدف بررسی حذف سرب در محدوده‌ی غلظت بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد که محدوده‌ی غلظت پساب‌های صنعتی حاوی سرب است. در ابتدا محلول اولیه سرب با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر با آب دی‌یونیزه شده تهیه می‌شود و از طریق رقیق‌سازی، محلول‌های مورد نیاز با غلظت‌های مشخص از این محلول تهیه می‌گردد. محلول کربنات سدیم با غلظت مشخص به عنوان عامل ته‌نشینی در این فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تهیه محلول کربنات سدیم با غلظت ۰٫۰۰۸ مولار از آب دی‌یونیزه شده استفاده می‌گردد. برای انجام فرآیند کریستالی‌شدن در سیستم ناپیوسته، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول سرب با غلظت مشخص به همراه ذرات شن و ماسه به عنوان ذرات دانه‌ای با مقدار مشخص داخل سیستم ناپیوسته قرار می‌گیرد. فرآیند کریستالی‌شدن، یک فرآیند آهسته محسوب می‌شود، به همین علت به کمک دکانتور محلول عامل ته‌نشینی سدیم کربنات با غلظت و مقدار مشخص در مدت زمان و دبی ثابت به داخل سیستم اضافه می‌گردد. به منظور افزایش میزان تماس یون‌های موجود در محلول و ذرات دانه‌ای، از همزن مکانیکی با دور مشخص (۳۰۰–۲۵۰ دور بر دقیقه) استفاده می‌گردد. پس از گذشت زمان واکنش و زمان ته‌نشینی تعیین شده (۶ ساعت)، محلول با استفاده از صافی از ذرات دانه‌ای و کریستال‌های تشکیل شده جدا می‌شود. بعد از عبور از صافی، به منظور اتمام واکنش احتمالی بین سرب وکربنات موجود در محلول، به میزان کمی محلول اسید نیتریک به محلول افزوده می‌شود. محلول حاصل به ظرف‌های نمونه انتقال داده شده و مقدار جذب

1 Induction time



شکل ۱. شماتیک فرآیند کریستالی‌شدن در حالت ناپیوسته و مراحل رشد کریستال

Fig. 1. Schematic of the process of crystallization in the batch system and the stages of crystal growth

سرب توسط دستگاه جذب اتمی مشخص می‌گردد. شماتیک فرآیند در حالت ناپیوسته در شکل ۱ ارائه شده است.

به منظور به دست آوردن شرایط بهینه پارامترهای تاثیرگذار بر فرآیند از جمله pH، غلظت اولیه سرب، مقدار ذرات دانه‌ای و نسبت مولی کربنات به سرب به صورت تک پارامتری مورد بررسی قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است که دما در همه آزمایش‌ها ثابت و برابر دمای اتاق در نظر گرفته شده است. برای اندازه‌گیری سرب محلول از آنالیز جذب اتمی[1] استفاده شده و از رابطه (۲) برای محاسبه میزان درصد حذف (η) استفاده می‌گردد:

$$\eta = \frac{Cpb,0 - Cpb,t}{Cpb,0} \times 100 \qquad (۲)$$

$C_{Pb,0}$ غلظت اولیه سرب و $C_{Pb,t}$ غلظت نهایی سرب است. هم‌چنین در این تحقیق به منظور بررسی سطح خارجی و همچنین ساختار درونی کریستال‌های تشکیل شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی[2] و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس[3] استفاده شده است. مشخصات کلیه تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ ارائه شده است.

۳- نتایج و بحث

با توجه به اینکه بررسی پارامترهای مؤثر بر میزان حذف آلاینده‌ها توسط فرایند کریستالی‌شدن در بیشتر تحقیقات گذشته به صورت مرحله به مرحله انجام گرفته است[۱۲-۱۶]، فلذا در این تحقیق نیز تأثیر پارامترها به صورت مرحله به مرحله بررسی شد. برای این منظور برای بررسی یک پارامتر، سایر پارامترها در مقدار ثابت و مشخصی ثابت نگه داشته شده و مقدار بهینه پارامتر مورد بررسی تعیین شد.

۳- ۱- تأثیر pH

در آزمایش‌های مربوط به بررسی اثر pH، محدوده‌ی pH کمتر از ۶ به دلیل حضور یون‌های مثبت هیدروژن و عدم ایجاد بستر مناسب برای رسوب‌دهی یون‌های مثبت سرب، مورد بررسی قرار نگرفته است. شکل ۲ تأثیر پارامترpH بر راندمان حذف سرب در یک سیستم ناپیوسته را نشان می‌دهد. همان طور که قابل مشاهده است، بیشترین میزان حذف سرب در pH ۸ صورت گرفته است. زمانی که pH از بازه ۶ تا ۸ افزایش می‌یابد،

1 Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)

2 Scanning Electron Microscope (SEM)

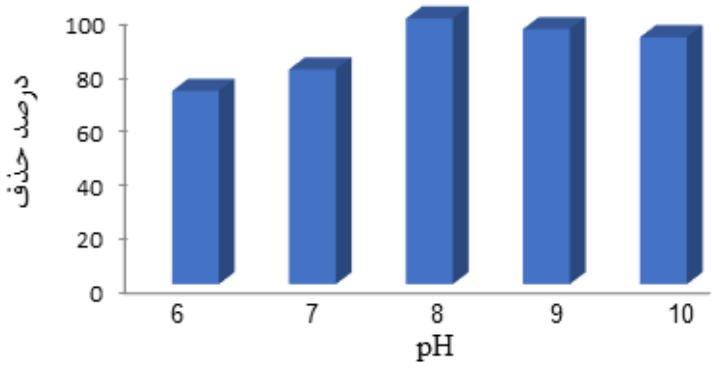
3 Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)

3

جدول ۱. مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق

Table 1. Specifications of the devices used in this research

نام دستگاه	نام مرکز ارائه خدمات
دستگاه جذب اتمی	شرکت آب و فاضلاب استان زنجان
میکروسکوپ الکترونی روبشی	آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز
طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس	آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز
آون	دانشکده مهندسی شیمی و نفت- دانشگاه تبریز
ترازوی دیجیتالی	دانشکده مهندسی شیمی و نفت- دانشگاه تبریز
pH متر	دانشکده مهندسی شیمی و نفت- دانشگاه تبریز



شکل ۲. نمودار تأثیر pH بر درصد حذف سرب (غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱ و مقدار ذرات شن و ماسه ۰/۲۵ گرم)

Fig. 2. Effect of pH on lead removal efficiency at [Pb2+]= 100 mg/L, [CO32-]: [Pb2+]=3:1 and 0.25 g sand

حضور یون‌های منفی هیدروکسید بر روی ذرات شن و ماسه داخل سیستم افزایش می‌یابد، درنتیجه یون‌های مثبت فلز سنگین سرب به سمت ذرات شن و ماسه جذب شده، سپس عامل ته‌نشینی کربنات با بار منفی بر روی ذرات ته‌نشین شده و کریستال کربنات سرب تشکیل می‌شود. وقتی pH محلول به ۸ می‌رسد، بیشترین میزان حذف سرب حاصل می‌شود. با عبور از pH ۸ و افزایش حضور یون‌های هیدروکسید در محلول گونه‌ی مختلفی از سرب به شکل هیدروسروسیت تشکیل می‌شود که نسبت به کربنات سرب حلالیت بیشتری داشته و درنتیجه با افزایش pH رسوب‌گذاری کمتری صورت می‌گیرد و درنتیجه حذف سرب از محلول کاهش می‌یابد.

در ادامه برای توجیه نحوه تاثیرگذاری pH بر درصد حذف سرب از آب آلوده به آن، از نظریه حلالیت استفاده می‌شود. با استفاده از مفهوم ثابت حلالیت محصول می‌توان به تعادل شیمیایی بین کربنات و سرب موجود در محلول و رسوب کربنات سرب دست یافت. دو نوع رسوب کربنات و سرب که شامل سروسیت و هیدروسروسیت است، در نظر گرفته شده است. طبق رابطه‌های (۳) و (۴)، اسید کربنیک دارای ۲ ثابت اسیدی می‌باشد:

$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-, K_{a1} = 10^{-6.37} \quad (۳)$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}, K_{a2} = 10^{-10.25} \quad (۴)$$

بنابراین برای تشکیل کربنات سرب، رابطه غلظت آنیون‌ها کربنات با غلظت کربنات محلول طبق روابط (۵) الی (۷) تعریف می‌شود:

$$\left(1+\frac{[H^+]}{K_{a2}}+\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}\right)[CO_3]_s = [H_2CO_3]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]=[CO_3^{2-}] \quad (۵)$$

$$\left(1+\frac{[H^+]}{K_{a2}}+\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}\right)=\alpha_{CO} \quad (۶)$$

$$[CO_3]_s = [CO_3^{2-}]\alpha_{CO} \quad (۷)$$

هیدرولیز یونهای سرب نیز با روابط (۸) الی (۱۰) نیاز به تعادل با پروتون‌های موجود در مولکول‌های آب دارد:

$$Pb^{2+} + H_2O = PbOH^+ + H^+, \beta_1 = 10^{-8.2} \quad (۸)$$

$$Pb^{2+} + 2H_2O = Pb(OH)_2 + 2H^+, \beta_2 = 10^{-17.2} \quad (۹)$$

$$Pb^{2+} + 3H_2O = Pb(OH^-)_3 + 3H^+, \beta_3 = 10^{-28.1} \quad (۱۰)$$

غلظت سرب حل شده به صورت رابطه (۱۱) با یون هیدروژن در ارتباط است:

$$[pb]_s = [Pb^{2+}]+[PbOH^+]+[Pb(OH)_2]+[pb(OH^-)_3] = [Pb^{2+}]\left(1+\frac{\beta_1}{[H^+]}+\frac{\beta_2}{[H^+]^2}+\frac{\beta_3}{[H^+]^3}\right) \quad (۱۱)$$

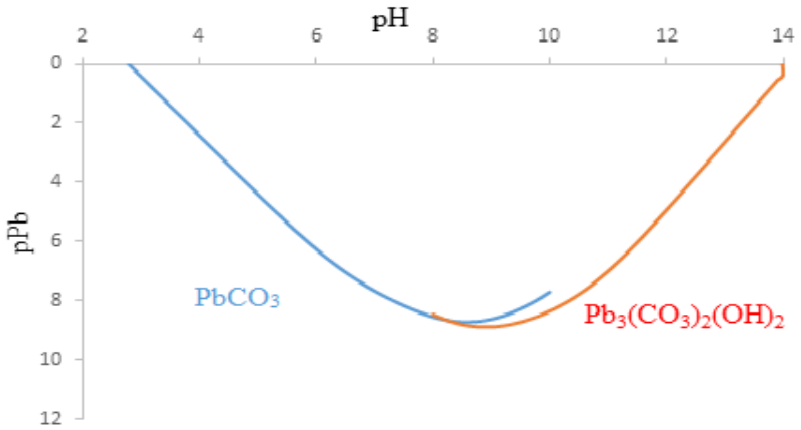
$$\left(1+\frac{\beta_1}{[H^+]}+\frac{\beta_2}{[H^+]^2}+\frac{\beta_3}{[H^+]^3}\right)=\alpha_{Pb} \quad (۱۲)$$

$$[Pb]_s = [Pb^{2+}]\alpha_{Pb} \quad (۱۳)$$

سرانجام سرب با کربنات به صورت سروسیت و هیدروسروسیت به تعادل می‌رسد که طبق روابط (۱۴) الی (۱۹) با استفاده از غلظت کربنات محلول، می‌توان به پیش‌بینی یون‌های سرب محلول پرداخت:

$$PbCO_3 = Pb^{2+} + CO_3^{2-}, K_{sp1} = 10^{-13.13} \quad (۱۴)$$

$$K_{sp1} = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = \frac{[Pb]_s[CO_3]_s}{\alpha_{CO}\alpha_{Pb}} \quad (۱۵)$$



شکل ۳. نمودار حلالیت تئوری سرب با عامل ته‌نشینی کربنات در pH های مختلف

Fig. 3. Diagram of lead theoretical solubility in the presence of carbonate precipitation agent at different pHs

$$[\mathrm{Pb}]_s = \frac{K_{sp1}\alpha_{\mathrm{Pb}}\alpha_{\mathrm{CO}}}{[\mathrm{CO_3}]_s} \quad (۱۶)$$

$$\mathrm{Pb_3(CO_3)_2(OH)_2} + 2\mathrm{H^+} = 3\mathrm{Pb^{2+}} + 2\mathrm{CO_3^{2-}} + 2\mathrm{H_2O},\ K_{sp2} = 10^{-18.18} \quad (۱۷)$$

$$K_{sp2} = \frac{[\mathrm{Pb^{2+}}]^3[\mathrm{CO_3^{2-}}]^2}{[\mathrm{H^+}]^2} = \frac{[\mathrm{Pb}]_s^3[\mathrm{CO_3}]_s^2}{\alpha_{\mathrm{CO}}^2\alpha_{\mathrm{Pb}}^3[\mathrm{H^+}]^2} \quad (۱۸)$$

$$[\mathrm{Pb}]_s = \left(\frac{K_{sp2}\alpha_{\mathrm{Pb}}^3\alpha_{\mathrm{CO}}^2[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{CO_3}]_s^2}\right)^{1/3} \quad (۱۹)$$

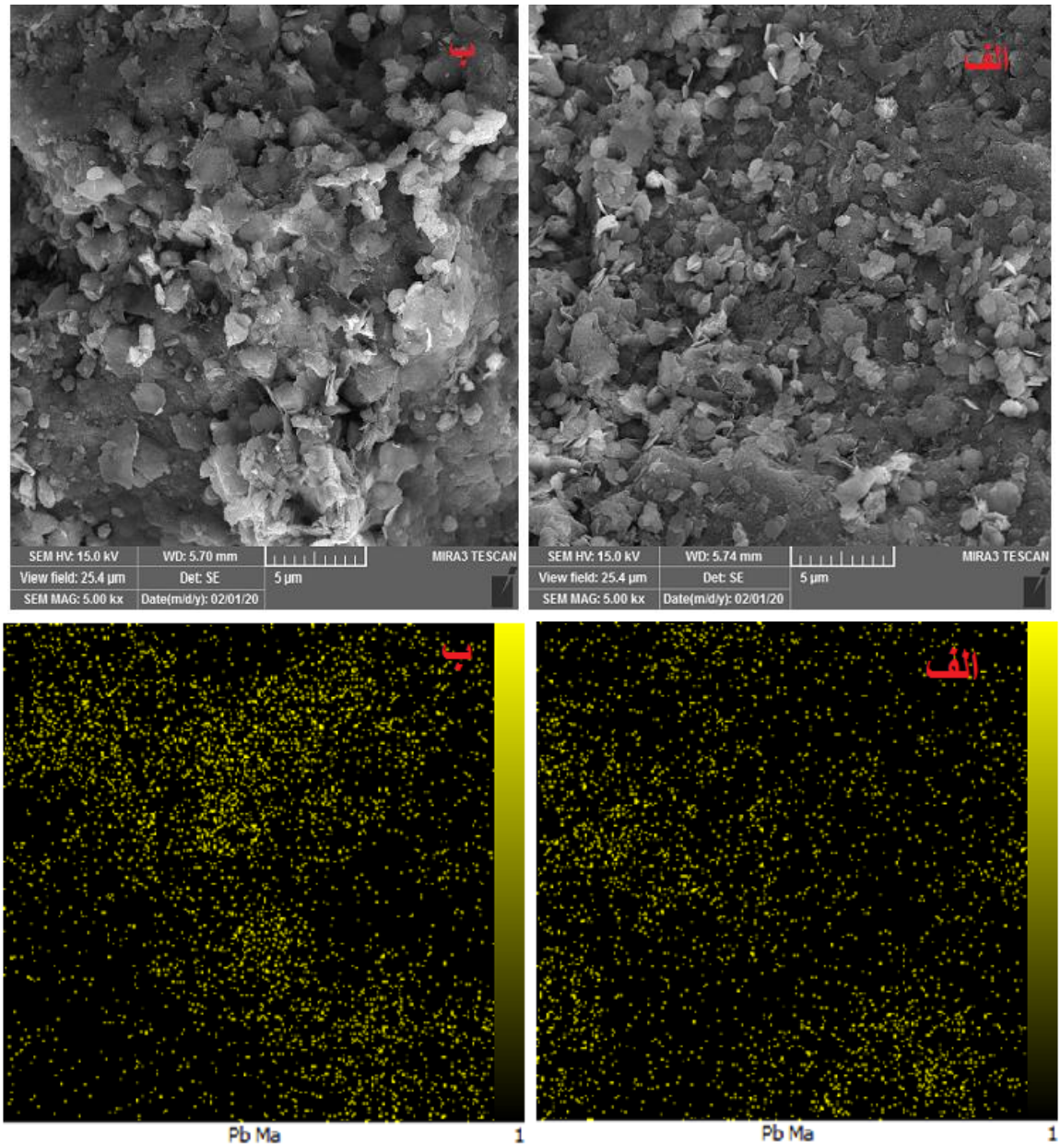
حلالیت سرب در pHهای مختلف در شکل ۳ ترسیم شده است. همان طورکه مشاهده می‌شود، سرب در pH ۸ کمترین حلالیت را دارد. همچنین با افزایش pH و افزایش حضور یون هیدروکسید گونه مختلفی از سرب به شکل هیدروسروسیت تشکیل می‌شود که حلالیت این گونه از سرب نسبت به کربنات سرب بیشتر و رسوب‌گذاری کمتری دارد.

برای اثبات تأثیر مقدار pH در میزان رسوب‌گذاری و تشکیل کریستال‌های کربنات سرب، از کریستال‌های رسوب یافته دو نمونه با pH =۶ و pH=۸ که به ترتیب کم‌ترین و بیشترین میزان حذف سرب را نشان می‌دهند، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده و به همراه تصاویر نقشه نقطه‌ای[1] این دو نمونه که نرخ پراکندگی سرب را بر روی ذرات شن و ماسه نشان می‌دهند، در شکل ۴ نشان داده شده است.

همان طورکه در شکل ۴ قابل مشاهده است، در مورد کریستال‌های شکل گرفته در نمونه با pH=۶ (تصویر الف)، حضور کریستال‌های کربنات سرب کم رنگ‌تر بوده و میزان تشکیل کریستال‌های کربنات سرب بر روی ذرات شن و ماسه به مراتب کمتر است. در نمونه با pH=۸ (تصویر ب)، کریستال‌های سفید رنگ کربنات سرب به خوبی ذرات شن و ماسه را پوشش داده‌اند که حاکی از رسوب‌گذاری مناسب کربنات سرب بر روی ذرات شن و ماسه می‌باشد. میزان پراکندگی سرب در نمونه با pH=۸ نسبت به نمونه با pH=۶ بیشتر بوده و این به معنای رسوب‌گذاری بالای کربنات سرب بر روی ذرات شن و ماسه و بیشترین میزان حذف سرب از محلول می‌باشد.

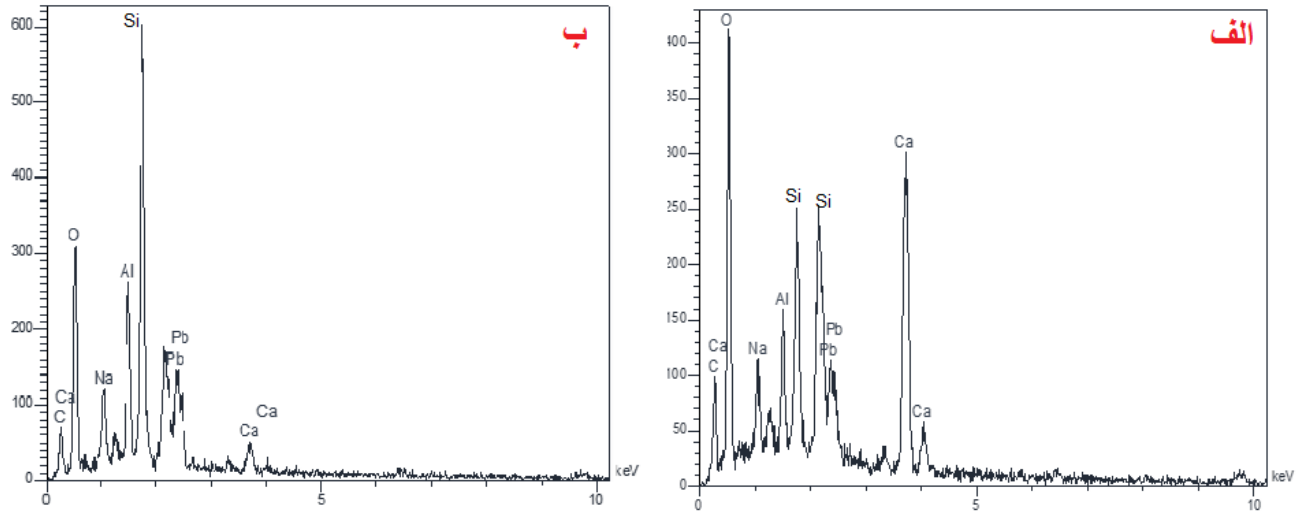
در شکل ۵، طیف تحلیل طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

1 Dot Map



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه نقطه‌ای مربوط به کریستال‌های کربنات سرب تشکیل شده در محلول با pH برابر با الف: ٦، ب: ۸ (غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار ذرات شن و ماسه ۰/۲۵ گرم و نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱)

Fig. 4. Scanning Electron Microscope and dot mapping images of lead carbonate crystals formed in the solution with pH a: 6, b: 8([Pb^{2+}]= 100 mg/L, [CO_3^{2-}]: [Pb^{2+}]=3:1 and 0.25 g sand)



شکل ۵. طیف تحلیلی طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس کریستال‌های کربنات سرب تشکیل شده در محلول با pH برابر با الف: ٦، ب: ۸

Fig. 5. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy analytical spectrum of lead carbonate crystals formed in solution with pH a: 6, b: 8

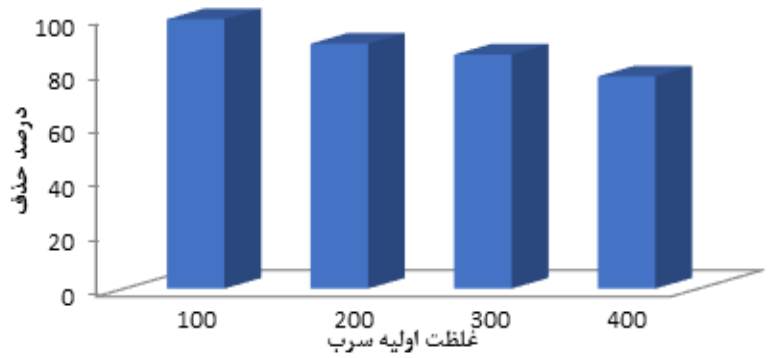
جدول ۲. ترکیب عناصر کریستال‌های کربنات سرب تشکیل شده در محلول با pH های برابر با ٦ و ۸

Table 2. Composition of elements in lead carbonate crystals formed in solution with pH=6 and pH=8

عناصر	درصدهای وزنی در نمونه با *pH*=۶	درصدهای وزنی در نمونه با *pH*=۸
کربن	۴٫۸	**۷٫۳۵**
اکسیژن	۳۲٫۲۳	**۲۴٫۵**
سرب	۵٫۶۳	**۱۰٫۳۲**
سیلسیوم	۱۶٫۳۲	**۲۴٫۲۳**
آلومینیوم	۱۰٫۴۳	**۱۴٫۰۵**
کلسیم	۲۴٫۰۶	**۱۲٫۶۸**
سدیم	۶٫۵۳	**۶٫۸۷**

کریستال‌های تشکیل شده در دو نمونه با pH=۶ و pH=۸ که حضور عناصر مختلف و میزان هر کدام را بر روی کریستال‌ها نشان می‌دهد، ارائه و مقایسه شده است.

همچنین ترکیب عناصر موجود در کریستال‌های این دو نمونه در جدول ۲ ارائه شده است. میزان درصد وزنی سرب در نمونه با pH =۶ برابر با ۵٫۶۳ ٪ و در مقایسه با میزان درصد وزنی سرب در نمونه با pH=۸ که مقدار درصد وزنی آن۱۰٫۳۲ ٪ است، مقدار کمتری می‌باشد که اثباتی بر میزان درصد حذف بیشتر سرب در نمونه با pH=۸ می‌باشد.



شکل ۶. نمودار تأثیر غلظت اولیه سرب بر درصد حذف سرب (pH محلول برابر مقدار بهینه ۸، نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱ و مقدار ذرات شن و ماسه ۰/۲۵ گرم)

Fig. 6. Effect of $[Pb^{2+}]$ on lead removal efficiency at pH=8, $[CO_3^{2-}]$: $[Pb^{2+}]$=3:1 and 0.25 g sand

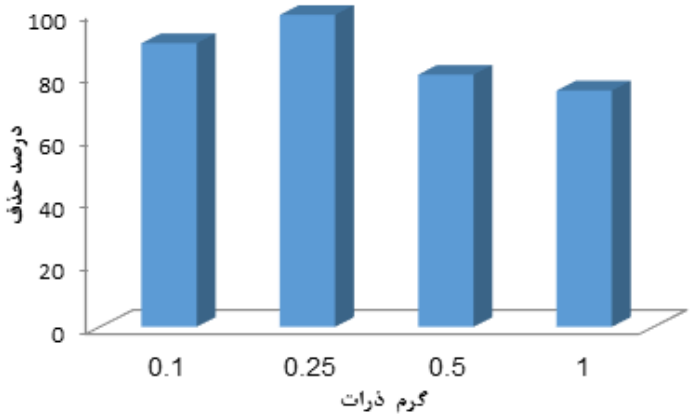
۳- ۲- تأثیر غلظت اولیه سرب

برای بررسی اثر غلظت اولیه سرب، pH ثابت و برابر مقدار بهینه ۸، مقدار ذرات برابر ۰٫۲۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول نیترات سرب و نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱ در نظر گرفته شده است. غلظت اولیه سرب ۱۰۰،۲۰۰،۳۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۶ تأثیر تغییرات مقدار غلظت اولیه سرب را بر میزان راندمان حذف سرب نشان می‌دهد. همان طورکه مشاهده می‌گردد، با افزایش غلظت اولیه سرب، میزان حذف این آلاینده از محلول آبی کاهش پیدا می‌کند. علت این امر را می‌توان چنین توجیه نمود که در حضور مقدار ثابت و مشخصی از ذرات دانه‌ای شن و ماسه و همچنین کربنات، هر چه قدر غلظت اولیه سرب افزایش یابد، قسمتی از آن بر روی ذرات شن و ماسه ته‌نشین شده اما قسمت قابل توجهی نیز با ذرات برخورد نکرده و در قسمت محلول آبی باقی خواهند ماند. این مقدار باقی در محلول، قبل از برخورد با ذرات شن و ماسه و به هنگام افزودن کربنات، با آن واکنش داده و نوعی ته‌نشینی مجزایی (تبلور همگن) اتفاق می‌افتد. این امر باعث می‌شود تا عمل فیلتراسیون به خوبی صورت نگرفته و کریستال‌های همگن که بسیار ریز هستند به همراه محلول از صافی عبور کنند و درنتیجه با افزودن اسید نیتریک، مجدداً به حالت محلول برگشته و در واقع جزء مقادیر حذف شده سرب محسوب نشوند و درنتیجه میزان حذف سرب از محلول کاسته می‌شود. لازم به ذکر است که با توجه به درصدهای بالای حذف سرب (بالاتر از ۷۰٪) در تمامی غلظت‌های مورد مطالعه، می‌توان به کارآمد بودن روش کریستالی‌شدن برای حذف فلز سنگین سرب از پساب‌های صنعتی پی‌برد.

۳- ۳- تأثیر مقدار ذرات شن و ماسه

پس از تعیین مقادیر بهینه pH و غلظت اولیه سرب، آزمایش‌هایی برای تعیین مقدار بهینه ذرات شن و ماسه صورت گرفته است. در این آزمایش‌ها، pH محلول برابر مقدار بهینه ۸، غلظت اولیه سرب مقدار بهینه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱ و مقادیر متفاوتی شامل ۰٫۱، ۰٫۲۵، ۰٫۵ و ۱ گرم ذرات شن و ماسه در ۱۰۰ میلی لیتر محلول نیترات سرب در نظر گرفته شده است. نمودار تأثیر مقدار ذرات شن و ماسه بر راندمان حذف سرب از محلول در شکل ۷ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار ذرات شن و ماسه از ۰٫۱ به مقدار ۰٫۲۵ گرم، میزان حذف سرب نیز افزایش می‌یابد که این امر را می‌توان به افزایش بستر مناسب برای رسوب‌دهی یون‌های محلول بر روی آن‌ها و ایجاد کریستال‌های ناهمگن و رشد مناسب کریستال‌ها نسبت داد. افزایش بیشتر مقدار ذرات منجر به کاهش تدریجی درصد حذف سرب می‌گردد. علت کاهش میزان درصد حذف سرب بعد از مقدار ۰٫۲۵ گرم را می‌توان به این صورت تفسیر کرد که با افزایش مقدار ذرات شن و ماسه، بستر مناسب برای رسوب‌دهی یون‌های سرب و کربنات به مقدار بیش از حدی وجود دارد و همین امر باعث رشد بسیار کم کریستال‌ها و ایجاد کریستال‌های ناهمگن با اندازه‌ی بسیار کم می‌شود، به طوری که کریستال‌ها به رشد کافی برای عبور از فیلتر دست نیافته و درنتیجه به همراه محلول از صافی عبور کرده و با افزودن اسید نیتریک، دوباره از فاز جامد به فاز محلول برمی‌گردند و در واقع جزء مقادیر حذف شده سرب از محلول محسوب نمی‌شوند.

تصاویر نقشه نقطه‌ای مربوط به نمونه‌های تهیه شده در حضور ذرات



شکل ۷. نمودار تأثیر مقدار گرم ذرات شن وماسه بر درصد حذف سرب (pH محلول برابر مقدار بهینه ۸، مقدار غلظت اولیه سرب مقدار بهینه برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیترو نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱)

Fig. 7. Effect of sand amount on lead removal efficiency at pH=8, $[Pb^{2+}]$ = 100 mg/L and $[CO_3^{2-}]$: $[Pb^{2+}]$=3:1

جدول ۳. ترکیب عناصر کریستال‌های کربنات سرب تشکیل شده در حضور ذرات شن و ماسه با مقادیر ۰/۱ گرم و ۱ گرم

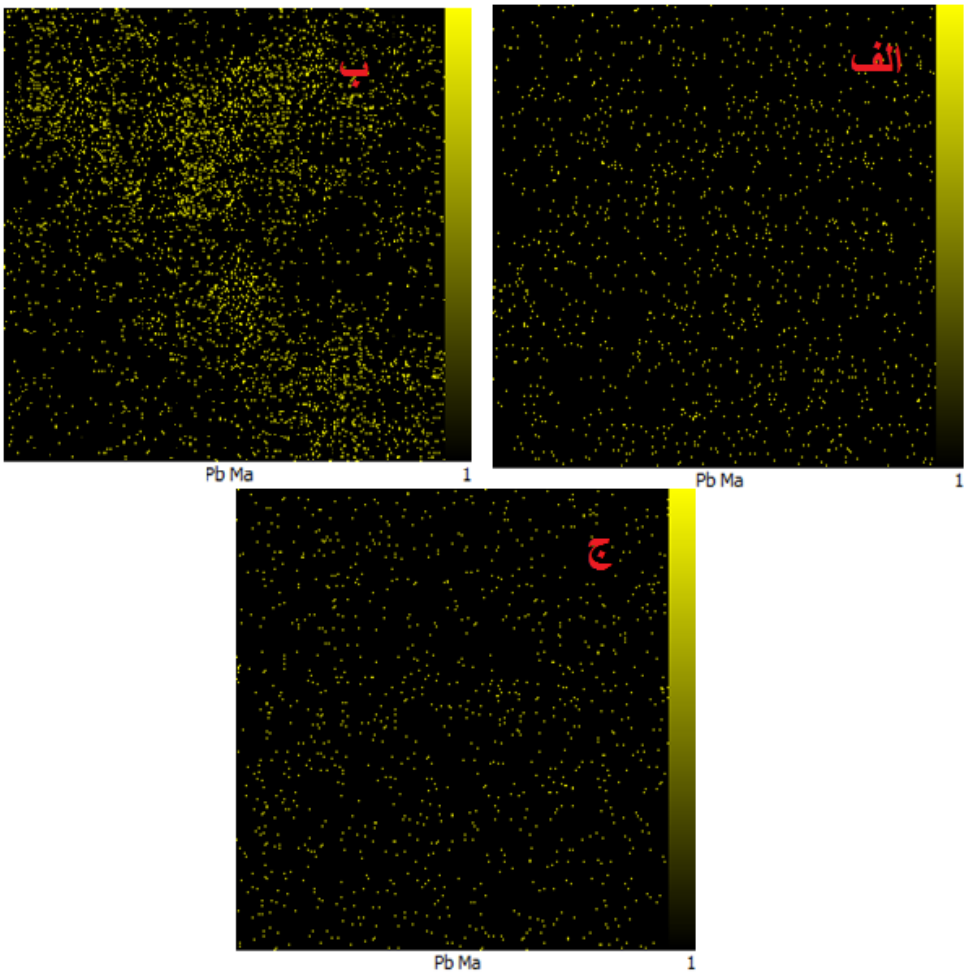
Table 3. Composition of elements in lead carbonate crystals formed in the presence of sand particles in the amounts of 0.1 g and 1 g

عناصر	درصدهای وزنی نمونه در حضور ۰/۱ گرم ذرات	درصدهای وزنی نمونه در حضور ۱ گرم ذرات
کربن	۴/۱۲	**۵/۵۵**
اکسیژن	۳۲/۵	**۳۳/۵۱**
سرب	۷/۳۹	**۶/۴۵**
سیلسیوم	۲۱/۳۵	**۱۸/۳۵**
آلومینیوم	۱۲/۴۵	**۱۳/۴۸**
کلسیم	۱۵/۶۹	**۸/۱۷**
سدیم	۶/۵	**۵/۵**

شن و ماسه با مقدار ۰/۱ گرم (کمترین)، ۰/۲۵ گرم (مقدار بهینه) و ۱ گرم (بیشترین) در شکل ۸ ارائه شده است. با مقایسه تصویر نقشه نقطه‌ای مربوط به نمونه با مقدار بهینه ذرات شن و ماسه (۰/۲۵ گرم)، می‌توان مشاهده کرد که میزان تراکم و پراکندگی عنصر سرب بر روی ذرات شن و ماسه با مقدار بهینه ۰/۲۵ گرم بیشتر از دو نمونه است.

به منظور مقایسه بهتر، ترکیب عناصر موجود در کریستال‌های جدا شده از محلول در حضور کمترین و بیشترین مقدار ذرات شن و ماسه حاصل از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در جدول ۳ ارائه شده است. لازم به ذکر است که جدول آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به مقدار بهینه ذرات شن و ماسه (۰/۲۵گرم) قبلاً در جدول ۲ ارائه شده است.

با توجه به داده‌های این جدول، درصد وزنی سرب در نمونه‌های با کمترین (۰/۱ گرم) و بیشترین مقدار ذرات شن و ماسه (۱گرم) به ترتیب برابر با ۷/۳۹ ٪ و ۶/۴۵ ٪ می‌باشد. بعلاوه درصد وزنی سرب در مورد نمونه با مقدار ذرات شن و ماسه ۰/۲۵گرم برابر با ۱۰/۳۲ ٪ گزارش شده است (جدول



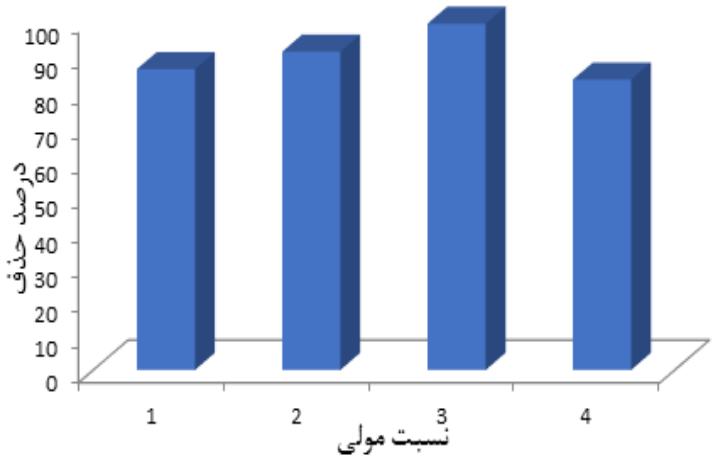
شکل ۸. تصاویر نقشه نقطه‌ای مربوط به نمونه‌های کریستال‌های تهیه شده در حضور ذرات شن و ماسه با مقدار الف: ۰/۱ گرم ب: ۰/۲۵ گرم و ج: ۱ گرم

Fig. 8. Dot mapping images taken from crystal samples formed in the presence of sand particles with the amount of a: 0.1 g, b: 0.25 g and c: 1 g

۲)، که نسبت به دو نمونه دیگر، بیشترین مقدار سرب بر روی کریستال را دارد و تاییدی بر میزان بیشتر درصد حذف سرب در حضور ذرات شن و ماسه ۰٫۲۵ گرم می‌باشد.

۳- ۴- تأثیر نسبت مولی کربنات به سرب

بعد از تعیین مقادیر بهینه پارامترهای pH، مقدار غلظت اولیه سرب و مقدار ذرات شن و ماسه، در این قسمت مقدار بهینه نسبت مولی کربنات به سرب تعیین می‌گردد. در آزمایش‌های مربوط به تعیین مقدار بهینه نسبت مولی کربنات به سرب، پارامترهای pH، غلظت اولیه سرب و مقدار ذرات شن و ماسه برابر مقادیر بهینه بدست آمده ثابت نگه داشته شده و نسبت مولی کربنات به سرب برابر با ۱، ۲، ۳ و ۴ در نظر گرفته می‌شود. شکل ۹ نتایج حاصل از اثر نسبت مولی کربنات به سرب بر درصد حذف سرب را نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود، مقدار بهینه نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱ می‌باشد که باعث حذف بالای ۹۹ درصدی سرب می‌گردد. همچنین با کاهش نسبت مولی کربنات به سرب از نسبت بهینه (۳ به ۱)، درصد حذف سرب نیز کاهش می‌یابد، را می‌توان این‌طور تفسیر کرد که به دلیل حضور زیاد یون‌های کربنات در محلول، قبل از رسوب‌دهی سرب و کربنات بر روی ذرات شن و ماسه، یون‌های سرب و کربنات در داخل محلول با هم واکنش داده و در کنار تشکیل کریستال‌های ناهمگن، بخش زیادی از سرب به صورت کریستال‌های همگن تبدیل شده و چون اندازه‌ی این



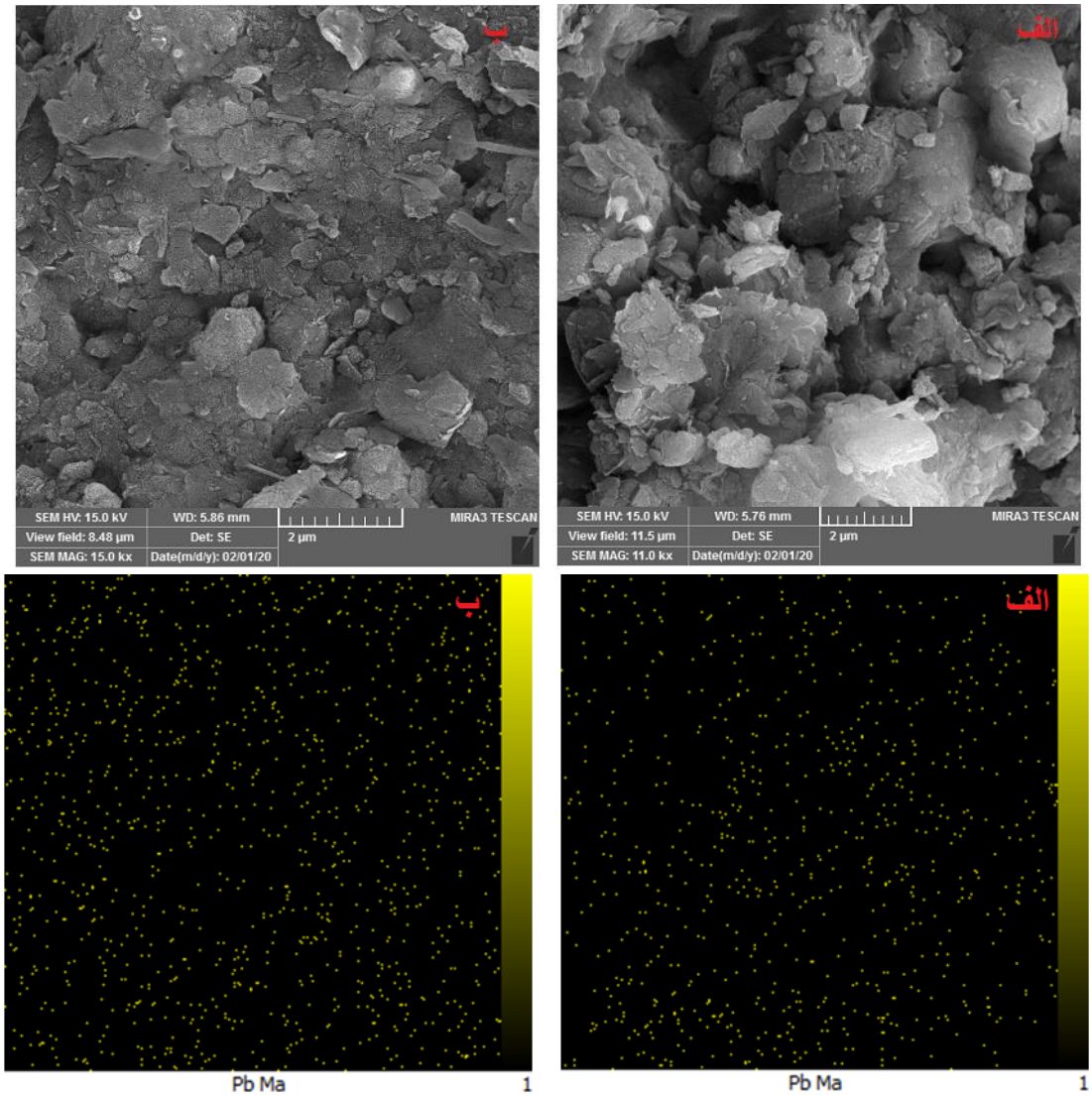
شکل ۹. نمودار تأثیر نسبت مولی کربنات به سرب بر درصد حذف سرب (pH محلول مقدار بهینه مساوی ۸، مقدار غلظت اولیه سرب مقدار بهینه برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیترو مقدار گرم بهینه ذرات شن وماسه ۰/۲۵ گرم)

Fig. 9. Effect of $[CO_3^{2-}]$: $[Pb^{2+}]$ on lead removal efficiency at pH=8, $[Pb^{2+}]$ = 100 mg/L and 0.25g sand

کریستال‌ها بسیار کوچک‌تر از کریستال‌های ناهمگن می‌باشند، درنتیجه بعد از گذشت زمان ته‌نشینی، به همراه محلول از صافی عبور کرده و با افزودن اسید نیتریک دوباره وارد فاز محلول می‌شوند و به این ترتیب میزان درصد حذف کم‌تر می‌گردد. وقتی نسبت مولی کربنات به سرب ۱ به ۱ است، به دلیل کم بودن حجم کربنات و برخورد کم یون‌های سرب با کربنات، احتمال کمی برای رسوب‌دهی و تشکیل کریستال‌های ناهمگن وجود دارد، درنتیجه درصد حذف قابل توجهی بدست نیامده است. این در حالیست که در نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱، حضور کافی و مناسب کربنات منجر به رسوب‌دهی مناسب بر روی ذرات شن و ماسه و متعاقباً تشکیل کریستال‌های کربنات سرب و درنتیجه میزان حذف ۹۹ درصدی سرب از محلول شده است. با افزایش نسبت مولی کربنات به سرب به مقدار ۴ به ۱، میزان درصد حذف سرب کاهش می‌یابد. علت نتیجه بدست آمده را می‌توان این‌طور تفسیر کرد که به دلیل حضور زیاد یون‌های کربنات در محلول، قبل از رسوب‌دهی سرب و کربنات بر روی ذرات شن و ماسه، یون‌های سرب و کربنات در داخل محلول با هم واکنش داده و در کنار تشکیل کریستال‌های ناهمگن، بخش زیادی از سرب به صورت کریستال‌های همگن تبدیل شده و چون اندازه‌ی این کریستال‌ها بسیار کوچکتر از کریستال‌های ناهمگن می‌باشند، درنتیجه بعد از گذشت زمان ته‌نشینی، به همراه محلول از صافی عبور کرده و با افزودن اسید نیتریک دوباره وارد فاز محلول می‌شوند و به این ترتیب میزان درصد حذف کم‌تر می‌گردد.

برای بررسی ساختار و مورفولوژی کریستال‌های تشکیل شده و هم‌چنین اثبات تأثیر نسبت مولی بر تشکیل کریستال‌ها و حذف سرب، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه نقطه‌ای مربوط به کم‌ترین و بیشترین نسبت مولی کربنات به سرب در شکل ۱۰ ارائه شده است. لازم به ذکر است که تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه نقطه‌ای مربوط به نسبت ۳ به ۱ (شرایط بهینه نسبت مولی کربنات به سرب) در شکل ۳ ارائه شده است.

همان طور که مشاهده می‌شود، در نمونه با نسبت مولی کربنات به سرب ۱ به ۱، کریستال‌های کربنات سرب بیشتری نسبت به نمونه با نسبت مولی کربنات به سرب ۴ به ۱، قابل مشاهده است. علت آن همان طور که قبلاً اشاره شد، با افزایش بیش از حد مقدار کربنات در محلول، به جای تشکیل کریستال کربنات سرب بر روی ذرات شن و ماسه، کریستال‌های همگنی در داخل محلول تشکیل می‌شود، به همین علت در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نسبت مولی کربنات به سرب ۴ به ۱، حضور کریستال‌های کربنات سرب بر روی ذرات شن و ماسه کم رنگ‌تر می‌باشد.



شکل ۱۰. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه نقطه‌ای مربوط به کریستال‌های کربنات سرب تشکیل شده در نسبت مولی کربنات به سرب الف: ۱ به ۱ ب: ٤ به ۱(pH محلول مقدار بهینه مساوی ۸، مقدار غلظت اولیه سرب مقدار بهینه برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیترو مقدار گرم بهینه ذرات شن وماسه ۰/۲۵ گرم)

Fig. 10. Scanning Electron Microscope and dot mapping images of lead carbonate crystals formed in the molar ratio of carbonate to lead a: 1: 1 b: 4:1 (pH=8, $[Pb^{2+}]$ = 100 mg/L and 0.25g sand)

در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه با شرایط بهینه عملیاتی (شکل ۳)، کریستال‌های کربنات سرب به خوبی بر روی ذرات شن و ماسه رسوب یافته‌اند. هم‌چنین با دقت در تصاویر نقشه نقطه‌ای مربوط به نمونه‌ها نیز می‌توان مشاهده کرد که میزان تراکم و پراکندگی عنصر سرب در نمونه با نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱ بیشتر از دو نمونه است.

در نهایت آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس کریستال‌های کربنات سرب تشکیل شده در کمترین (۱ به ۱) و بیشترین (۴ به ۱) نسبت مولی کربنات به سرب در جدول ۴ ارائه شده است. همچنین آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه تهیه شده درشرایط بهینه عملیاتی (نسبت مولی ۳ به ۱) نیز در جدول ۲ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، درصد وزنی سرب موجود در سه نمونه مورد بررسی نتایج بدست آمده را تأیید می‌نمایند، به طوری که درصد وزنی سرب در کریستال‌های کربنات سرب تشکیل‌شده در نسبت مولی کمترین، بیشترین و بهینه به ترتیب برابر با ۸٫۵ ٪ ، ۵٫۹۸ ٪ و ۱۰٫۳۲ ٪ بدست آمده است. درنتیجه نسبت

جدول ۱. ترکیب عناصر کریستال‌های کربنات سرب تشکیل شده در نسبت مولی کربنات به سرب ۱ به ۱ و ٤ به ۱

Table 1. Composition of elements in lead carbonate crystals formed in the molar ratio of carbonate to lead 1: 1 and 4:1

عناصر	درصد وزنی نمونه در نسبت مولی ۱ به ۱	درصد وزنی نمونه در نسبت مولی ۴ به ۱
کربن	۶٫۵۵	**۳٫۵۹**
اکسیژن	۳۰٫۸۷	**۳۰٫۹۸**
سرب	۸٫۵	**۵٫۹۸**
سیلسیوم	۲۳٫۳۵	**۲۲٫۷۵**
آلومینیوم	۱۰٫۴۸	**۱۴٫۵۴**
کلسیم	۱۳٫۷۵	**۱۵٫۰۶**
سدیم	۶٫۵	**۷٫۱**

مولی کربنات به سرب ۳ به ۱ به عنوان نسبت مولی بهینه انتخاب می‌گردد.

با توجه به نتایج بدست آمده در این تحقیق، زمانی که pH=۸، غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱ و مقدار ذرات شن و ماسه ۰٫۲۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول باشد، میزان حذف سرب برابر با ۹۹ ٪ حاصل می‌شود. نتایج تحقیقی که به بررسی پارامترهای تاثیرگذار بر فرایند کریستالی‌شدن در حالت پیوسته پرداخته است، نشان می‌دهد که وقتی pH محلول بین بازه ۹-۸، نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱، میزان غلظت اولیه سرب ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و میزان گرم ذرات سنتز شده کربنات سرب که به عنوان ذرات بستر مورد استفاده قرار گرفته است، ۲٫۵ گرم باشد، میزان درصد حذف سرب به بالای ۹۹ ٪ می‌رسد [۱۲]. با توجه به نتایج بدست آمده در حالت ناپیوسته مشاهده می‌شود که شرایط بهینه در این حالت مشابه شرایط بهینه حالت پیوسته است که با ایجاد شرایط بهینه و با کمترین تجهیزات ممکن می‌توان به حذف بالای ۹۰ ٪ دست پیدا کرد و برای صنایعی که شرایط مناسب برای حالت ناپیوسته دارند، این روش کارآمد و اقتصادی است.

۴- نتیجه‌گیری

حذف فلز سنگین سرب به روش کریستالی‌شدن در حالت ناپیوسته، تحت تأثیر پارامترهای مختلفی از جمله pH محلول، غلظت اولیه محلول سرب، مقدار گرم ذرات شن و ماسه و نسبت مولی کربنات به سرب است. وقتی pH محلول در شرایط قلیایی قرار داشته باشد، به دلیل حضور یون‌های منفی هیدروکسید، سطح ذرات شن و ماسه با بار منفی پوشانده شده و درنتیجه بستر مناسبی برای رسوب‌دهی بارهای مثبت فلز سنگین سرب مهیا می‌گردد. در pH=۸، که طبق روابط تئوری حلالیت، کمترین میزان حلالیت سرب در حضور کربنات می‌باشد، بیشترین میزان رسوب‌گذاری کربنات سرب بر روی ذرات شن و ماسه در این محدوده از pH حاصل شد. با توجه به درصد حذف سرب بالای ۷۰ ٪ در تمامی بازه‌ی غلظت اولیه سرب مورد مطالعه (۴۰۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر)، کارآیی روش کریستالی‌شدن اثبات شده و بیشترین میزان درصد حذف سرب مربوط به مقدار غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. علت کاهش میزان درصد حذف سرب با افزایش غلظت اولیه سرب را می‌توان تشکیل کریستال‌های بسیار ریز همگن کربنات سرب در محلول و بدون رسوب‌گذاری بر روی ذرات شن و ماسه دانست که به دلیل اندازه بسیار کوچک، عمل فیلتراسیون به خوبی صورت نمی‌گیرد. حضور ذرات دانه‌ای مانند ذرات شن و ماسه با مقدار ۰٫۲۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر بستر مناسبی برای تشکیل کریستال‌های کربنات سرب ایجاد کرده و منجر به حذف بالای ۹۹ ٪ سرب از محلول گردید. هم‌چنین در مورد مقدار بهینه عامل ته‌نشینی، نسبت مولی کربنات به سرب ۳ به ۱، به عنوان مقدار بهینه برای حذف سرب بدست آمد. به منظور بررسی مورفولوژی و ساختار کریستال‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کریستال‌ها در شرایط عملیاتی مختلف تهیه شد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

مربوط به شرایط بهینه، کریستال‌های سفید رنگ کربنات سرب رسوب کرده بر روی سطح ذرات شن و ماسه قابل تشخیص بود. هم‌چنین به منظور اثبات درصد حذف‌های بدست آمده از دستگاه جذب اتمی، از کریستال‌های کربنات سرب، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس گرفته شد. کریستال‌های تشکیل شده در شرایط بهینه عملیاتی دارای بیشترین درصد وزنی و اتمی فلز سرب بوده که نشاندهنده‌ی بیشترین میزان درصد حذف سرب از محلول می‌باشد.

منابع

[1] D. Hou, J. He, C. Lü, L. Ren, Q. Fan, J. Wang, Z. Xie, Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China, Ecotoxicology and environmental safety, 93 (2013) 135-144.

[2] X. Zhu, J. Yang, L. Gao, J. Liu, D. Yang, X. Sun, W. Zhang, Q. Wang, L. Li, D. He, Preparation of lead carbonate from spent lead paste via chemical conversion, Hydrometallurgy, 134 (2013) 47-53.

[3] R.K. Gautam, S.K. Sharma, S. Mahiya, M.C. Chattopadhyaya, Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and technologies for remediation, (2014).

[4] G. WHO, Guidelines for drinking-water quality, World Health Organization, 216 (2011) 303-304.

[5] U. EPA, United States Environmental Protection Agency, Quality Assurance Guidance Document-Model Quality Assurance Project Plan for the PM Ambient Air, 2 (2001).

[6] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, Journal of environmental management, 92(3) (2011) 407-418.

[7] J.-F. Blais, Z. Djedidi, R.B. Cheikh, R.D. Tyagi, G. Mercier, Metals precipitation from effluents, Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 12(3) (2008) 135-149.

[8] M. Refat, S. Teleb, S. Sadeek, A novel method for preparation of cobalt (II) and lead (II) carbonates, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 60(12) (2004) 2803-2805.

[9] J.W. Patterson, H.E. Allen, J.J. Scala, Carbonate precipitation for heavy metals pollutants, Journal (Water Pollution Control Federation), (1977) 2397-2410.

[10] D. Marani, G. Macchi, M. Pagano, Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate: testing of thermodynamic predictions, Water Research, 29(4) (1995) 1085-1092.

[11] M. Giulietti, M. Seckler, S. Derenzo, M. Ré, E. Cekinski, Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 18(4) (2001) 423-440.

[12] M.D.G. de Luna, L.M. Bellotindos, R.N. Asiao, M.-C. Lu, Removal and recovery of lead in a fluidized-bed reactor by crystallization process, Hydrometallurgy, 155 (2015) 6-12.

[13[C. Huang, J.R. Pan, M. Lee, S. Yen, Treatment of high-level arsenic-containing wastewater by fluidized bed crystallization process, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 82(3) (2007) 289-294.

[14] N. Boonrattanakij, M.-C. Lu, J. Anotai, Iron crystallization in a fluidized-bed Fenton process, Water research, 45(10) (2011) 3255-3262.

[15] C.-I. Lee, W.-F. Yang, C.-I. Hsieh, Removal of Cu (II) from aqueous solution in a fluidized-bed reactor, Chemosphere, 57(9) (2004) 1173-1180.

[16] C.-C. Su, L.D. Dulfo, M.L.P. Dalida, M.-C. Lu, Magnesium phosphate crystallization in a fluidized-bed reactor: effects of pH, Mg: P molar ratio and seed, Separation and Purification Technology, 125 (2014) 90-96.

[17] M.D.G. de Luna, D.P.M. Rance, L.M. Bellotindos, M.-C. Lu, A statistical experimental design to remove sulfate by crystallization in a fluidized-bed reactor, Sustainable Environment Research, 27(3) (2017) 117-124.

[18] R. Aldaco, A. Garea, A. Irabien, Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor, Water Research, 41(4) (2007) 810-818.

[19] Y. Shimizu, I. Hirasawa, Effect of seeding on metal Ion

recovery from wastewater by reactive crystallization of metal carbonates, Chemical engineering & technology, 35(9) (2012) 1588-1592.

[20] F.C. Ballesteros, A.F.S. Salcedo, A.C. Vilando, Y.-H. Huang, M.-C. Lu, Removal of nickel by homogeneous granulation in a fluidized-bed reactor, Chemosphere, 164 (2016) 59-67.

[21] C.-S. Chen, Y.-J. Shih, Y.-H. Huang, Remediation of lead (Pb (II)) wastewater through recovery of lead carbonate in a fluidized-bed homogeneous crystallization (FBHC) system, Chemical Engineering Journal, 279 (2015) 120-128.

[22] J. Chung, E. Jeong, J.W. Choi, S.T. Yun, S.K. Maeng, S.W. Hong, Factors affecting crystallization of copper sulfide in fed-batch fluidized bed reactor, Hydrometallurgy, 152 (2015) 107-112.

[23] C. Li, Y. Sheng, H. Xu, Phosphorus recovery from sludge by pH enhanced anaerobic fermentation and vivianite crystallization, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(1) (2021) 104663.

[24] J.P. Chen, H. Yu, Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor, Journal of Environmental Science & Health Part A, 35(6) (2000) 817-835.

[25] W.-M. Xie, F.-P. Zhou, X.-L. Bi, D.-D. Chen, J. Li, S.-Y. Sun, J.-Y. Liu, X.-Q. Chen, Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions, Journal of hazardous materials, 358 (2018) 441-449.

[26] C. Calmanovici, B. Biscans, B. Gilot, C. Laguerie, M. Giulietti, Stable and Metastable Modifications Relates with Solid Formation from Solutions, in: Proc. 13th Symposium on Industrial Crystallization, Toulouse, France, 1996, pp. 349-354.

[27] M.D.G. de Luna, D.P.M. Rance, L.M. Bellotindos, M.-C. Lu, Removal of sulfate by fluidized bed crystallization process, Journal of environmental chemical engineering, 5(3) (2017) 2431-2439.

[28] T. Hong, L. Wei, K. Cui, T. Chen, L. Luo, M. Fu, Q. Zhang, A constant composition technique for quantifying the effect of As (V) on struvite crystallization under various operational conditions, Journal of Crystal Growth, 552 (2020) 125925.

[29] J. Wey, Analysis of batch crystallization processes, Chemical Engineering Communications, 35(1-6) (1985) 231-252.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

P. Khalati, M. Tahmasebpoor, S. J. Peighambardoust, Removal of Lead Heavy Metal from Wastewater by Crystallization Process and Investigation of the Effective Parameters , Amirkabir J. Mech Eng., 53(11) (2022) 5349-5366.

DOI: 10.22060/mej.2021.19314.7000

این صفحه عمداً خالی است