

شناسایی زئولیت‌های منطقه حرمک زاهدان، بررسی امکان کاربرد آن در تصفیه فاضلاب‌های حاوی Zn، Pb، Cd، Cu، Ag

علیرضا سردشتی*⁺

زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۹۸۱۶۷

حسین کاظمیان

تهران، سازمان انرژی اتمی، آزمایشگاه‌های تحقیقاتی جابربن حیان

مجتبی اکرم زاده اردکانی

زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده: زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های آب‌دار کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با شبکه سه‌بندی هستند که به دلیل ویژگی‌های ساختاری و ترکیب شیمیایی واجد رفتارهای تبادل یون، جذب، کاتالیست واکنش‌های شیمیایی هستند. در این پژوهش با تجزیه شیمیایی نمونه به‌وسیله روش‌های پراش پرتو -X (XRD)، تجزیه حرارتی (DTA، TG)، IR، نوع‌گونه زئولیت طبیعی منطقه، ناترولیت تعیین شد. سپس با انجام آزمایش‌های تبادل یونی روی کاتیون‌های نقره، سرب، کادمیم، روی و مس، توانایی ناترولیت در حذف کاتیون‌های ذکر شده از فاضلاب‌های صنعتی و شهری با محاسبه پارامترهایی چون ضریب توزیع (K_d)، ثابت تعادل (k_d) و ΔG° بررسی شد. گزینش پذیری ناترولیت نسبت به کاتیون‌های بالا از رابطه زیر پیروی می‌کند.

$Ag^+ (K_a = 0.91) > Pb^{2+} (K_a = 0.03) > Cd^{2+} (K_a = 0.02) > Ca^{2+} (K_a = 0.02) > Zn^{2+} (K_a = 0.01)$
نتایج نشان می‌دهد که ناترولیت یک مبادله کننده یونی ضعیف تری نسبت به کلینوپتیلولیت و مورونیت است. اما وجود موقعیت‌های بازی لوویس بر اثر نفوذ آب مقطر در ساختار آن باعث می‌شود که از نقطه نظر کاربرد کاتالیکی حائز اهمیت باشد.

واژه‌های کلیدی: ناترولیت، زئولیت تبادل یون، فلزات سنگین، جذب اتمی شعله‌ای

KEY WORDS: Natrolit, Zeolite, Ion exchange, Heavy metal, Flame atomic absorption.

مقدمه

از فلزات سنگین روی حیوانات، گیاهان و انسان از راه زنجیره غذایی، حتی در مقدارهای کم به‌خوبی شناخته شده است [۱].

رها سازی فاضلاب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین به محیط، یک مشکل زیست محیطی مهم است. اثرات سمی برخی

* E-mail: sardasht@hamoon.usb.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

استفاده از توف‌های کلینوپتیلولیت در فرایند صاف کردن آب‌های آشامیدنی در رومانی در مقایسه با صافی‌های شنی کوارتزی باعث کاهش هزینه‌های تصفیه به میزان ۲۰ تا ۳۰ درصد مقدار اولیه شده است [۸]. همچنین از توف‌های ژئولیتی پس از فعال کردن به‌وسیله هیدروکلریک اسید ۲نرمال به مدت ۲ ساعت و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و با نسبت جامد به مایع برابر با ۱/۴ در فرایند Coagulation در تصفیه آب برای حذف ذره‌های کلوئیدی و سایر آلوده‌کننده‌ها و میکروارگانیسم‌های موجود در آب استفاده شده است [۹].

ناسا (NASA) برای کاهش ارسال آب بیشتر به فضا از ژئولیت‌ها به‌عنوان یکی از مبادله‌کننده‌هایی که تمایل زیادی به جذب آمونیم دارد استفاده کرده است [۱۰]. در کشور اسلواکی استفاده از توف‌های کلینوپتیلولیتی برای تصفیه فاضلاب‌های ناشی از فعالیت‌های معدن کاری گزارش شده است [۱۱]. در ترکیه برای حذف کرم از فاضلاب‌های صنعتی از کلینوپتیلولیت استفاده شده است [۱۲]. در یک طرح پیشرفته به نام فرایند RIM-NUT پس از حذف یون آمونیم از فاضلاب‌ها، ژئولیت را با محلول بازیافت‌کننده احیاء می‌کنند و سپس از محلول بازیافتی، طی یک فرایند ساده، یون آمونیم منیزیم فسفات آب‌دار را رسوب‌گیری می‌کنند که به‌عنوان کود در کشاورزی استفاده می‌شود [۱۳]. برای کاهش اثرات ناشی از حادثه چرنوبیل، حدود پانصد هزار تن ژئولیت طبیعی از نمونه‌ی کلینوپتیلولیت استفاده شد [۱۴].

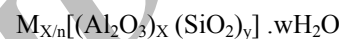
ژئولیت‌ها در صنایع گوناگون اعم از صنایع نفت و پتروشیمی به‌عنوان کاتالیست، صنایع نسوزوسرامیک، صنایع شوینده به‌عنوان جایگزین فسفات‌ها، صنایع کشاورزی به‌عنوان حاصل‌خیزکننده و اصلاح‌کننده خاک، در دامپروری واز همه مهم‌تر در تصفیه و پاک‌سازی فاضلاب‌های شهری، صنعتی و هسته‌ای از آلاینده‌های مضر و سمی مانند فلزات سنگین، آمونیاک و رادیوایزوتوپ‌هایی مانند سزیم و استرانسیم کاربرد تجاری پیدا کرده‌اند [۱۵].

بخش تجربی

روش‌ها

نمونه مورد تحقیق طبق اصول علمی از منطقه خرمک در شمال زاهدان تهیه شد. پس از خالص‌سازی مقدماتی و آسیاب کردن، با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM.E-11 مش‌بندی شد. برای جداسازی ناخالصی‌های محلول در آب به مدت ۲۴ ساعت در آب به‌طور کامل دیونیزه و در دمای نزدیک به جوش

تبادل یونی، یک روش برای حذف این فلزات می‌باشد، به گونه‌ای که در صورت نیاز امکان بازیافت آنها نیز میسر است. افزون بر این، نیاز به مقدار استوکیومتری از تبادل‌کننده نبوده و همچنین در شرایطی که غلظت آلوده‌کننده‌ها با زمان تغییر می‌کند مناسب‌تر است [۲]. پدیده تبادل یونی که یکی از ویژگی‌های ژئولیت‌هاست بدون تغییر ساختاری میسر می‌شود. زیرا اسکلت ساختاری ژئولیت‌ها شامل کانال‌ها و حفره‌هایی است که کاتیون‌ها و مولکول‌های آب در آنها جای می‌گیرند و تحرک این کاتیون‌ها هیچ‌گونه تغییری را در شبکه ساختاری به وجود نمی‌آورد [۳]. از نقطه نظر بلورشناسی فرمول سلول واحد یک ژئولیت را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۴]:



که در این فرمول M کاتیون قلیایی یا قلیایی‌خاکی با ظرفیت n است و w تعداد مولکول‌های آب و (x+y) مجموع تعداد چهار وجهی‌های سلول واحد است و عبارت داخل کروشه پیکره اصلی را مشخص می‌کند. ژئولیت‌ها به‌طور کلی شامل دو دسته طبیعی و مصنوعی بوده که اکثر گونه‌های طبیعی به‌شکل مصنوعی نیز تهیه شده‌اند. ویژگی تبادل یونی ژئولیت‌ها نخستین بار به وسیله ایچورن مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت و از آن پس در مقیاس صنعتی به‌عنوان سختی‌گیر آب مورد استفاده واقع شد [۵].

اگر چه نمونه‌های مصنوعی ژئولیت‌ها به دلیل‌های گوناگون از جمله درجه خلوص بالا، قابلیت دسترسی آسان و نیز قابل‌تغییر و تنظیم بودن اندازه حفره‌ها با تنظیم شرایط سنتز بر انواع طبیعی برتری داشته ولی به دلیل کشف منابع و ذخایر عظیم و به نسبت خالص انواع گونه‌های طبیعی در سراسر نقاط دنیا و نیز به دلیل ارزانی و عدم انحصار آنها در دست شرکت‌های بزرگ، نظر بسیاری از محققین رشته‌های گوناگون علوم را به‌خود جلب کرده است [۶]. یکی از نمونه‌های ژئولیت‌ها ناترولیت یعنی سنگ سدیم است که در ایران یافت می‌شود. ناترولیت از خانواده ژئولیت‌های فیبری است که در حفره‌ها و شکاف‌های سنگ‌های آذرین یافت می‌شود. این ژئولیت به‌وسیله محلول‌های گرمایی و سطحی دیرتر از سایر کانی‌های ژئولیتی تشکیل می‌شود. نسبت Si / Al در آن از ۱/۴۴ به ۱/۵۸ متغیر و دارای دو کانال به‌اندازه‌های ۲/۶ و ۳/۹۸ آنگستروم است اما آب‌زدایی از آن باعث برهم ریختن بار شبکه می‌شود [۷].

فاز مایع، ایزوترم‌های حاصل ترسیم شد. سپس با استفاده از یک برنامه کامپیوتری که در محیط Excell نوشته شده بود محاسبه‌های ترمودینامیکی مربوط انجام شد.

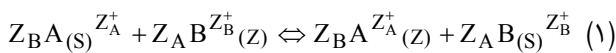
مواد و دستگاه‌ها

الف) مواد: هیدروکلریک اسید، سرب نیترات، کوئوریک نیترات، کادمیم کلرید، نقره نیترات، زنگ نیترات، HF، نیتریک اسید، سود جامد، سولفوریک اسید، آمونیم کلرید و پرکلریک اسید که همه از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.

ب) دستگاه‌ها: جذب اتمی فیلیپس مدل ۱۹۰۰ Pu، XRF مدل ۲۰۰۰ SHIMATZO,IR-460 - OxfordED ساخت ژاپن، Scientific (STA) Rheometric، pH متر دیجیتالی WPA، الکتروود شیشه، کالومل ساخت شرکت زاگ شیمی.

محاسبات ترمودینامیکی

واکنش تبادل کاتیونی برای زئولیت به صورت زیر است:



Z_A و Z_B بار کاتیون‌ها و زیر نویس‌های (S) و (Z) فاز مایع و زئولیت را به ترتیب مشخص می‌کند، طبق قانون اثر جرم می‌توان نوشت:

$$K_a = \frac{a_{A(S)}^{Z_A} \cdot a_{B(S)}^{Z_B}}{a_{B(Z)}^{Z_A} \cdot a_{A(Z)}^{Z_B}} \quad (2)$$

a فعالیت کاتیون در هر دو فاز محلول و جامد را نشان می‌دهد. روش کاپیتو [۱۷] کاربرد مستقیمی برای محاسبه کمیت‌های ترمودینامیکی واکنش تبادل کاتیونی زئولیت‌ها دارد. طبق این روش با استفاده از معادله‌های گیبس - دوهم معادله‌های زیر را برای واکنش تبادل کاتیونی می‌توان در نظر گرفت:

$$\log f_{A(Z)}^{Z_B} = 0.4343 (Z_B - Z_A) - E_{B(Z)} \cdot \log kc + \int_0^{E_{B(Z)}} \log kc \cdot dE_{B(Z)} \quad (3)$$

$$\log f_{B(Z)}^{Z_A} = -0.4343 (Z_B - Z_A) - E_{A(Z)} \cdot \log kc - \int_0^{E_{A(Z)}} \log kc \cdot dE_{A(Z)} \quad (4)$$

$$\log K_a = 0.4343 (Z_B - Z_A) + \int_0^1 \log kc \cdot dE_{A(Z)} \quad (5)$$

رفلاکس شد. سپس صاف شده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک و در داخل دسیکاتور حاوی آب نمک سیر شده برای ثابت ماندن فشار بخار نمونه در طی زمان آزمایش‌ها نگهداری شد. اندازه ذره‌ها بین ۱۲۵ تا ۶۵ میکرومتر به عنوان نمونه آزمایشگاهی برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

برای شناسایی نمونه زئولیت مورد بررسی ابتدا میزان آب و درصد کلسیت همراه نمونه به وسیله حرارت دادن تا دمای ۴۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه گیری شد. کلسیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به CaO و CO₂ تجزیه می‌شود، بدین ترتیب تفاوت وزن بین ۴۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به CO₂ آزاد شده است. بنابراین، کلسیت نمونه قابل محاسبه است. براساس روش‌های توصیه شده به وسیله ماکسول تجزیه شیمیایی نمونه انجام شد [۱۶]. روش‌های تجزیه حرارتی تفاضلی و تجزیه حرارتی وزنی جزء مهم‌ترین روش‌های تعیین ساختار نمونه‌های معدنی هستند. برای انجام آزمایش‌ها از نمونه‌های ۱۰ میلی گرمی استفاده شد. نمونه مورد بررسی و مرجع آلومینا در ظرف‌هایی از جنس آلومینا و تحت اتمسفر هوا با سرعت گرما دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد به وسیله دستگاه، مورد تجزیه حرارتی قرار گرفتند.

آزمایش‌های گوناگون روی نمونه مورد بررسی به منظور حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌ها انجام شد. برای تجزیه و تحلیل میزان گزینش پذیری نمونه نسبت به کاتیون‌های مورد آزمایش، مقدار ۲ گرم از نمونه را در مجاورت ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ نرمال از نیترات کاتیون‌های مورد نظر در یک ظرف پلی اتیلنی قرار داده و به مدت ۴۸ ساعت به هم زده شد. سپس ذره‌های معلق حاصل، صاف شده و غلظت کاتیون‌ها در فاز مایع اندازه‌گیری شد. با استفاده از رابطه زیر پارامتر ضریب توزیع که از نقطه نظر ارزیابی یک مبادله کننده حایز اهمیت است محاسبه شد:

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times \frac{v}{m}$$

برای تهیه ایزوترم‌های تبادل یونی به روش Discontin or in pot ۰/۱ گرم از پودر زئولیت را با مقدارهای گوناگون از محلول ۰/۱ نرمال کاتیون‌های گوناگون، به صورتی که حجم کل آن ۲۰ میلی لیتر باشد، در یک ظرف پلی اتیلنی ریخته و در آن با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک هفته به هم زده شد. فاز جامد و فاز مایع تجزیه شیمیایی شده و غلظت کاتیون‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. با محاسبه جزء اکی والانی کاتیون‌های مورد نظر در فاز زئولیت و

نتایج و بحث

تجزیه عنصری با استفاده از XRF، وجود عنصرهای Na، Si، Ca و Al را طبق جدول ۱ به طور کامل مشخص می‌کند، انحراف استاندارد در حدود ۰/۰۵ است. طیف XRD با توجه به شکل ۱ و خط‌های طیفی D-Space و 2-Theta در مقایسه با شدت خط‌های طیف مربوط به ناترولیت مرجع، ناترولیت بودن فاز اصلی نمونه را مشخص می‌کند. این طیف وجود کلسیت همراه با نمونه را تأیید می‌کند. در ضمن با استفاده از سایر روش‌ها مقدار کلسیت و سایر ناخالصی‌ها را می‌توان تعیین کرد [۴]. مقدار کلسیت در حد انحراف استاندارد می‌باشد. نتیجه آزمایش‌های تجزیه حرارتی به صورت طیف‌های DTA و TG در شکل ۲ آورده شده است، هر کدام از این طیف‌ها دارای یک پیک در گستره دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است. وجود پیک اندوترم بیان‌گر این مطلب است که تنها یک نوع مولکول آب در ساختار زئولیت مورد بررسی، وجود دارد. این امر ثابت می‌کند که در مقایسه با اطلاعات ثبت شده در سایر منابع علمی، ساختار زئولیت از نوع تاترولیت است [۱۹].

کاتیون‌هایی که بار منفی بوجود آمده به وسیله آلومینیم را که غیرمستقر است، خنثی می‌کند، با مقدار آلومینیم باندازه ۱/۹۳ مول اختلاف دارند. علت این امر به وجود آمدن نقض‌های ساختاری با از دست دادن آب و به دنبال آن کنده شدن آلومینیم از قالب ترکیب شده است. در نتیجه افزایش نسبت Si / Al پایداری حرارتی و شیمیایی نمونه را به دنبال دارد. زیرا آب‌زدایی از این زئولیت باعث برهم ریختن بار شبکه می‌شود و یون‌های سدیم به سمت اتم‌های اکسیژن شبکه که در پیش به وسیله پیوندهای هیدروژنی به مولکول‌های آب متصل شده اند حرکت می‌کنند. در طیف IR با توجه به شکل ۳ باندهای جذبی در دامنه $3800-1600 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های اجزای آب‌دار در بلورهای زئولیت ربط داده می‌شود یعنی، مولکول‌های آب در کانال‌ها، تنها و یا همراه با کاتیون‌های قابل تبادل قرار گرفته‌اند. پیک واقع در $400-1200 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های چارچوب آلومینوسیلیکاتی زئولیت است.

طیف IR زئولیت حرارت داده شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مشخص می‌کند که زئولیت ساختار اصلی خود را از دست داده است و کاتیون‌های موجود در این کانال‌ها با اکسیژن به شدت پیوند برقرار کرده و ساختار جدیدی حاصل می‌شود [۲۰]. هریک از شکل‌های ۲ و ۳ دارای یک پیک هستند که بیان‌گر

E جزء اکسی‌والانی کاتیون‌های $B^{Z_B^+}$ ، $A^{Z_A^+}$ در فاز گزینش پذیری تصحیح شده است که به صورت زیر می‌باشد

$$K_c = \frac{B_{A(Z)}^{Z_B} \cdot m_{B(S)}^{Z_A} \cdot \gamma_{B(S)}^{Z_A}}{B_{B(Z)}^{Z_A} \cdot m_{A(S)}^{Z_B} \cdot \gamma_{A(S)}^{Z_B}} \quad (6)$$

در این معادله m مولالیته کاتیون‌های $A^{Z_A^+}$ و $B^{Z_B^+}$ و γ ضریب‌های فعالیت یونی مولال آنها است. K_c به K_a طبق معادله (۲) داده می‌شود:

$$K_c = \frac{B_{A(Z)}^{Z_B} \cdot f_{A(Z)}^{Z_B} \cdot m_{B(S)}^{Z_A} \cdot \gamma_{B(S)}^{Z_A}}{B_{B(Z)}^{Z_A} \cdot f_{A(Z)}^{Z_B} \cdot m_{A(S)}^{Z_B} \cdot \gamma_{A(S)}^{Z_B}} - K_c \frac{f_{A(Z)}^{Z_B}}{f_{B(Z)}^{Z_A}} \quad (7)$$

K_c که در رابطه ۶ آمده تابعی از $E_{A(Z)}$ است.

ضریب‌های فعالیت γ ، ضریب‌های فعالیت خاصی هستند که نمی‌توان به راحتی آنها را تعیین کرد و فقط تقریبی از نسبت زیر می‌باشند:

$$\Gamma = \frac{\gamma_{B(S)}^{Z_A}}{\gamma_{A(S)}^{Z_B}} = \frac{\gamma \pm Bx \frac{Z_A(Z_B+Z_x)}{Z_x}}{\gamma \pm Ax \frac{Z_B(Z_A+Z_x)}{Z_x}} \quad (8)$$

بنابراین، ضریب‌های فعالیت متوسط از معادله (۹) به دست می‌آیند:

$$\log \gamma \pm Mx = \frac{b(\text{Mix}_j) \pm I}{(Z_M + Z_x)^2} - Z_M Z_x D \quad (9)$$

در این رابطه، b یک پارامتر مشخص و برای هر کدام تابعی از I قدرت یونی است.

$$D = \frac{0.519 \sqrt{I}}{I + \rho \sqrt{I}} \quad (10)$$

پارامتر ρ برای مقدارهای ضریب فعالیت متوسط یونی در مولالیته ۰/۱، ۱، ۱/۲ یا ۱/۵ فرض می‌شود که برای نمک‌های $A_{Z_A} X_{Z_B}$ ، $A_{Z_A} X_{Z_B}$ در محلول غلیظ X(A,B) می‌باشند. گلوکف معادله‌هایی را در این زمینه پیشنهاد کرده است [۱۸].

بدین ترتیب $\log \gamma_{\pm Ax}^{Bx}$ و $\log \gamma_{\pm Bx}^{Ax}$ محاسبه شده که در نتیجه در پایداری انرژی آزاد استاندارد واکنش تبادل یون بر اساس معادله (۱۱) محاسبه می‌شود:

$$\Delta G^\circ = - \frac{RT}{Z_A Z_B} \text{Ln} K_a \quad (11)$$

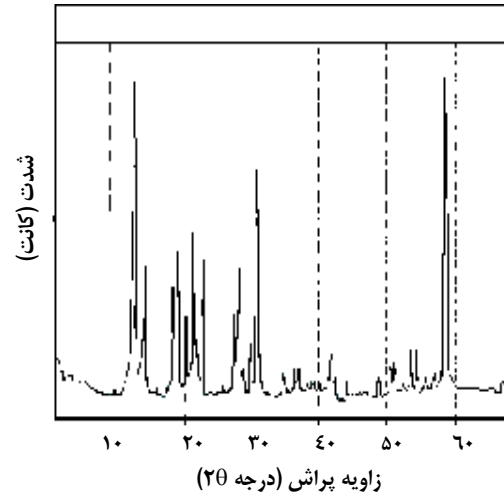
R ثابت گازها و T دمای مطلق است.

یک نوع مولکول آب در ساختمان مورد آزمایش می‌باشند که با نمونه‌ی ناترولیت بودن زئولیت مطابقت دارد. طیف‌های حرارتی که مثل اثر انگشت برای هر نمونه، مشخصه آن نمونه است وجود تنها یک پیک را برای نمونه مورد بررسی نشان می‌دهند. ظرفیت تبادل کاتیونی حقیقی با توجه به فرمول تجربی نمونه برابر 4.99 eq/Kg است که از جمع تعداد میلی اکی والان‌های کاتیون موجود در نمونه اصلی به دست آمده است ولی ظرفیت تبادل آشکار آن کمتر از مقدار بالاست. مقدارهای اندازه‌گیری شده K_d در جدول ۲ برای نقره، سرب، کادمیم، روی و مس آورده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بالاترین گزینش پذیری برای این نمونه مربوط به نقره و کمترین مقدار آن مربوط به روی است. این نتیجه‌ها را با توجه به اطلاعات ساختاری ناترولیت و شعاع هیدراته و عدد آب‌پوشی کاتیون‌ها می‌توان توجیه کرد. چون ظرفیت تبادل کاتیونی آشکار ناترولیت به علت کوچک بودن اندازه کانال‌ها و تخلخل محدود (به علت جذب آب کمتر) نسبت به ظرفیت تبادل کاتیونی که طبق فرمول تجربی به دست می‌آید کمتر است، لذا بالاترین مقدار گزینش پذیری آن طبق جدول ۳ نسبت به نقره که از گزینش‌پذیری بالایی برخوردار است 0.7485 eq/Kg مواد خشک است و کمترین مقدار مربوط به کاتیون روی با 0.2495 eq/Kg نسبت به مواد خشک است.

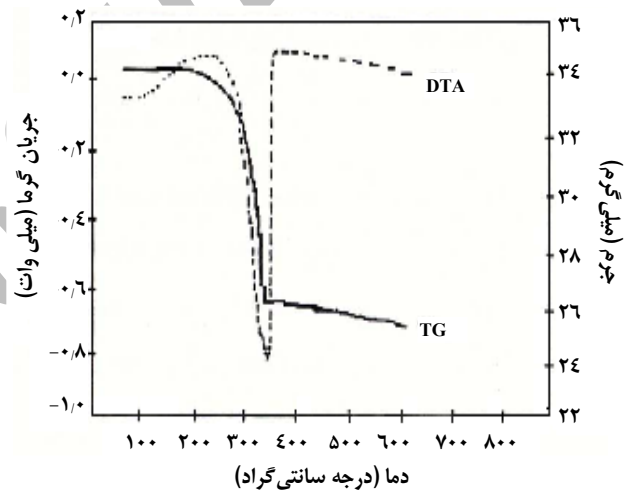
افزون بر این، اثر آب مقطر روی زئولیت در زمان‌های متفاوت بررسی شد. با توجه به تغییرات pH آب مقطر موقعیت‌های بازی لوویس در ساختمان زئولیت پدیدار می‌شود که از نقطه نظر کاربرد کاتالیکی دارای اهمیت است، زیرا گروه‌های Al ، O^- و Si روی ساختار زئولیت به وجود می‌آیند [۲۱].

ثابت‌های ترمودینامیکی محاسبه شده در جدول ۲ نشان می‌دهد که کوچکی شعاع یونی / بار یونی کاتیون‌های Pb^{2+} و Ag^+ در مقایسه با دیگر کاتیون‌ها باعث کاهش نسبی شعاع هیدراته و عدد آب‌پوشی آنها شده و ورود آسان تر آنها را به داخل حفره‌ها و کانال‌ها باعث می‌شود. نتیجه‌های حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد که قدرت حذف کاتیون‌ها از فاضلاب به وسیله‌ی این زئولیت در مقایسه با زئولیت‌های طبیعی مانند کلینوپتیلولیت، موردنیت و زئولیت‌های مصنوعی کمتر است [۲۲].

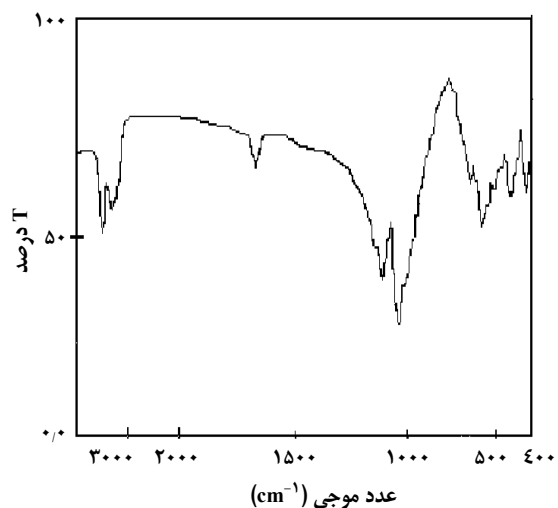
اثر دما روی مقدارهای ثابت ترمودینامیکی را با توجه به مکانیسم پدیده تبادل یونی می‌توان بر تأثیر مثبت حرارت در پدیده جدا شدن مولکول‌های آب هیدراته اطراف کاتیون مورد نظر مربوط دانست.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو X (XRD)



شکل ۲- طیف‌های تجزیه حرارتی نمونه

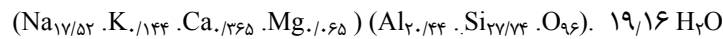


شکل ۳- طیف IR نمونه

جدول ۱- نتیجه‌های حاصل از تجزیه شیمیایی نمونه

Fragment	SiO _۲	Al _۲ O _۳	Na _۲ O	K _۲ O	MgO	CaO	H _۲ O
%weight	۴۵/۹۹	۲۸/۳۲	۱۵/۰۱	۰/۱۸۵	۰/۰۷۱	۰/۹۱۷	۹/۴۶

فرمول سلول واحد نمونه:



جدول ۲- نتیجه‌های حاصل از محاسبه‌های ترمودینامیکی

کاتیون	Ag ⁺	Pb ^{۲+}	Cd ^{۲+}	C ^{۲+}	Zn ^{۲+}
شعاع آب‌پوشی A ^۰	۲/۵	۴/۵	۵	۶	۶
عدد آب‌پوشی (دانسیته بار) A ^۰	۰/۷۹	۱/۶۶	۲/۰۶	۲/۵	۲/۷
K _d	۷/۶	۳/۸	۳	۲/۷	۲/۶
K _a	۰/۰۹۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱
ΔG ^۰	۵/۹	۷/۱۵	۷/۶۵	۷/۸۵	۸/۵

جدول ۳- ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت منطقه حریمک نسبت به کاتیون‌های مختلف

یون فلزی	Y (جزء اکی والانی در فاز زئولیت)	Kd (ضریب توزیع L/Kg)	ظرفیت تبادل کاتیونی (eq/Kg)
Ag ⁺	۰/۱۵	۷/۶	۰/۷۴۸۵
Pb ^{۲+}	۰/۰۷۸	۳/۸	۰/۳۸۹۲
Cd ^{۲+}	۰/۰۵۵	۳	۰/۲۷۴۴
Cu ^{۲+}	۰/۰۵۳	۲/۷	۰/۲۶۴۵
Zn ^{۲+}	۰/۰۵	۲/۶	۰/۲۴۹۵

نتیجه‌های الگوهای پراش سنجی پرتو-X که در شکل ۱ آورده شده است، نشان‌گر تعلق نمونه مورد بررسی به گروه زئولیت فیبری است. این گروه از زئولیت‌ها شامل ناترولیت، تامسونیت، مزولیت است که با توجه به یکسان بودن واحد ساختاری ثانویه‌ای که شبکه آنها را تشکیل می‌دهد و در بسیاری از موارد، بسته به شرایط تشکیل ممکن است از نظر ترکیب درصد عنصرهای موجود، شناسایی آنها به کمک تجزیه شیمیایی و پراش پرتو-X ممکن نباشد. به این منظور با استفاده از سایر روش‌های تکمیلی، نوع دقیق آنها تعیین می‌شود. نوع زئولیت منطقه حریمک زاهدان به موجب نتیجه‌های حاصل از آزمایش‌ها، ناترولیت است. این نمونه زئولیت به دلیل داشتن شبکه ساختاری فشرده و تخلخل محدود، از خود خواص تبادلی آهسته و محدودی بروز می‌دهد. با توجه به داشتن موقعیت‌های بازی لوویس Si - O⁻ - Al می‌توان

افزون بر این افزایش دما باعث بالا رفتن انرژی داخلی فاز زئولیت جامد شده و انبساط بیشتر کانال‌ها و حفره‌ها را سبب شده که آسانی پدیده تبادل را نتیجه می‌دهد. اندازه‌گیری‌های کمی با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای صورت گرفته و رابطه بین جذب و غلظت در گستره ۱۸ ppm - ۴/۵ ppm برای سرب و ۱/۴ - ۰/۵ ppm برای کادمیم و ۰/۵ - ۳ ppm برای روی به طور کامل خطی است و خطای اندازه‌گیری فقط ۰/۵ درصد است.

نتیجه گیری

بالا بودن درصد سیلیس در نتیجه‌های به دست آمده نشان‌دهنده پایداری حرارتی و شیمیایی و مکانیکی نمونه است، درحالی که بالا بودن درصد آلومینیم امکان استفاده از این زئولیت را در زمینه‌های دیگر دو چندان می‌کند.

C_i	eq/L	غلظت اولیه کاتیون در محیط واکنش	ویژگی کاتالیستی آن را مدنظر گرفت. تهیه سیمان‌های خاص از آن و تعیین میزان جذب گازها از موارد قابل بررسی دیگر است.
ΔG_0	Kj/eq	انرژی آزاد استاندارد	با توجه به ذخایر عظیم زئولیت شناخته شده و پتانسیل زئولیت زدایی در مناطق گوناگون ایران، مطالعه گسترده برای شناسایی این مناطق و استفاده از آن در فرایند تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و شهری و همچنین در زمینه های گوناگون دیگر صنعتی توصیه می‌شود، که از نظر اقتصادی امری مقرون به صرفه است.
K_a		ثابت تعادل	
K_d	L/Kg	ضریب توزیع	
m	g	وزن نمونه	
v	ml	حجم محلول کاتیون مورد استفاده	
Y		جزء اکی والانی در فاز جامد (زئولیت)	

فهرست علائم

CEC	eq/Kg	ظرفیت تبادل کاتیونی
C_f	eq/Kg	غلظت نهایی کاتیون در محیط واکنش

تاریخ دریافت: ۱۱/۷/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۲/۸/۵

مراجع

- [1] Sherman, J. D., "Ion Exchange for Pollution Control" (Water pollution control technology series) (C. Calman and H.Gold, Eds.), CRC Press, Boca Roton, Fl., p.227(1979).
- [2] Malion, E., Malamis, M., and Sakellarides, P.O., *Water Sci.Technol*, **25**, 133 (1992).
- [3] Thamson, H. S., Ray. J., *Agr.Soc.Eng.*, **1**, **11**, 313 (1850).
- [4] Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves" wiley interscience New york, (1974).
- [5] Eichhorn, H., *Paghendroffs Annalen der phisik*, **105**, 126 (1858).
- [6] Barrie, M., Lowe. Educ. Chem., pp15, January (1992).
- [7] Meier W.M., "The Crystal Structure of Natrolite" *Z.Kristallogor* **113**, 430-444(1966).
- [8] Burtica, G., et al., 5 th International conferenc on the occurrence, "properties ,and utilization of Natural zeolites", program and Abstract, Ischia, Naples, Italy, pp.60, sep. 21-29 (1997) .
- [9] Burtica, G., et al., *Ibid.*, pp. 90.
- [10] Calino, C. JR., et.al. *Ibid.*, pp. 232.
- [11] Ulrich-obal, M., and Kolenc, M., *Ibid.*, pp. 304.
- [12] Tortop, F., et.al. *Ibid.*, pp. 296.
- [13] Liberti, L. and et.al. "A review of the RIM-NUT process", *Natural zeolite* **93**, (D.W.Ming and F.A. Mumpton eds.), Int.Comm.Nat . Zeolite, Brock port ,New york, 351-362 (1995).
- [14] Chelishchev, N.F., Use of Natural at Chernobyl. *Ibid* , 525-532.
- [15] Pansini, M., "Natural zeolite as cation exchangers for environment protection", *Mineraliom Deposita* **31**, 563-575 (1996).
- [16] Maxwell, J. A., " Rock and Mineral Analysis", Willey Interscience, New York, (1968).
- [17] Caputo, D., Dattilo, R., and Pansini, M., Computation of Thermodynamic Quantities of Ion Exchange Reactions Involving Zeolites proc.III convegno Nazionale di scienza tecnologia delle zooliti cetraro Italy pp(143-150), septamber 2829(1995).
- [18] Glueckauf, E., *Nature*, **163**, 144 (1948).

- [19] Apte, A., Phadke, A.V., *J. thermal Anal.*, **50**, p. 386,(1997).
- [20] Van Reeu Wijk L.P., High-Temperature Phase of Zeolites of Natrolite Group, *Am.Miner*, **57**,499(1972).
- [21] Filippidis, A., et. al., *Applied clay science*, **11**,199-209(1996).
- [22] Faghian, H., Kazemian,H., and Ghanadi Maragheh, M.,5 th International conferenc on the occurrence ,properties, and utilzation of Natural zeolites,program and Abstract, Ischia,Naples,Italy ,sep.21-29(1997).
- [23] sardachti, A. R., Kazemian, H., and Akramzadeh Ardakni, M., “Determination of Chemical Composition and Investigation of the Ion Exchange Properties of a Natural Zeolite from Zahedan Region in Iran, 13 th International Zeolite Conference, Jugly 7-13 MonTPELLIER, France (2001).
- [24] Gottardi, G., and Galli, E., “Natural zeolites” , Springer verlag, Berlin,pp35-50 (1985).

Archive of SID