

بررسی کاهش کلسیم از آب‌های سخت به روش نورسنجی شعله‌ای با جاذب زئولیت 13X اصلاح شده

بهار خدادادی^{۱*}، فاطمه سادات آقامیری^۲، مریم بردبار^۳

۱. استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران
۲. کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران
۳. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۸، بازنگری: آبان ۱۳۹۸، پذیرش: دی ۱۳۹۸

چکیده: در این پژوهش برای نخستین بار، از زئولیت 13X به‌عنوان جاذب سازگار با محیط زیست برای حذف کاتیون کلسیم از محلول آبی به روش نورسنجی شعله‌ای استفاده شد. به منظور بهبود عملکرد جاذب، اصلاح‌کننده‌های متفاوت به‌کارگرفته شدند. بستر خام و اصلاح شده با روش‌های متفاوت از جمله طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، جذب و واجذب نیتروژن با روش BET بررسی شد. نتایج نشان داد که، زئولیت 13X اصلاح شده با سود ۱ مولار و اتیلن‌دی‌آمین‌تترااستیک اسید (EDTA) ۰.۲ مولار با درصد حذف ۸۹.۷۴٪ عملکرد خوبی در جذب کلسیم دارد. همچنین، به منظور بررسی تأثیر هم‌زمان عامل‌های آزمایش شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه کلسیم از طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ طرح مرکب مرکزی استفاده شد. برپایه نتایج به‌دست آمده، غلظت کلسیم و مقدار جاذب بیشترین تأثیر را در جذب کلسیم دارند. همچنین، برای بررسی رفتار جذب کلسیم، دو مدل هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ بررسی شدند. برای فرایند جذب کلسیم با جاذب، نتایج با مدل هم‌دمای لانگمویر با R^2 برابر با ۰.۹۹۹۸، بیشترین همخوانی را داشت. همچنین، مطابق نتایج به‌دست آمده، جاذب اصلاح شده قابلیت بازیابی و استفاده برای چندین بار را بدون کاهش چشمگیر در فعالیت دارد. از این‌رو، با توجه به نتایج و کارایی بالای جاذب‌ها برای جذب کلسیم، استفاده از این روش برای جذب کلسیم از آب‌های سخت توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: جاذب اصلاح شده، کاهش کلسیم، روش نورسنجی شعله‌ای، زئولیت 13X.

مقدمه

زیرزمینی (چشمه و چاه) است [۱ و ۲]. یکی از بیشترین مشکلات مربوط به آب، سختی آن است که همه ساله میلیون‌ها دلار در جهان صرف نگهداری و تعمیرات تجهیزات و لوله‌کشی‌های آسیب دیده از آن می‌شود. روش‌های متفاوتی برای کاهش و یا حذف

با وجود اینکه آب حدود ۶۸٪ سطح زمین را پوشانده ولی تنها یک درصد این آب‌ها شیرین و قابل‌استفاده هستند که به صورت آب‌های سطحی (جویبار، رودخانه و دریاچه‌ها) و یا آب‌های

فلزات سنگین و همچنین، جذب کلسیم و منیزیم با زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولیت) بررسی شده است [۹ تا ۱۲]. همچنین، جذب کادمیم و روی، با زئولیت 4A و 13X و بنتونیت بررسی شده است [۱۳ و ۱۴]. جذب کلسیم و منیزیم نیز با سنگ‌های پامیس (سنگ آتشفشانی متخلخل تشکیل شده از Al_2O_3 و SiO_2 با تراکم بسیار کم در حدود $(g/cm^3) 0.65 - 0.35$ و ظرفیت جذب آب ۲۰ تا ۳۰ درصد) طبیعی و اصلاح‌شده بازی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴]. در پژوهش دیگری، حذف منیزیم با بنتونیت و زئولیت اصلاح شده با روش شیمیایی (اسید) و گرمایی (کلسینه‌شدن و به کمک امواج میکروویو) بررسی شده است [۱۵]. در پژوهش دیگری، از کربن فعال تهیه شده از تف‌کافت^۱ مواد کربنی مانند زغال سنگ، چوب، هسته و یا پوسته میوه‌ها، برای کاربردهای متفاوتی مانند حذف فلزات سنگین کادمیم، سرب، روی، جیوه و مواد آلی مانند رنگ و ترکیب‌های فنلی استفاده شده است.

از میان تمام جاذب‌های به‌کارگرفته شده، یکی از جاذب‌های بسیار پرکاربرد، زئولیت‌ها هستند که در کنار کاربردهای کاتالیتی، دارای کاربردهای متنوعی در حوزه زیست‌محیطی هستند [۸]. زئولیت‌ها تاکنون در صنایع متفاوتی مانند نفت و پتروشیمی، دارویی، کاغذسازی، صنایع نسوز و سرامیک و صنایع شوینده، همچنین، در دامپروری و از همه مهم‌تر در تصفیه و پاکسازی فاضلاب‌های شهری، صنعتی و هسته‌ای (از آلایندگی‌های مضر مانند کاتیون‌های عناصر سنگین مانند روی، کادمیم، مس، آهن، جیوه و آنیون‌های مضر مانند سیانیدها و رادیوایزوتوپ‌هایی مانند سزیم و استرانسیم)، کاربرد تجاری پیدا کرده‌اند [۱۶ تا ۲۰]. به طور کلی، سه عامل مهم شامل ساختار شیمیایی، فراوانی و قابلیت دسترسی و نیز ارزش اقتصادی تعیین‌کننده زمینه‌های کاربردی تجاری زئولیت‌ها است.

در این پژوهش برای نخستین بار، از زئولیت 13X به‌عنوان جاذب سازگار با محیط‌زیست برای حذف کاتیون کلسیم از محلول آبی به روش نوریسنجی شعله‌ای استفاده شد. به منظور بهبود عملکرد جاذب، اصلاح‌کننده‌های متفاوت به‌کارگرفته شده

سختی از آب وجود دارد که هر روش مزایا و معایب ویژه‌ای دارد. از جمله روش‌های کاهش سختی آب می‌توان سبک‌کردن با آب آهک و سدیم کربنات، سبک‌کردن با سود، الکترودیالیز، تقطیر، انجماد، اسمز معکوس و تبادل یون را نام برد [۳ و ۴].

در این روش‌ها، حجم لجن تولید شده زیاد است. از طرفی، به‌علت به‌کارگیری مواد شیمیایی متفاوت این روش‌ها به‌طور معمول پرهزینه و وقت‌گیر هستند. در میان روش‌های متفاوت برای سختی‌زدایی آب، روش جذب کارایی بیشتری نسبت به روش‌های دیگر دارد [۲ تا ۶]. از این روش می‌توان برای جداسازی عناصر نامطلوب و یا برخی از ناخالصی‌ها از محلول مورد نظر استفاده کرد. مهم‌ترین کاربرد این فرایند در تصفیه آب و فاضلاب‌های شهری و صنعتی است؛ زیرا بخش عمده‌ای از این‌گونه فاضلاب‌ها را مواد آلوده‌کننده تشکیل می‌دهد که به‌راحتی با فرایند جذب سطحی قابل جداسازی است [۷].

فرایند جذب سطحی با یک جاذب جامد و با سازوکارهای متفاوتی مانند جذب فیزیکی، جذب شیمیایی و تبادل یون انجام می‌شود که از فرایندهای قدیمی و پرکاربرد برای حذف کاتیون‌ها، آنیون‌ها و سایر آلاینده‌ها مانند مواد آلی است. ویژگی‌ها و مزایای مهم این روش مانند سادگی عملیات، بالابودن سرعت فرایند، مصرف انرژی پایین، عدم تولید لجن، قابلیت کاهش جاذب، بازیافت یون‌های جذب شده، امکان استفاده در مقیاس‌های متفاوت و همچنین، هزینه‌های پایین و مقرون به‌صرفه‌بودن موجب استفاده زیاد این روش در مقیاس صنعتی و کاربردهای پژوهشی شده است [۸]. جاذب‌های معدنی و آلی گوناگونی در روش جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرند و هر ساله تعداد زیادی کار پژوهشی و مقاله در زمینه تهیه و بهبود ویژگی جاذب‌ها برای کاربردهای متفاوت انجام می‌شود. برای مثال، برای حذف یون $Cu(II)$ از محلول آبی جلبک سبز یولوتریکس زوناتا به‌عنوان جاذب به‌کارگرفته شده است. برای حذف یون $Pb(II)$ از محلول‌های آبی از کربن فعال به‌دست آمده از مخروط‌های کاج اروپایی سیاه استفاده شده است. در بررسی دیگر، حذف کاتیون

1. Pyrolysis

بار گریزانه به منظور کاهش pH و نزدیک شدن به pH آب مقطر شسته شدند. در نهایت، تمامی بسترها در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت برای خشک شدن کامل قرار داده شدند.

عامل‌دار کردن زئولیت‌های 13X اصلاح شده با سود با به کارگیری EDTA
برای دستیابی به مقدار غلظت بهینه از EDTA، غلظت‌های ۰٫۱، ۰٫۲ و ۰٫۳ مولار آن برای عامل‌دار کردن بسترهای زئولیتی اصلاح شده با غلظت‌های متفاوت از سود، به کار گرفته شد. برای این منظور، ۱ گرم از تمام زئولیت‌های اصلاح شده به طور جداگانه، همراه با ۱۵ میلی‌لیتر از غلظت‌های متفاوت از EDTA در بشر ریخته و به مدت ۲۴ ساعت بر همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، بسترهای عامل‌دار شده چندین بار با آب مقطر شسته و برای خشک شدن در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شدند.

جذب کلسیم به کمک جاذب‌های اصلاح شده
در این مرحله، برای انتخاب بهترین بستر اصلاح شده به منظور جذب کلسیم، ۰٫۱۶ گرم از بسترهای اصلاح شده به همراه ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۴۰۰ ppm از کلسیم کلرید در داخل بشر ریخته و به مدت ۴ ساعت بر تکانه‌دهنده قرار داده شدند. سپس، به مدت ۳ دقیقه و با دور ۳۸۵۰ rpm گریزانه شدند. پس از آن، محلول از بستر، برای انجام آزمون تشخیص مقدار کلسیم حذف شده، جدا شد.

انجام آزمون نورسنجی شعله‌ای و واسنجی دستگاه
برای انجام آزمون نورسنجی شعله‌ای ابتدا ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰۰ ppm از کلسیم کلرید ساخته و سپس، از آن محلول‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ ppm در بالن‌های ۵۰ میلی‌لیتری ساخته شد. سپس، صفر تا صد دستگاه با آب مقطر و کلسیم کلرید با غلظت ۱۰۰۰ ppm مشخص شد. به منظور

است. همچنین، به منظور بررسی تأثیر همزمان عامل‌های آزمایش شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه کلسیم از طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ طرح مرکب مرکزی استفاده شد. رفتار جذب کلسیم، با دو مدل هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد. توانایی بازیابی و به کارگیری دوباره جاذب اصلاح شده نیز مورد آزمون قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

زئولیت 13X (نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر با ۳، اندازه حفره‌ها برابر با ۹ تا ۱۰ Å و درصد جذب (m/m) بیشتر از ۲٫۶) از شرکت سیگما آلدریج، سدیم هیدروکسید ۹۷٪ از شرکت مرک، کلسیم کلرید ۹۹٪ از شرکت سیگما آلدریج، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ از شرکت سیگما آلدریج خریداری و بدون خالص‌سازی دوباره استفاده شدند.

دستگاه نورسنج شعله‌ای صنعتی مدل PFP7 ساخت شرکت JENWAY انگلستان، pH متر مدل ۸۲۷ متروم (METROHM)، ساخت سوئیس، ترازوی آنالیتیک مدل Sartorius، دستگاه FTIR مدل Magna-IR-550 ساخت شرکت Nicolet، میکروسکوپ مدل VG2080573IR با ولتاژ بالا برابر ۱۰ کیلوولت و خلأ بالا برای تصاویر SEM و دستگاه BET مدل BELSORP-mini II ساخت شرکت ژاپنی MicrotracBEL به کار گرفته شده است.

اصلاح زئولیت 13X با سود

برای اصلاح بستر زئولیت ابتدا برای دستیابی به مقدار بهینه از سود در سه بشر هر کدام به مقدار ۴ گرم از زئولیت به همراه ۲۰ میلی‌لیتر سود با غلظت‌های ۰٫۵، ۱ و ۱٫۵ مولار ریخته و به مدت ۲ ساعت بر همزن مغناطیسی هم‌زده شدند. سپس، به مدت ۲۴ ساعت خیسانده شد. در ادامه، زئولیت‌های اصلاح شده با غلظت‌های متفاوت از سود به کمک آب مقطر و انجام چندین

نهایت، نمودارهای پارتو، اثر اصلی، برهم‌کنش عامل‌ها، کانتورها و سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. در هر یک از این آزمایش‌ها، مقدار ۲۰ میلی‌لیتر محلول کلسیم کلرید با غلظت‌های متفاوت (۷۵، ۲۵۰، ۴۲۵، ۶۰۰ و ۷۷۵ ppm) و مقادیر متفاوت جاذب (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ گرم بر لیتر) در pHهای متفاوت (۲/۵، ۳/۵، ۴/۵، ۵/۵، ۷/۵، ۱۰/۵ و ۱۲/۵)، تنظیم شده با کلریدریک اسید غلیظ و در زمان‌های ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ دقیقه در دمای محیط بر تکاننده قرار داده شد تا خوب هم‌زده شود. سپس، محلول با دستگاه گریزانه از جاذب جدا شد. در نهایت، غلظت کلسیم باقی‌مانده، با دستگاه نورسنج شعله‌ای و رسم نمودار واسنجی، محاسبه شد.

بررسی هم‌دمای جذب

برای بررسی هم‌دمای جذب، غلظت‌های ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ ppm از کلسیم کلرید با شرایط نقطه بهینه اندازه‌گیری شد. دو هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد. هم‌دمای جذب لانگمویر به صورت معادله ۱ بیان شده است.

$$q_e = (Q_0 K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

که در آن، q_e مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، Q_0 حداکثر ظرفیت پوشش تک لایه (mg/g)، K_L ثابت هم‌دمای لانگمویر (L/mg)، C_e غلظت تعادلی جذب (mg/L یا ppm) است و عامل‌های هم‌دمای لانگمویر با تبدیل معادله آن به صورت خطی تعیین می‌شود (معادله ۲).

$$(1/q_e) = (1/Q_0) + (1/Q_0 K_L C_e) \quad (2)$$

با توجه به معادله ۳، با رسم منحنی $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ خط راستی با شیب $1/Q_0 K_L$ و عرض از مبدأ $1/Q_0$ به دست می‌آید و به این ترتیب Q_0 و K_L را می‌توان تعیین کرد.

هم‌دمای جذب فروندلیچ به صورت معادله ۳ بیان می‌شود.

$$Q_e = K_f C_e^{(1/n)} \quad (3)$$

دستیابی به نمودار واسنجی، دستگاه با غلظت‌های استاندارد ساخته شده از کلسیم کلرید واسنجی شد. در نهایت، نشر نمونه‌های به‌دست آمده از بسترها خوانده شد. غلظت کلسیم به کمک نمودار واسنجی به‌دست آمد و بسترهای مناسب برای ادامه کار مشخص شد.

بهینه‌سازی فرایند جذب

در این پژوهش، با کمک نرم افزار مینی‌تب از طرح مرکب مرکزی (CCD) با هفت تکرار در نقطه مرکزی، برای ۴ متغیر و در ۵ سطح استفاده شد. در این بررسی، متغیرهای مستقل شامل pH محلول (X1)، زمان تماس (X2) برحسب دقیقه، مقدار جاذب (X3) برحسب گرم به ازای یک لیتر از محلول کلسیم، غلظت اولیه یون کلسیم (X4) برحسب ppm بود. جدول ۱ متغیرهای مستقل و سطح‌ها را نشان می‌دهد.

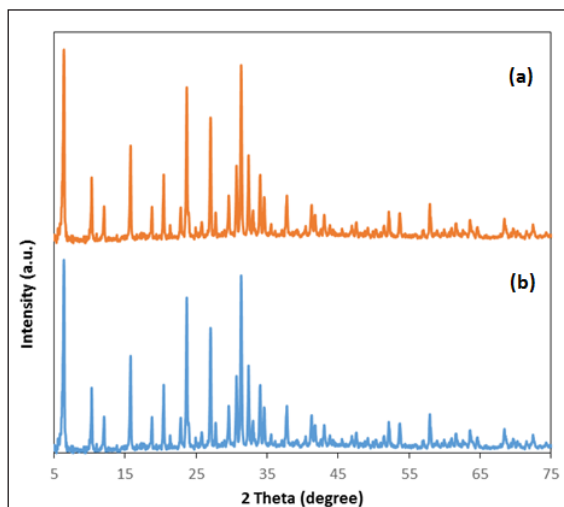
جدول ۱ متغیرهای مستقل و سطح‌ها

متغیر	نماد	سطح‌ها				
		-۲	-۱	۰	+۱	+۲
pH	X1	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰	۱۲/۵
زمان تماس (دقیقه)	X2	۱	۳	۵	۷	۹
مقدار جاذب (g/l)	X3	۲	۴	۶	۸	۱۰
غلظت اولیه یون کلسیم (ppm)	X4	۷۵	۲۵۰	۴۲۵	۶۰۰	۷۷۵

سهولت به‌کارگیری روش یادشده و امکان بررسی برهم‌کنش عامل‌ها دلیل استفاده از این روش است. به این منظور، ۳۱ آزمایش طراحی و عوامل متفاوت بهینه شدند. آزمایش‌ها با بستر زئولیتی اصلاح شده با سود ۱ مولار و EDTA، ۰/۲ مولار انجام شد. در ادامه، مقدار کلسیم حذف شده با دستگاه نورسنج شعله‌ای اندازه‌گیری و نتایج به‌صورت درصد حذف، وارد نرم‌افزار شد. در

در شکل‌های ۱-b و ۱-c، به ترتیب طیف FTIR مربوط به زئولیت 13X اصلاح شده پیش و پس از جذب کلسیم مشاهده می‌شود. برپایه این طیف‌ها، تغییر قابل توجهی در نوارهای مربوط به گروه‌های عاملی مشاهده نمی‌شود. با توجه به این که اصلاح انجام شده بر زئولیت 13X شیمیایی نیست، عدم تشکیل گروه‌های عاملی جدید و تغییر نکردن موقعیت نوارهای طیف FTIR قابل توجه است [۲۰ تا ۲۳].

برای مشخص شدن ساختار بلوری بستر زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده و بررسی تخریب احتمالی ساختار بستر پس از اصلاح از پراش پرتو ایکس (XRD) به کار گرفته شد. برپایه الگوی XRD بستر زئولیت اصلاح نشده (شکل ۲-a)، حضور پیک‌های موجود در 2θ های ۶٫۲۱، ۱۰٫۱۰، ۱۱٫۷۷، ۱۵٫۵۰، ۱۸٫۵۴، ۲۰٫۲۱، ۲۲٫۸۰، ۲۳٫۷۳، ۲۴٫۸۶، ۲۵٫۶۱، ۲۶٫۸۳، ۲۷٫۶۱، ۲۹٫۴۳، ۳۰٫۵۶، ۳۱٫۱۸، ۳۱٫۸۰، ۳۲٫۷۹، ۳۴٫۴۳، ۳۳٫۱۰، ۳۳٫۷۹، ۳۵٫۳۹، ۴۱٫۱۳، ۴۱٫۶۲، ۴۱٫۶۲ و ۳۷٫۵۹ درجه نشان دهنده ساختار مکعبی زئولیت است که با الگوی (JCPDS No.: 00-012-0228) زئولیت همخوانی دارد. شکل ۲-b، الگوی XRD بستر زئولیت اصلاح شده را نشان می‌دهد که مطابق این الگو، موقعیت پیک‌ها تغییر محسوسی نکرده است که نشان می‌دهد ساختار بستر اصلاح شده، تخریب نشده است. می‌توان نتیجه گرفت که EDTA بر سطح بستر قرار گرفته و وارد ساختار آن نمی‌شود [۲۴].

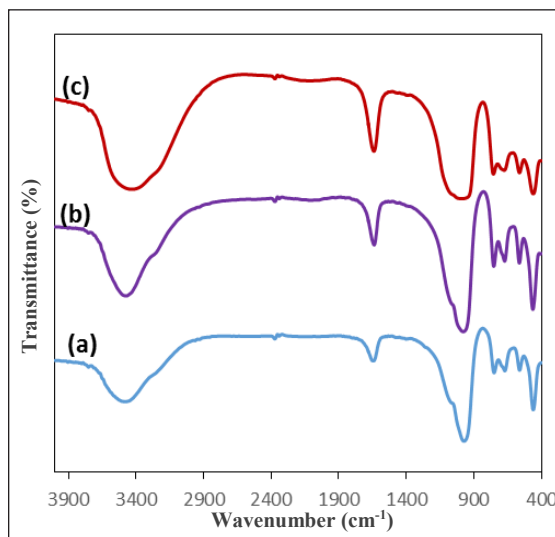


شکل ۲ الگوی XRD نمونه زئولیت اصلاح نشده (a) و اصلاح شده (b)

که در آن، n و K ضرایب هم‌دما فروندلیچ هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب مربوط می‌شوند. با رسم نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ ، خطی به وجود می‌آید که شیب آن $1/n$ و عرض از مبدأ آن K است.

نتیجه‌ها و بحث

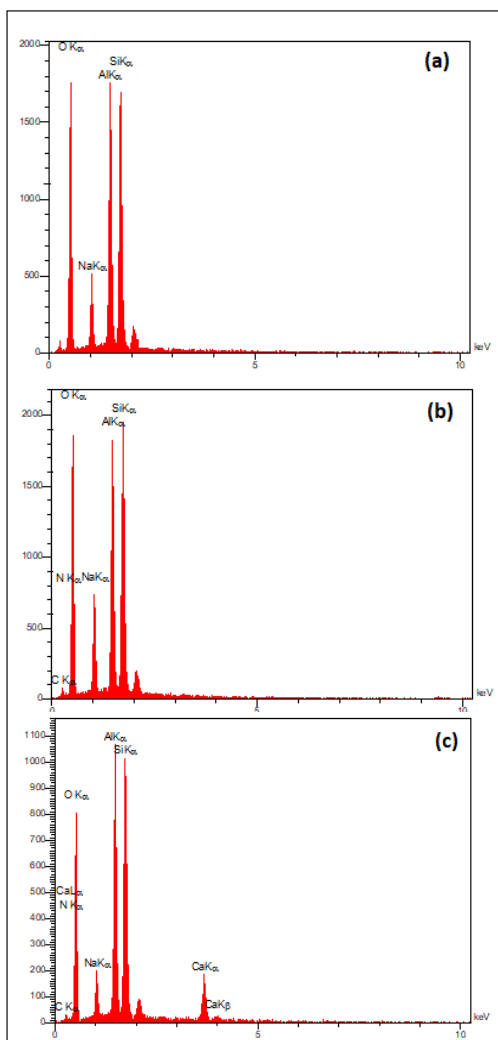
شناسایی جاذب زئولیت‌های 13X اصلاح نشده، اصلاح شده و زئولیت 13X اصلاح شده پس از جذب کلسیم برای شناسایی گروه‌های عاملی زئولیت 13X اصلاح نشده و زئولیت 13X اصلاح شده پیش و پس از جذب کلسیم، از روش طیف‌سنجی FTIR، استفاده شد. شکل ۱ این طیف‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱ طیف FTIR زئولیت‌های 13X اصلاح نشده (a)، اصلاح شده (b) و زئولیت 13X اصلاح شده پس از جذب کلسیم (c)

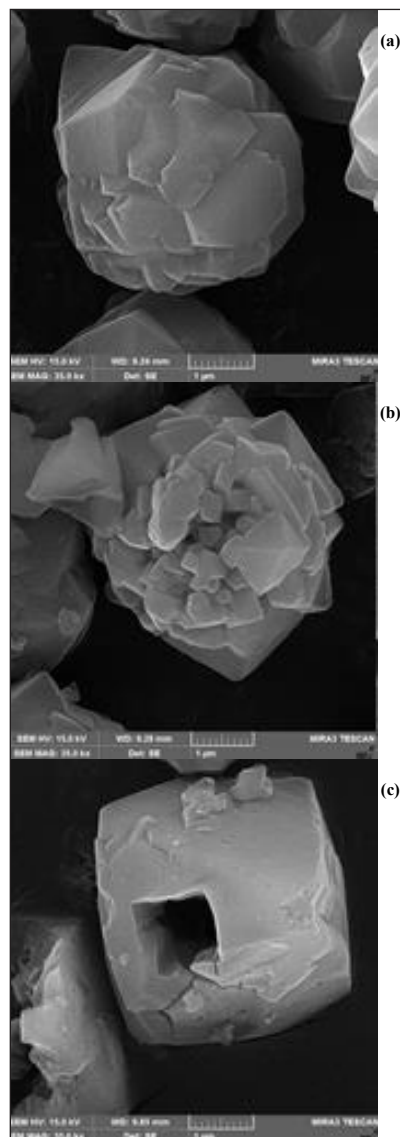
همان‌طور که در شکل ۱-a مشاهده می‌شود، نوارهای موجود در گستره ۶۲۰ تا 746 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند Si-Al - در شبکه زئولیت 13X است. همچنین، نوارهای مشاهده شده در ناحیه‌های 967 cm^{-1} و 1062 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Al-O-Si و Si-O-Si در زئولیت 13X هستند. نوارهای موجود در ناحیه 1600 cm^{-1} و گستره 3500 تا 3700 cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل آزاد و آب موجود در زئولیت 13X هستند.

رای تجزیه عنصری بستر زئولیتی خام و اصلاح شده پیش و پس از جذب کلسیم، طیف سنجی EDS انجام شد و با توجه به نتایج، در بستر خام زئولیت 13X حضور عناصر اکسیژن، سدیم، آلومینیم و سیلیکون تأیید شد. نتایج EDS زئولیت پس از اصلاح با سود و همچنین، EDTA، حضور عناصر کربن و نیتروژن را نیز نشان می‌دهد که دلیلی بر انجام موفقیت‌آمیز اصلاح بستر است. شکل ۴-۵، نتایج طیف‌سنجی EDS بستر زئولیتی پس از جذب کلسیم را نشان می‌دهد که حضور عنصر کلسیم، انجام موفقیت‌آمیز فرایند جذب را تأیید می‌کند.



شکل ۴ طیف‌های EDS زئولیت 13X اصلاح نشده (a)، زئولیت 13X اصلاح شده (b) و زئولیت 13X اصلاح شده پس از جذب کلسیم (c)

برای ریخت‌شناسی بستر، تصاویر FESEM نمونه‌ها گرفته شد. شکل ۳ تصاویرهای FESEM زئولیت 13X اصلاح نشده و زئولیت 13X اصلاح شده پیش و پس از جذب کلسیم را نشان می‌دهد. برپایه این تصاویرها، زئولیت‌ها ریخت یکسان دارند و کروی شکل و هموار هستند. نتایج نشان می‌دهد که سطح زئولیت در اثر اصلاح ناهموار شده است که این رخداد موجب افزایش سطح مؤثر بستر و در نتیجه سبب افزایش فرایند جذب می‌شود.



شکل ۳ تصاویر FESEM زئولیت 13X اصلاح نشده (a)، زئولیت 13X اصلاح شده (b) و زئولیت 13X اصلاح شده پس از جذب کلسیم (c)

با توجه به جدول ۳، از میان بسترهای اصلاح شده، زئولیت اصلاح شده با سود ۱ مولار و EDTA با غلظت ۰٫۲ مولار، بیشترین مقدار درصد جذب کلسیم را داشت. در دستگاه نورسنج شعله‌ای ممکن است شعله اختشاشاتی داشته باشد که ناشی از سرعت رسیدن سوخت (کاهش و یا افزایش فشار گاز) و وجود ترکیب های ناشی از ناقص سوختن سوخت (در کار حاضر، گاز طبیعی) و همچنین، تغییرات در سرعت رسیدن نمونه به دلیل تغییر در سرعت پمپ نمونه باشد. به همین دلیل، دستگاه در هر بار استفاده با غلظت‌های استاندارد از محلول کلسیم کلرید واسنجی و نمودار واسنجی آن رسم شد و معادله خط به‌دست آمد. به این ترتیب درصد جذب کلسیم محاسبه شد.

به کمک معادله ۴ درصد حذف کلسیم از محلول آبی به‌دست آمد.

$$\text{Ca} \text{ درصد حذف} = (C_0 - C_e / C_0) \times 100 \quad (4)$$

که در آن، C_0 غلظت اولیه کلسیم در محلول بر حسب (mg/l) و C_e غلظت تعادلی کلسیم در محلول بر حسب (mg/l) است. با توجه به افزایش مقدار جذب کلسیم بعد از اصلاح می‌توان نتیجه گرفت که سود با بازی کردن سطح زئولیت، شرایط را برای عملکرد بهتر EDTA فراهم می‌کند. از آن‌جا که pH نقطه بار صفر زئولیت 13X حدود ۸٫۷ است، در محیط‌های اسیدی و کمتر از این pH به دلیل پروتونه‌شدن سطح جاذب، تمایل به جذب یون‌های کلسیم کاهش می‌یابد. از طرفی، در محیط اسیدی به علت آبکافت شبکه آلومینیمی تعویض یون H^+ انجام می‌شود و ظرفیت مبادله‌ی یون کاهش می‌یابد. در نتیجه، برای جلوگیری از پروتونه شدن سطح جاذب و امکان عملکرد بهتر EDTA از سود استفاده شد. در واقع، حضور سود برای جلوگیری از پروتونه شدن سطح جاذب و عملکرد بهتر EDTA لازم است. از طرفی، EDTA در ساختار خود دو گروه اسیدی دارد که می‌تواند با سطح زئولیت، در محیط بازی ناشی از حضور سود، واکنش اسید-باز برونسند-لوری انجام دهد. همچنین، امکان انجام واکنش اسید و باز لوئیس بین اوریتال‌های خالی اتم‌های آلومینیم و سیلیکون

برای اندازه‌گیری سطح مؤثر نمونه‌ها روش BET به‌کارگرفته شد. جدول ۲ سطح مؤثر زئولیت را به ترتیب پیش و پس از اصلاح نشان می‌دهد، با توجه جدول ۲ مقدار مساحت سطح as در اثر اصلاح افزایش یافته است.

جدول ۲ سطح مؤثر زئولیت پیش و پس از اصلاح

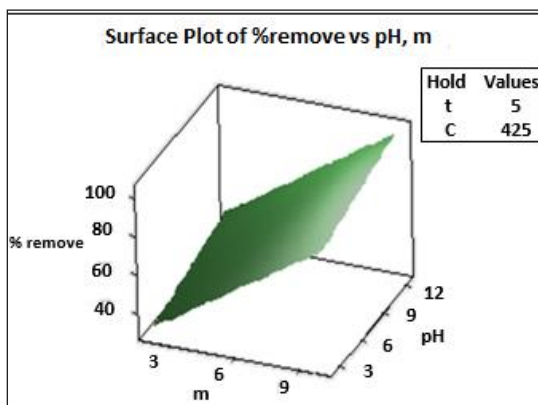
نمونه	سطح مؤثر ($m^2 \cdot g^{-1}$)
زئولیت پیش از اصلاح	۶۶۷
زئولیت اصلاح شده	۶۹۱

بررسی جذب کلسیم به کمک جاذب‌های اصلاح شده و اصلاح نشده در این مرحله، برای انتخاب بهترین بستر اصلاح شده برای جذب کلسیم، در آزمایش های متفاوت، ۰٫۱۶ گرم از بسترها، به همراه ۲۰ میلی لیتر از محلول ۴۰۰ ppm از کلسیم کلرید در داخل بشر ریخته و به مدت ۴ ساعت بر تکاننده قرار داده شدند. سپس، به مدت ۳ دقیقه و با دور ۳۸۵۰ rpm گریزانه شدند و محلول از بستر برای نورسنجی شعله‌ای و تشخیص مقدار کلسیم حذف شده، جدا شد. نتایج در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳ درصد‌های جذب کلسیم با جاذب زئولیتی اصلاح شده با انواع اصلاح‌کننده‌ها

درصد جذب کلسیم	اصلاح کننده	
	NaOH (M)	EDTA (M)
۸۷٫۳۸	۰٫۵	-
۸۷٫۳۸	۱٫۰	-
۸۷٫۳۸	۱٫۵	-
۸۲٫۶۶	۰٫۵	۰٫۱
۸۷٫۳۸	۰٫۵	۰٫۲
۸۵٫۰۲	۰٫۵	۰٫۳
۸۲٫۶۶	۱٫۰	۰٫۱
۸۹٫۷۴	۱٫۰	۰٫۲
۸۵٫۰۲	۱٫۰	۰٫۳
۸۷٫۳۸	۱٫۵	۰٫۱
۸۵٫۰۲	۱٫۵	۰٫۲
۸۲٫۶۶	۱٫۵	۰٫۳

شاخصی که برای تعیین اثر هر کدام از عامل‌ها بر بازده حذف در مدل به کار می‌رود، شاخص P است. شاخص P کوچک‌ترین سطح معناداری است که برای آن فرض صفر در آزمون مورد نظر رد می‌شود. به‌طور معمول، ابتدا یک سطح بیشینه قابل قبول انتخاب شده و در صورتی که شاخص P کمتر از آن باشد، فرض صفر رد و در غیر این صورت مورد تأیید قرار می‌گیرد. برای اینکه درستی عامل‌ها با درصد اطمینان ۹۵٪ اثبات شود، بایستی این شاخص کمتر از ۰٫۰۵ باشد و اگر بیشتر از ۰٫۰۵ باشد، آن عامل حذف می‌شود. آزمون آماری آنالیز واریانس نشان می‌دهد که شاخص P برای تمام عبارات در مدل آورده شده، تا سه رقم با معنای صفر است. پس به درستی می‌توان نتیجه گرفت که مدل معنادار است. شاخص P نزدیک به صفر برای عبارات خطی نشان دهنده تأثیر مستقیم عامل‌های فرایند بر درصد جذب کلسیم است. همان‌طور که گفته شد، هدف از طراحی و انجام آزمایش‌ها در این بخش، به‌دست آوردن نقاط بهینه برای جذب کلسیم بود. برای به‌دست آوردن نقاط بهینه جذب کلسیم با بستر اصلاح شده، نمودارهای پاسخ سطح مربوط به آن رسم شد. برای نمونه یکی از نمودارهای پاسخ سطح در شکل ۷ آورده شده است.



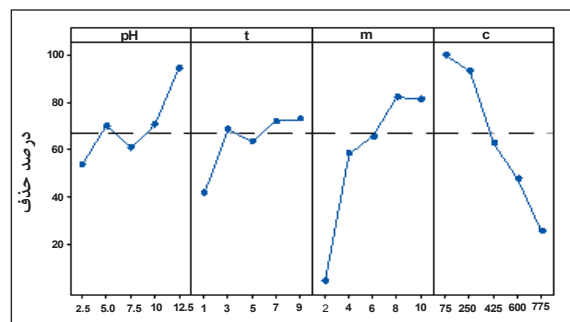
شکل ۷ نمودار سطح پاسخ

مقادیر بهینه عامل‌های مؤثر بر جذب شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه یون کلسیم به‌عنوان عامل‌های اصلی در جدول ۴ گزارش شده‌اند.

موجود در سطح زئولیت و زوج الکترون‌های آزاد مربوط به N در EDTA، وجود دارد.

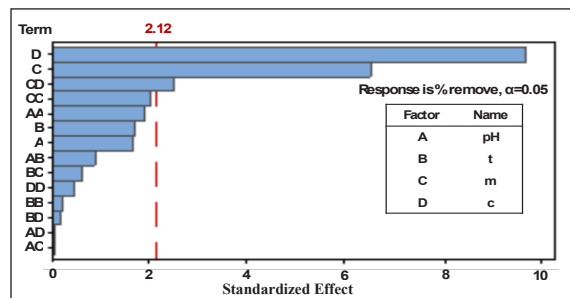
بهینه‌سازی فرایند جذب و تعیین نقطه بهینه

همان‌طور که گفته شد، در این پژوهش، بهینه‌سازی عددی با نرم‌افزار مینی‌تب به روش پاسخ برای تعیین مقدار دقیق بهینه متغیرهای مستقل برای رسیدن به بیشترین جذب کلسیم با جاذب زئولیتی انجام شد. شکل ۵ تأثیر فاکتورهای اولیه بر جذب کلسیم را نشان می‌دهد. برپایه نمودار مشخص است که در این پژوهش، همه متغیرهای در نظر گرفته شده مانند زمان تماس، pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه یون کلسیم دارای نقطه بهینه در دامنه انتخاب شده، هستند. بنابراین، این موضوع روشن است که دامنه‌ها به درستی انتخاب شده‌اند.

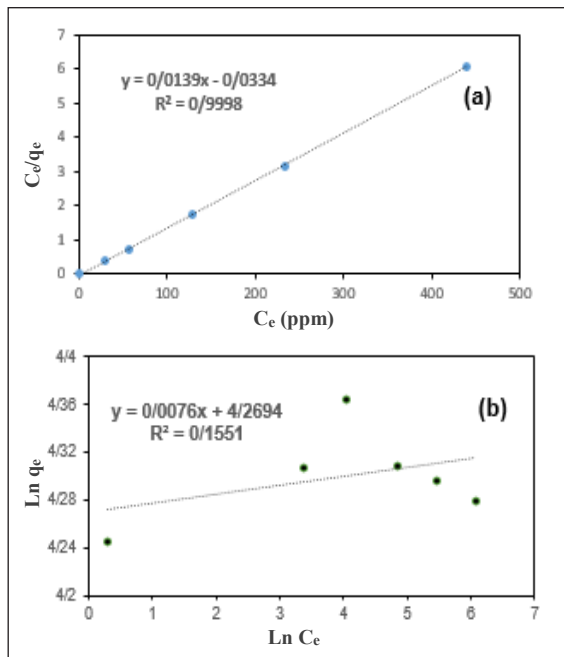


شکل ۵ نمودار تأثیر عامل‌های اولیه بر جذب کلسیم

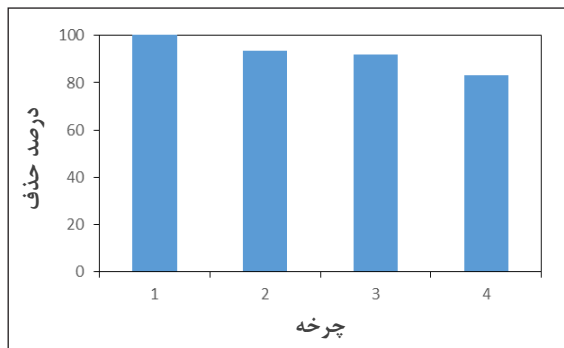
نمودار پارتو (شکل ۶) بیان‌کننده تأثیر عامل‌ها بر فرایند جذب است. برپایه شکل ۶ از بین عامل‌های مورد آزمایش غلظت اولیه یون کلسیم، مقدار جاذب و حاصل ضرب این دو فاکتور، موثرترین عوامل در جذب کلسیم بشمار می‌آیند و مقدار اهمیت بقیه عامل‌ها کمتر است.



شکل ۶ نمودار پارتو



شکل ۸ نمودار هم‌دمای لانگمویر (a) و فروندلیچ (b)



شکل ۹ بازیافت و استفاده دوباره از جاذب

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، امکان اصلاح سطح زئولیت 13X، با استفاده از سود و EDTA و همچنین، کارایی آن برای جذب کلسیم از محلول آبی بررسی شد. طیف‌های FTIR و EDS نشان داد که اصلاح سطح جاذب زئولیتی به خوبی انجام شده است. الگوهای XRD زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده نشان داد که پس از

جدول ۴ مقادیر عامل‌های مستقل در نقطه بهینه و نتیجه آن

pH	زمان (min)	مقدار جاذب در هر لیتر (g/l)	غلظت کلسیم (ppm)	درصد حذف کلسیم
۱۰٫۵۴	۹	۵٫۲۰	۳۰۰٫۸۱	۱۰۰

بررسی هم‌دمای جذب

هم‌دمای جذب، نموداری است که رابطه بین مقدار جذب یک گونه شیمیایی با فاز جامد در حال تعادل را در دمای ثابت نشان می‌دهند و به‌عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش‌بینی مقدار جذب، نوع و شدت برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده هستند.

مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ به‌منظور تعیین کمی سامانه‌های جذب سطحی تعادلی و ناهمگن به‌کار می‌روند. هم‌دمای جذب چند لایه برای سطوح ناهمگن با هم‌دمای فروندلیچ بیان می‌شود ولی در مدل جذب لانگمویر فرض می‌شود که جذب لایه‌ای است و سطح جاذب مکان‌هایی با انرژی مساوی دارد که هر مولکول جذب‌شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می‌شود.

برای بررسی هم‌دمای جذب، غلظت‌های ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ ppm از کلسیم کلرید با شرایط نقطه بهینه اندازه‌گیری شد. نمودار هم‌دمای جذب لانگمویر و فروندلیچ برای یون کلسیم در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر جذب در مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ بهتر صدق می‌کند.

بررسی بازیابی جاذب طی چهار چرخه

آزمایش‌های جذب و واجذب در طی چهار چرخه و با کمک سود ۰٫۵ مولار با موفقیت انجام شد که نتایج آن در زیر آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جاذب مورد‌استفاده قابلیت بازیافت برای ۴ چرخه را با کاهش جزئی در مقدار جذب کلسیم از خود نشان می‌دهد.

که فرایند جذب با مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۸ همخوانی بهتری دارد. همچنین، مشخص شد که با کاهش pH سطح جاذب پروتونه شده و جذب کلسیم کاهش می‌یابد. افزایش مقدار جاذب باعث افزایش مکان‌های فعال تبادل یون می‌شود و امکان حذف یون‌های کلسیم بیشتر فراهم می‌شود تا جایی که جاذب به حالت اشباع برسد. بنابراین، افزایش جاذب، افزایش مقدار جذب را به دنبال دارد. با توجه به چرخه بازیابی انجام شده در مورد جاذب ژئولیتی و حفظ ساختار آن پس از فرایند جذب، می‌توان نتیجه گرفت که امکان استفاده دوباره و بازیابی آن وجود دارد.

اصلاح، تخریب ساختار اتفاق نیفتاده است. به منظور ریخت‌شناسی سطح جاذب، تصاویر FESEM آن تهیه شد. نتایج FTIR و EDS جذب کلسیم با جاذب را تأیید کردند. همچنین، در این بررسی بهینه‌سازی عددی با نرم‌افزار مینی‌تب به روش سطح پاسخ برای تعیین مقدار دقیق بهینه متغیرهای مستقل برای رسیدن به بیشترین جذب کلسیم با جاذب ژئولیتی انجام شد. شرایط بهینه جذب شامل pH برابر با ۱۰/۵۴، زمان تماس ۹ دقیقه، مقدار جاذب ۵/۲۰ گرم در هر لیتر و غلظت کلسیم ۳۰۰/۸۱ ppm به دست آمد. بررسی هم‌دماهای تعادلی لانگمویر و فروندلیچ نشان داد

مراجع

- [1] * معصومی، بخشعلی؛ محمدی، رباب؛ «اصول تصفیه آب»، انتشارات فروزش، ایران، صفحه 50-1، 1390
- [2] * چالکش امیری، محمد؛ «اصول تصفیه آب»، انتشارات * ارکان، ایران، صفحه- 280-1، 1381
- [3] * رحیمی، حسین؛ نشریه پیک نور- علوم انسانی (1) 23-33، * 1382
- [4] * میرزایی، سید محمد جواد؛ قربانی، بهزاد؛ رضائی اعتدالی، * مجتبی؛ آقاخانی، عباس؛ پورواعظی، رضا؛ نشریه دانش آب و خاک، (3) 25، 133-143، 1394
- [5] * گلشاهی، اعظم؛ نقش تبادل‌گرهای یونی در کاهش سختی آب، * پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه سمنان، 1391
- [6] Agarwal, M.; Singh, K; J. Water Reuse Desal. 7(4), 387-419, 2017.
- [7] * نقاش صبحی، ابراهیم؛ حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های * صنعتی توسط خاکستر، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس تهران، 1377
- [8] * نقش، مهدی؛ سنتز و شناسایی ژئولیت کاتکریبایت و ژئولیمر * بر پایه کائولن و کاربرد آن‌ها در تصفیه آب، پایان نامه دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، 1396
- [9] Nuhoglu, Y.; Malkoc, E.; Gürses, A.; Canpolat, N.; Bioresour. Technol. 85(3), 331-333, 2002.
- [10] Momčilović, M.; Purenović, M.; Bojić, A.; Zarubica, A.; Randelović, M.; Desalination 276 (1-3), 53-59, 2011.
- [11] Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R.; J. Colloid Interface Sci. 280(2), 309-314, 2004.
- [12] Loiola, A.R.; Andrade, J.C.R.A.; Sasaki, J.M.; Da Silva, L.R.D.; J. Colloid Interface Sci. 367(1), 34-39, 2012.
- [13] Rao, G.P.C.; Satyaveni, S.; Ramesh, A.; Seshaiah, K.; Murthy, K.S.N; Choudary, N.V.; J. Environ. Manage. 81(3), 265-272, 2006.
- [14] Ab Kadir, N.N.; Shahadat, M.; Ismail, S.; Appl. Clay Sci. 137, 168-175, 2017.
- [15] Sepehr, M.N.; Zarrabi, M.; Kazemian, H.; Amrane, A.; Yaghmaian, K.; Ghaffari, H.R; Appl. Surf. Sci. 274, 295-305, 2013.
- [16] Shahmirzadi, M.A.A.; Hosseini, S.S.; Tan, N.R.; Korean J. Chem. Eng. 33(12), 3529-3540, 2016.

- [17] *
مهراسبی، محمد رضا؛ فرهمندکیا، زهره؛ مجله سلامت و *
محیط، 1(1)، 57-66، 1387.
- [18]*
حسینی ابری، سید علی؛ کاوه، محمد اسماعیل؛ صالح *
پرهیزکار، محمد رضا؛ مجله علوم پایه دانشگاه آزاد
اسلامی، 17(64)، 11-18، 1386.
- [19] Shahmirzadi, M.A.A.; Hosseini, S.S.; Luo,
J.; Ortiz, I.; J. Environ. Manag. 215, 324-344,
2018.
- [20] Choi, J.; Dorji, P.; Shon, H.K.; Hong, S.; De-
salination 1(449), 118-30, 2019.
- [21] Bahrami, M.; Nezamzadeh-Ejehieh, A.; Mat.
Sci. Semicon. Proc. 30, 275-284, 2015.
- [22] Brazlauskas, M.; Kitrys, S.; J. Chin. Catal.
29, 25-30, 2008.
- [23] Nezamzadeh-Ejehieh, A.; Khorsandi, S.; J.
Ind. Eng. Chem. 20(3), 937-946, 2014.
- [24] Chen, C.; Park, D.W.; Ahn, W.S.; Appl. Surf.
Sci. 292, 63- 67, 2014.

Investigating and studying the reduction of calcium from hard water by flame photometer method using modified zeolite 13X sorbent

Bahar Khodadadi^{1,*}, Fatemeh Aghamiri², Maryam Bordbar³

1. Assistant Prof. in Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran
2. M.Sc. student in Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran
3. Associate Prof. in Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran

Received: June 2019, Revised: October 2019, Accepted: December 2019

Abstract: In this research, for the first time zeolite 13X, as an environmentally benign sorbent, was used in the removal of calcium cations by flame photometer method. In order to improve the performance of the adsorbent, different modifiers were used. Raw and modified sorbents were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR), X ray Diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Elemental mapping, and Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis. The result of different sorbents indicated that, zeolite 13X modified with NaOH (1M) and EDTA (0.2 M), showed the best performance in the removal of calcium as high as 89.74%. Moreover, the central composite design (CCD) defined under response surface methodology, was applied to investigate the combined influences of adsorption parameters consist of pH, contact time, concentrations of Calcium in solution, and amount of adsorbent. Investigation of experimental results using ANOVA analysis revealed that concentrations and amount of adsorbent were more effective variables than all of other parameters to calcium removal from aqueous solution. Also, adsorption behavior of Calcium was evaluated by the Langmuir and Freundlich isotherm models. For the adsorption of calcium, Langmuir adsorption model was the best model with R² equal to 0.9998. Hence, according to the results and high efficiency of sorbents for the removal of calcium, use of this technique and process is recommended for calcium removal from hard water.

Keywords: Modified sorbent, Calcium reduction, Flame photometer, Zeolite 13X