

حذف فلزات سنگین از محلول‌ها به کمک زئولیت معدنی

فریدون اشرفی*، سید احمد بابانژاد**

محمد جواد بیانی***، محمد نوروزی****

چکیده

پساب‌های صنعتی و شهری به‌طور معمول شامل یون‌های فلزی هستند. وقتی که این یون‌های فلزی بیش از حد موجود باشند، می‌توانند برای موجودات آبی و سلامتی انسان زیانبار باشند. روش‌های معمول برای عمل بر روی چنین پساب‌هایی عبارت است از: رسوب‌دهی، لخته‌سازی، شناورسازی، فرایند صاف کردن غشایی، فرایند الکتروشیمیایی، فرایند تعویض یون، فرایندهای بیولوژیکی و واکنش‌های شیمیایی. هر روش مزیت‌ها و محدودیت‌هایی در کاربرد دارد. به دلیل گرانی بهای کربن فعال‌شده، پژوهشگران کاربرد مواد ارزان‌قیمت را برای حذف یون‌های فلزات مورد توجه قرار داده‌اند. در این پژوهش، روش تعویض یون برای سه یون فلزی مختلف، با استفاده از زئولیت معدنی کلینوپتیلولیت (Clinoptilolite) به‌طور تجربی بررسی گردید. یک پایلوت از P.V.C. و بستر کلینوپتیلولیتی طراحی و ساخته شد. نخست نمونه پساب به‌طور مصنوعی تهیه گشت که شامل غلظت‌های مختلفی از Co^{2+} و Fe^{2+} و Ni^{2+} در محلول بود. این محلول با دبی‌های مختلف از بستر عبور داده شد. نتایج آنالیز نشان داد که کلینوپتیلولیت قادر است این فلزات سنگین را حذف کند. همچنین نتایج نشان داد که سرعت حذف یون‌های Ni کمتر از سرعت حذف یون‌های Fe و Co است. نتایج آنالیز نشان داد که این نوع زئولیت میتواند

* عضو هیئت علمی دانشگاه پیام نور، مرکز ساری

** عضو هیئت علمی دانشگاه پیام نور، مرکز ساری

*** کارشناس ارشد مهندسی شیمی

**** عضو هیئت علمی دانشگاه پیام نور مرکز ساری

یون‌های فلزات سنگین Fe^{2+} ، Ni^{2+} و Cd^{2+} را از این پساب‌ها حذف کند. در پساب صنعتی نیز نرخ حذف یون Ni کمتر از نرخ حذف یون های Fe و Cd است. این پدیده به کوچکتر بودن اندازه ی یون Ni و الکترون‌گاتیوی بیشتر آن نسبت داده شد. مقاومت فیلمی در دبی بالا به دلیل کاهش ضخامت لایه استاتیکی کاهش می‌یابد.

کلیدواژه

فلزات سنگین، پساب‌ها، کلینوپتیلولیت، سرعت حذف یون، لایه استاتیکی.

مقدمه

اندازه‌گیری شده در آتمسفر در سه موقعیت مکانی مختلف و طیف‌های گزارش شده در آب شیرین و آب دریا نشان می‌دهد که غلظت این فلزات در منطقه‌ای مانند قطب جنوب که در فاصله نسبتاً زیادی از تأثیرهای انسانی بر محیط زیست قرار گرفته، به‌طور محسوسی کمتر از مناطق صنعتی است (Bowen, 1979).

منابع ناشی از فعالیت‌های بشر به‌طور عمده عبارت‌اند از: معدن‌کاری فلزات (Alloway & Ayres, 1993)، صنایع کشاورزی (خشنودی، ۱۳۷۰)، صنایع متالورژیکی، صنایع الکترونیک، باتری‌سازی و پساب‌های صنعتی (Kirk-Othmer; wang, 1994). فلزات مهم‌تر و واحدهای صنعتی که پساب آنها دارای این فلزات است در مقاله تحقیقی پاترسون (Patterson) نوشته شده است (Brigatti et. al. 1999; (Patterson, 1985, 1985; Rieth et.al. 2000).

روش‌های حذف فلزات سنگین

در یک روش (Benfield et. al. 1982; Eilbeck & Mottock, 1987; Freeman, 1989;

فلزات سنگین به‌طور عمده به گروهی از فلزات گفته می‌شود که چگالی آنها بالاتر از $kg.m^{-3}$ ۶۰۰۰ باشد. مهم‌ترین این عناصر به‌طور کلی، سرب، کادمیوم، کروم، مس، جیوه، نیکل، روی، وانادیوم و فلزات دیگری که در ارتباط با آلودگی سمی قرار می‌گیرند، هستند. باید اضافه کرد که عناصری مانند آرسنیک و سلنیوم نیز به دلیل خواص ویژه سمی، بسیار مورد نظر هستند. بیشتر این فلزات (به‌استثنا Mo) در pH پایین بسیار محلول بوده و قابلیت راهیابی به اجزای حیاتی موجودات زنده را دارند (چالکش امیری، ۱۳۷۶؛ حسینیان، ۱۳۷۷؛ خشنودی، ۱۳۷۰؛ زیوردار و دیگران، ۱۳۸۲، سعیدی، ۱۳۷۵).

منابع انتشار این فلزات در محیط زیست دو دسته است:

الف) منابع طبیعی،
ب) منابع ناشی از فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی.

در طبیعت فلزات سنگین در دسته عناصر کمیاب قرار می‌گیرند و روی هم‌رفته کمتر از یک درصد پوسته زمین را تشکیل می‌دهند (کریم‌پور،

ژئولیت طبیعی (Freeman, 1989; Patterson, 1985)، حذف برخی از فلزات سنگین بررسی شد. بیش از ۴۰ نوع ژئولیت طبیعی معدنی و ۱۵۰ نوع ژئولیت مصنوعی شناخته شده است (زیوردار و دیگران، ۱۳۸۲) که در این پژوهش نوع کلینوپتیلولیت با فرمول $Na_4[(AlO_2)_6(SiO_2)_6] \cdot 24H_2O$ به دلیل ویژگی‌های ساختاری آن، چه به‌عنوان الک مولکولی و چه به‌عنوان مبادله‌کننده یون انتخاب شد (زیوردار و دیگران ۱۳۸۲ - Kirk- Sawistowski, 1957; Othmer; Kihn, 1939).

مواد و روش‌ها

الف. آماده‌سازی پاپلوت

طراحی پاپلوت بر مبنای فیلتر شنی تند صورت گرفت که شامل دو قسمت میز هیدرولیکی و ستون (که قسمت اصلی پاپلوت است) می‌باشد. ژئولیت به‌کاررفته با دانه‌بندی معین در ستون قرار می‌گیرد. ژئولیت طبیعی به‌کاررفته دارای ترکیب زیر است:

۱. کلینوپتیلولیت ۹۶/۶۳ درصد وزنی
۲. هیولاندیت ۲/۴۰ درصد وزنی
۳. سایر ناخالصیها ۰/۷۹ درصد وزنی
۴. نسبت Si / Al ۴/۷۹ درصد وزنی

این نتیجه بر اساس آنالیز در آزمایشگاه پژوهندگان معدن شیمی به دست آمده است و همان طوری که نتیجه آنالیز نشان می‌دهد این ژئولیت طبیعی بیشتر از نوع کلینوپتیلولیت است.

ب. روش‌های تجربی

(Fergusson, 1980) می‌توان غلظت فلزات سنگین موجود در پساب‌ها را به‌وسیله رسوب‌دهی شیمیایی کاهش داد. بیشتر فلزات سنگین در حالت‌های هیدروکسید سولفید، کربنات و بعضی از ترکیبات دیگر، به‌طور نسبی نامحلول هستند.

جذب سطحی به کمک آلومینای فعال، سیلیکاژل، کربن فعال و برخی جاذب‌های طبیعی نیز روش دیگری است که درباره آن پژوهش شده است (Stephenson, 1994; Tiwari, 1995; McHale & McHale, 1994; Gadd, 1990; Wakley, 2000).

روش دیگر تبادل یونی است که به‌ویژه در سختی‌گیری آب کاربرد فراوانی دارد (Alloway & Ayres, 1993; Benfield et.al. 1982; Freeman, 1989; Patterson, 1985).

روش‌های بیولوژیکی نیز برای حذف بازیابی فلزات سنگین به کار می‌روند (Fergusson, 1980; Gadd, 1988).

اگرچه بیشتر اجزای بیولوژیکی قابل جذب هستند، در فرایندهای صنعتی گرایش به سمت استفاده از سامانه‌های میکروبی است (Magenkar & Lagvankar, 1984; Stephenson, 1994; Waldron, 1980).

در این پژوهش، با استفاده از جریان مایع درون بسترهای آکنده (Alloway & Ayres, 1993; Coulson, 1949)، ویژگی‌های سطحی و فضای خالی ذرات بستر (سعیدی، ۱۳۷۵؛ Sawistowski, 1957; Breck, 1974; Carman, 1937) و ویژگی‌های

این اندازه‌گیری‌ها برای عناصر کبالت، آهن و نیکل، به ترتیب در طول موج‌های ۲۴۰/۷، ۲۴۸/۳ و ۲۳۲/۰ نانومتر انجام گرفت. برای پر کردن ستون‌ها، بر اساس آزمایش‌های مقدماتی، از زئولیت باقی‌مانده بر روی الک شماره ۸ و الک شماره ۱۲ استفاده شد. سطح ویژه برای ذرات زئولیت باقی‌مانده بر روی الک شماره ۸، m^{-2} ۱۶۹۴ و برای ذرات زئولیت باقی‌مانده بر روی الک شماره ۱۲، m^{-2} ۳۶۶۰ محاسبه شد.

بهترین نتایج برای حذف هر سه یون باهم، برای زئولیت باقی‌مانده بر روی الک شماره ۱۲ و در دبی ۳/۵ لیتر بر دقیقه به دست آمد. نتایج حذف یون‌ها توسط بستر زئولیت باقی‌مانده بر روی الک‌های شماره ۸ و ۱۲ در جدول‌های شماره ۱ و ۲ آمده است.

محلول‌هایی از Fe^{2+} ، Co^{2+} و Ni^{2+} با غلظتی در حدود ۱۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه گردید و با دبی معین از پایلوت و بستر عبور داده شد. انتخاب این غلظت برای محلول‌ها به دلیل گستره و حد اندازه‌گیری دستگاه جذب اتمی بود. این آزمایش بر روی دانه‌بندی‌های مختلف زئولیت (باقی‌مانده بر روی الک شماره ۸ و باقی‌مانده بر روی الک شماره ۱۲) و هر بار با دبی‌های ۱/۵، ۳/۵، ۶ و ۱۰ لیتر بر دقیقه انجام شد. از هر محلول عبور داده‌شده از درون ستون در عمق‌های صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ سانتی‌متر سه نمونه برای اندازه‌گیری غلظت‌ها برداشته شد. به‌طور کلی برای هر یون ۱۴۴ اندازه‌گیری صورت گرفت. کلیه اندازه‌گیری‌ها با اسپکترومتری جذب اتمی به روش جذبی با لامپ‌های هالوکاتد توخالی انجام شد. منحنی کالیبراسیون برای هر فلز رسم و غلظت هر فلز بر اساس آن تعیین شد.

جدول ۱: تغییرات غلظت Co^{2+} ، Ni^{2+} و Fe^{2+} در عمق‌های مختلف بستر برای زئولیت باقی‌مانده بر روی الک شماره ۸

غلظت یون های Fe^{2+} ، Ni^{2+} و Cd^{2+} mg/lit			عمق بستر cm
Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	
نمونه ۱	نمونه ۱	نمونه ۱	
۱۰/۵۶	۱۰/۴۷	۱۰/۹۷	۰
۳/۶۳	۶/۴۳	۳/۸۳	۲۰
۱/۲۵	۳/۴۴	۱/۴۷	۴۰
۰/۵۳	۱/۲۲	۰/۴۷	۶۰
۰/۱۹	۰/۲۳	۰/۲۱	۸۰
۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۹	۱۰۰

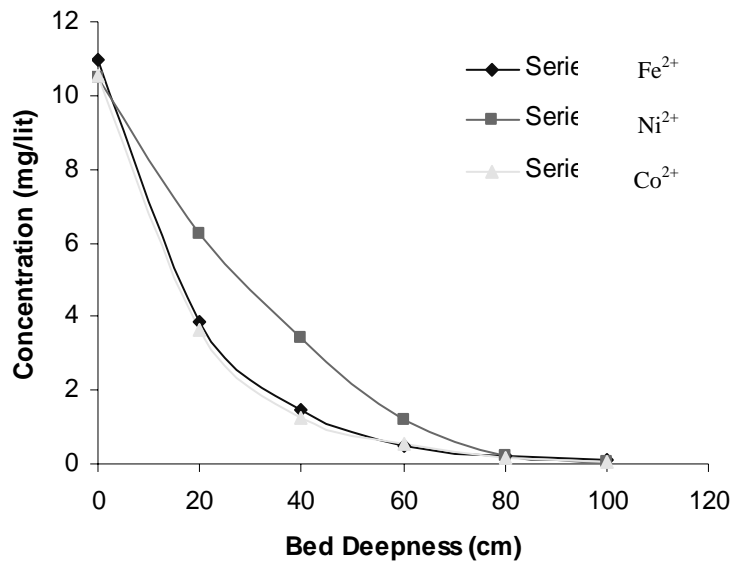
جدول ۲. تغییرات غلظت Co^{2+} ، Ni^{2+} و Fe^{2+} در عمق‌های مختلف بستر برای

ژئولیت باقی مانده بر روی الک شماره ۱۲

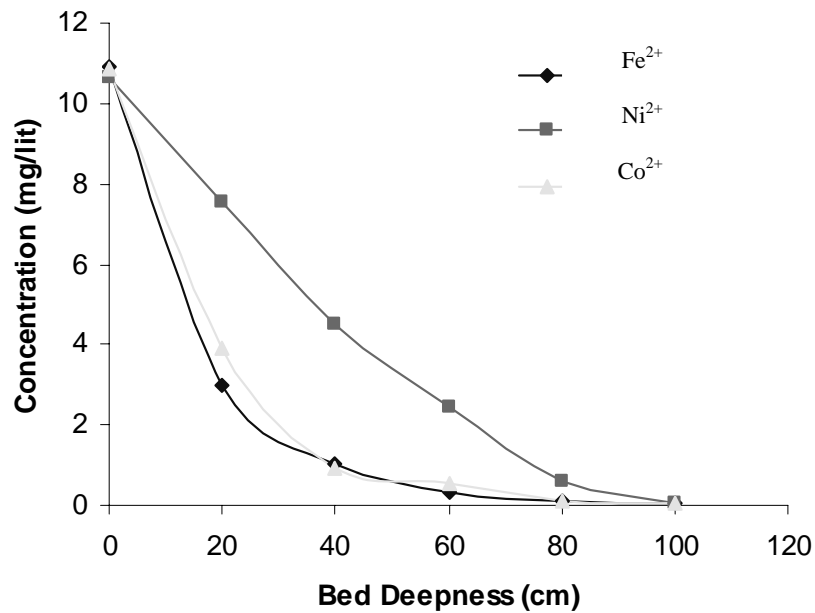
غلظت یون های Fe^{2+} ، Ni^{2+} و Cd^{2+} mg/lit			عمق بستر cm
Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	
نمونه ۲	نمونه ۲	نمونه ۲	
۱۰/۸۴	۱۰/۶۲	۱۰/۹۳	۰
۲/۹۳	۷/۵۴	۲/۹۶	۲۰
۰/۹۲	۴/۵۱	۱/۰۵	۴۰
۰/۵۲	۲/۴۲	۰/۳۳	۶۰
۰/۰۹	۰/۵۸	۰/۰۹	۸۰
۰/۰۳	۰/۰۷	۰/۰۸	۱۰۰

کمتری به شکل کاتیون وجود دارد. در نتیجه، فرایند تعویض یونی کمتر صورت پذیرفته، مقدار حذف یون کاهش می یابد. نمودار مقدار حذف یون های Fe^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} در عمق‌های مختلف بستر و در دبی $3/5 \text{ lit/min}^{-1}$ برای ژئولیت باقی مانده بر روی الک ۸ و ۱۲ مش در شکل های ۱ و ۲ رسم شده است.

همان طور که در جدول های ۱ و ۲ مشاهده می شود، مقدار حذف Ni^{2+} نسبت به Fe^{2+} و Co^{2+} کمتر است. این کاهش را می توان به کوچک تر بودن یون نیکل و بیشتر بودن الکترون گاتیوی آن نسبت به یون های کبالت و آهن نسبت داد. به همین دلیل Ni^{2+} تمایل بیشتری برای پیوند با آنیون موجود در محلول داشته، زمان



شکل ۱- نمودار نرخ حذف یونها در عمقهای مختلف بستر زئولیت برای زئولیت ۸ مش



شکل ۲- نمودار نرخ حذف یونها در عمقهای مختلف بستر زئولیت برای زئولیت ۱۲ مش

حدودی از آلودگی محیط زیست توسط زئولیت جلوگیری خواهد شد. به‌طور کلی، نتایج به‌دست آمده از این پژوهش را می‌توان بدین ترتیب طبقه‌بندی کرد:

۱. رابطه افت فشار با ارتفاع برای بسترهای حاوی ذرات زئولیت (کلینوپتیلولیت) با تقریب نسبتاً خوبی از رابطه ساویستوسکی (Sawistowski) پیروی می‌کند، اما نتایج به‌دست آمده از این بررسی نشان داد که تغییر دانه‌بندی یا سطح ویژه در راندمان حذف در غلظت‌های بررسی شده یون‌های Fe^{2+} ، Co^{2+} و Ni^{2+} تأثیر قابل توجهی ندارد. اگرچه حذف یون Ni^{2+} توسط زئولیت باقی‌مانده بر روی الک شماره ۸ بهتر است، انتخاب بستر زئولیت باقی‌مانده بر روی الک شماره ۱۲ به دلیل حذف بهتر هر سه یون با هم و آسانی کار در تلفیق آن با صافی شنی برای عبور محلول‌ها از روی بستر صورت گرفته است.

۲. مقدار حذف سه یون Fe^{2+} ، Co^{2+} و Ni^{2+} نشان داد که این مقدار برای Ni^{2+} نسبت به دو یون دیگر کمتر است که می‌تواند به کوچکتر بودن اندازه یونی و بالاتر بودن الکترونگاتیوی آن نسبت داده شود.

۳. نتایج حذف یون‌ها نشان داد که حذف یون‌های Co^{2+} ، Fe^{2+} در غلظت‌های آزمایش شده و در عمق ۵۰ سانتی‌متری از بستر تقریباً ۹۰ درصد بوده است، درحالی‌که این مقدار حذف برای نیکل در عمق ۸۰ سانتی‌متری از بستر به دست آمد.

۴. اثر تغییرات دبی بر راندمان حذف نشان داد که افزایش دبی تأثیر ناچیزی بر مقدار حذف یون‌های موردنظر داشته است. دلیل این امر تأثیر دبی بر زمان ماند محلول در بستر است. اما بر اساس آزمایش‌های انجام شده و اندازه‌گیری‌ها، حذف

در آزمایش دیگر (توسء مولفین) در آزمایشگاه یک نمونه از آب سخت از ستون شیشه‌ای محتوی زئولیت عبور داده شد و نتایج مشابهی در حذف یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} به دست آمد.

پ - بررسی تغییرات غلظت فلزات سنگین موجود در پساب های حقیقی

ابتدا غلظت فلزات سنگین موجود در ۳ نوع پساب که از کارخانجات چوب و کاغذ مازندران و نساجی طبرستان تهیه شده بود اندازه‌گیری شد که نتایج اندازه‌گیری در جدول شماره ۳ درج شده است.

در آزمایش دیگر در آزمایشگاه، یک نمونه از آب سخت از ستون شیشه‌ای محتوی زئولیت عبور داده شد و نتایج مشابهی در حذف یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری

با در نظر گرفتن بررسی‌های انجام‌شده، روش استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت می‌تواند به‌عنوان عامل حذف‌کننده فلزات سنگین - که به شکل کاتیونی در پساب‌ها وجود دارد - مطرح شود. این امر به دلیل سادگی روش و ارزان بودن این ماده نسبت به رزیت‌های حذف یون، که بسیار گران‌قیمت هستند، مورد توجه قرار گرفته است؛ اگرچه، اشکال عمده در استفاده از این روش آن است که به دلیل همین ارزان‌قیمت بودن زئولیت مصرفی، احیای آن ارزش اقتصادی ندارد، اما به نظر می‌رسد که با توجه به بهای فلزات سنگین ممکن است گاهی بازیابی آنها از زئولیت ارزش اقتصادی لازم را داشته باشد؛ به این ترتیب تا

زئولیت بستر پس از اشباع شدن باید بررسی گردد، تا از آلودگی محیط زیست توسط آن جلوگیری شود، اگر چه، آلودگی محیط زیست این زئولیت بستر بسیار کمتر از آلودگی توسط فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی و کشاورزی است.

سعیدی، محسن (۱۳۷۵)، «بررسی روش‌های مختلف حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی»، سمینار کارشناسی ارشد دانشکده عمران دانشگاه علم و صنعت ایران؛
کریم‌پور، محمدحسن (۱۳۷۸)، کانی‌ها و سنگ‌های صنعتی، دانشگاه فردوسی مشهد، ویرایش دوم؛

Alloway, B. J. (1990), *Heavy Metals in Soils*, (ed.), Blackis & Son;
Alloway, B. J. and D.C. Ayres (1993), *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Chapman X Hall;
Bowen, H. J. (1979), *Chimical Principles of Environmental Pollution*, Academic Press;
Benfield, L. D. et.al. (1982), *Process Chemistry for Water and Waste Water Treatment*, Prentice – Hall;
Breck, E. W. (1974), *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and User*, New York, John Wiley & Sons;
Brigatti, M. F. et. al. (1999), "Treatment of Industrial Waste Water", *Canad. J. Chem. Engin.:*

هر سه یون باهم با دبی ۳/۵ لیتر بر دقیقه نتایج بهتری به دست می‌دهد.

این پژوهش می‌تواند سرآغاز یک رشته از پژوهش‌ها در حذف فلزات سنگین از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی باشد که به روش ارزان‌تری انجام گیرد، به‌ویژه بازیابی فلزات سنگین از

منابع

چالکش امیری، محمد، (۱۳۷۶)، اصول تصفیه آب، نشر ارکان؛
حسینیان، سید مرتضی (۱۳۷۷)، اصول طراحی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری و پساب صنعتی، آینده سازان؛
خشنودی، محمد (۱۳۷۰)، مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان؛
زیوردار، مرتضی و دیگران (۱۳۸۲)، «بررسی و مقایسه روش‌های حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی» مجله مهندسی شیمی ایران، س سوم، ش؛

Carman, P.C. (1937), "Fluid flow through granular beds", *Trans. Inst. Chem. Eng.* 15: 150-166;
Coulson, J. M. (1949), "The flow of fluids through granular beds, effect of particle shap and void in streamline flow", *Trans. Inst. Chem. Eng.* 27: 237-257;
Eilbeck, W. J. and G. Mottock (1987), *Chemical Processes in Waste water Treatment*, Ellis horwood;
Freeman, H. M. (1980), *Standard Hand Book of Hazardous Waste Treatment and Disoposal*, (ed.), McGraw-Hill;
Fergusson, J. E. (1980), *The Heavy Elements Chemistry, Environmentation Impacts and Health Effects*, Pergamon Press;

- Gadd, G. M.** (1988), *Biothechnology*, Vol. 6b, VCH;
- (1990), *Chem. Ind.*, No. 13: 834-840;
- Kihn, E.** (1939), *Streamline Flow of Fluids Through Beds of Granular Materials*, Ph. D. Thesis, Univ. London;
- Kirk-Othmer**, *Encyucl. Of Chem.*, Vol. 15, 3d Edition;
- Magenkar, K. V. and A.L. Lagvankar** (1984), "Removal of chelated Ni from waste waters", Proc. 38th waste conf., Purdue Univer.;
- McHale, A.P. and S. McHale** (1994), "Microbio. Bioserption of metals potentain in the treatment of metal pollution", *Biotech. Adv.*, vol 12: 647-652;
- Patterson, J.W.** (1985), *Microbio. Bioserption of Metals poten tain in the Treatment of Metal Pollution*, Butter Worths;
- Rieth, R. et.al.** (2000), *Heavy Metal Ion Removal from Contaminated Water*, U.S. Environmental Protection Agency;
- Sawistowski, H.** (1957), "Flooding velocities in packed colomns operating at reduced pressures", *Chem. Eng. Sci.* 6: 138;
- Stephenson, T. et.al.** (1994), "Mechanism of metal removal in activated sludge", *J. Envir. Engin.*, Vol. 113, No. 5: 1074-1088;
- Tiwari, D. P.** (1995), "Hg (II) adsorption from aqueous solutions using rice husk ash", *J. Envir. Engin.*, Vol. 121, No. 6: 479-481;
- Wakley, J.J.** (2000), *Removal of Heavy Metals form waste water*, Brigham young University;
- Waldron, H. A.** (1980), *Metals in the Invironment*, (ed.), Academic Press;
- Wang, T. C.** (1994), "Envaluation of fe Oxid-Coated GAC for removal and recovery of Cu (II) form water", *Proc. National Conf.Engin.*, Boulder Colorado. ■