

بررسی پارامترهای موثر بر فرایند جذب هم‌زمان برخی از کاتیون‌های سنگین به وسیله زئولیت‌های سنتزی A و P تهیه شده از کلینوپتیلولیت طبیعی ایران

حسین قاسمی مبتکر*⁺، حسین کاظمیان

تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، آزمایشگاه‌های تحقیقاتی جابر بن حیان، صندوق پستی ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵

میرعلی اصغر زینالی دانالو، علی ملکی نژاد، سید محمدرضا پاکزاد

تهران، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۴-۱۳۱۴۵

چکیده: کاتیون‌های سنگین در پساب‌های بسیاری از معادن و کارخانه‌ها وجود دارند و بسیاری از این کاتیون‌ها سمیت بالایی داشته و برای انسان مضر می‌باشند. در این پژوهش حذف برخی از این کاتیون‌ها از پساب‌های شبیه‌سازی شده مورد بررسی قرار گرفته است. در بیشتر کارهای تحقیقاتی انجام شده، حذف هر کاتیون به صورت تنها مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق تاثیر مزاحمت کاتیون‌های سنگین بر هم، در جذب آن‌ها به وسیله زئولیت‌های سنتزی A و P تهیه شده از کلینوپتیلولیت طبیعی ایران مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور اثر زمان بر میزان جذب، جهت به دست آوردن زمان به تعادل رسیدن در محلول‌های حاوی Zn^{2+} ، Pb^{2+} ، Ni^{2+} و Cd^{2+} بررسی شد. سپس اثر پارامترهای دما، pH و غلظت این کاتیون‌ها در میزان جذب به روش ناپیوسته بررسی و سرانجام جذب هم‌زمان این کاتیون‌ها به وسیله ستون‌های پر شده با زئولیت‌های متفاوت انجام شد که در نتیجه عبور از ستون‌های متوالی، غلظت این کاتیون‌ها تا مقادیر بسیار پایینی کاهش داده شد.

واژه‌های کلیدی: پساب، تبادل یون، زئولیت A، زئولیت P، فلزهای سنگین، کلینوپتیلولیت.

KEY WORDS: Waste water, Ion exchange, Zeolite A, Zeolite P, Heavy metals, Clinoptilolite.

مقدمه

حضور فلزهای سنگین در آب‌های سطحی باعث ایجاد خطرات زیست محیطی وسیعی برای موجودات زنده به ویژه انسان می‌شود. هر یک از این فلزها باعث ایجاد اختلال در یکی از قسمت‌های بدن شده و وضعیت طبیعی آن را به هم می‌زند. از مهم‌ترین فلزهای سنگین که ترکیبات آنها در پساب‌های بسیاری از معادن و کارخانه‌ها مانند کارخانه سرب و روی یافت می‌شود،

کاتیون‌های سرب، روی، کادمیم و نیکل می‌باشد. وجود سرب در آب‌های آشامیدنی باعث کم خونی، اختلال در سیستم اعصاب، اختلال در سنتز گلبول‌های قرمز، اختلال در سیستم تولید مثل، افزایش فشار خون و اختلال در متابولیسم ویتامین D می‌شود.

+E-mail: hghaseemi@aioi.org.ir

زئولیت P با افزودن محلول سود به زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و قرار دادن آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط هیدروترمال سنتز شد.

برای سنتز زئولیت A به دلیل کم بودن درصد آلومینیم در کلینوپتیلولیت نسبت به زئولیت A، مقدار معینی آلومینیم سولفات به نمونه افزوده و با اضافه کردن محلول سود، این زئولیت در شرایط هیدروترمال و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. فرایند کامل سنتز در مرجع [۹] آمده است.

تهیه محلول‌ها

محلول فلزها با دو غلظت تهیه شد. محلول اول با غلظت ۰/۰۰۳۵ مولار (۲۲۷/۵، ۷۲۸، ۲۱۲ و ۳۴۸ ppm از کاتیون‌های سرب، روی، نیکل و کادمیم) از فلزها تهیه شد (محلول a). محلول دیگر (محلول b) دارای غلظت ۴۰۰ ppm از Zn^{2+} و ۵۰ ppm از کاتیون‌های Ni^{2+} ، Pb^{2+} و Cd^{2+} بود (این غلظت‌ها نزدیک به غلظت پساب کارخانه سرب و روی زنجان می‌باشند، بنابراین به صورت ppm بیان شده‌اند).

نمک‌های مورد استفاده برای همه یون‌ها (به جز کادمیم) نیترات فلزهای ذکر شده بود که از شرکت Merck آلمان تهیه شده بودند. برای تهیه محلول کادمیم از نمک کادمیم کلرید استفاده شد.

روش پیمانه‌ای جذب فلزها

برای تعیین میزان تبادل یون در روش ناپیوسته، مقدار ۰/۲ گرم از زئولیت مورد نظر درون ظروف پلی اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت ۰/۰۰۳۵ مولار مخلوط فلزها به آن اضافه گردید. سپس برای ثابت ماندن دمای آزمایش و تکان دادن نمونه‌ها، ظرف‌ها داخل دستگاه تکاننده مجهز به حمام آب قرار گرفت.

بعد از گذشت زمان مورد نظر، فاز جامد به روش فیلتراسیون و سپس سانتریفوژ با سرعت ۵۰۰۰ rpm جداسازی شد. غلظت کاتیون‌های در محلول با استفاده از دستگاه ICP-AEC (اسپکتروسکوپی نشر اتمی پلاسمای القایی کوپل شده) مدل Liberty AX Turbo ۱۵۰- تعیین شد. برای تعیین زمان مورد نیاز برای حصول تعادل بین زئولیت و محلول، نمونه‌ها برای مدت زمان‌های متفاوت به‌وسیله دستگاه تکاننده هم زده شدند.

**رویی، دباعتک، باضعف عضلانی، تحریک‌پذیری و ایجاد حالت تهوع می‌گردد. کادمیم، باعث نقصان در عملکرد کلیه و درد استخوان می‌شود. کادمیم همچنین به مرور در بافت‌ها تجمع می‌یابد. نیکل، باعث کاهش وزن، تغییرات خونی و آنزیمی، تغییر در میزان آهن بدن، سرطان ریه و حساسیت پوستی می‌گردد [۱].*

استانداردهای خاصی برای میزان مجاز این کاتیون‌ها در آب‌های آشامیدنی وجود دارد که تمامی کارخانه‌ها و معادن ملزم به رعایت آن‌ها می‌باشند، اما متأسفانه در بیشتر معادن و کارخانه‌های کشور، استانداردهای مذکور رعایت نمی‌شوند و مقادیر زیادی از این کاتیون‌ها وارد محیط زیست می‌شوند. با توجه به این موارد، یافتن روش مقرون به صرفه و قابل اجرا برای رساندن غلظت این کاتیون‌ها به حد مجاز، امری اجتناب‌ناپذیر و بسیار ضروری می‌باشد. برای این منظور روش‌های گوناگونی مورد بررسی قرار گرفته است که هر کدام دارای مزایا و معایب خاصی هستند. از جمله این روش‌ها، رسوب دادن [۲]، استفاده از کربن فعال و رزین‌های مبادله کننده یونی می‌باشند [۳].

زئولیت‌ها از جمله مبادله کننده‌هایی هستند که برای این منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند. گونه‌های طبیعی این مواد به فراوانی در کشور یافت می‌شوند. گونه‌های سنتزی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی نیز با فرایند نسبتاً ساده و ارزانی از گونه‌های طبیعی قابل تهیه می‌باشند. این مواد به دلیل پایداری شیمیایی، حرارتی و فیزیکی بالایی که دارند در بسیاری از سیستم‌ها قابل استفاده می‌باشند و به دلیل ارزانی، لزومی به بازیافت آنها نیست [۴]. حذف کاتیون‌ها به‌صورت جداگانه به‌وسیله زئولیت‌ها در پژوهش‌های قبلی مورد بررسی قرار گرفته است [۵-۸]، لذا در این تحقیق میزان تبادل کاتیون‌ها از یک محلول و به‌صورت هم‌زمان بررسی می‌شود. پس از بررسی‌های اولیه، دو نوع زئولیت A و P برای این تحقیق انتخاب و طی فرایندهای توصیف شده [۹] از زئولیت‌های طبیعی سنتز شدند. غلظت‌های انتخاب شده فلزهای سنگین برای برخی از آزمایش‌ها، برابر با غلظت آنها در پساب خروجی از کارخانه‌ی سرب و روی زنجان بود و در برخی آزمایش‌ها، غلظت‌های بالاتر مدنظر قرار گرفت تا میزان کارایی زئولیت‌ها در غلظت‌های بالا بررسی شده و پساب‌های بیشتر و متنوع‌تری در محدوده کارایی سیستم، مورد بررسی قرار گیرد.

بخش تجربی

تهیه زئولیت‌های مورد استفاده

علمی، پژوهشی - کاربردی

اثر غلظت کاتیون‌ها بر میزان تبادل یون نیز به‌وسیله محلول‌هایی با غلظت‌های ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۳۵، ۰/۰۰۲۵، ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۰۵ مولار از کاتیون‌های مورد بررسی مشخص شد.

سپس محلول جداسازی گردید و به روش ذکر شده تعیین غلظت شد.

تعیین شرایط بهینه تبادل یون

برای تعیین اثر دما بر میزان تبادل یون، مقادیر ذکر شده از زئولیت و محلول حاوی کاتیون‌ها در چهار دمای متفاوت قرار گرفت و پس از جداسازی زئولیت، میزان تبادل یون کاتیون‌ها به وسیله زئولیت اندازه‌گیری شد.

به‌منظور بررسی اثر اسیدیته بر میزان تبادل یون، در ظرف‌های متفاوت پس از افزایش نیتریک اسید، محلول‌هایی با pH های متفاوت تهیه و پس از افزودن این محلول‌ها به زئولیت و تکان دادن آن در مدت زمان لازم، محلول از زئولیت جدا شده و تعیین غلظت شد (pH محلول‌ها به وسیله pH متر Schott مدل CG۸۴۱ تنظیم شد).

تبادل یون به روش ستونی

به منظور بررسی میزان تبادل در ستون‌ها، ۱۵۰ میلی‌لیتر از محلول در مدت زمان حدود ۴ ساعت از ستون‌های حاوی زئولیت عبور داده شد و غلظت محلول عبور کرده اندازه‌گیری گردید. تنظیم سرعت عبور محلول از ستون به وسیله پمپ پریستالیتیک Desaga مدل PLG D-۶۹۰۰ انجام شد.

در آزمایش بعدی حجم های ۱۰ میلی لیتری از محلول عبور کرده از ستون حاوی زئولیت P نمونه برداری شد و غلظت کاتیون‌ها در هر کدام از این حجم‌های نمونه گیری شده به‌دست آمد که از نتایج آن برای رسم منحنی شکست^(۱) (نسبت غلظت هر نمونه به غلظت اولیه بر حسب حجم محلول عبوری) استفاده شد. در پایان کار برای نشان دادن کارایی بالای زئولیت‌ها، محلول ۰/۰۰۳۵ مولار مخلوط فلزها به طور متوالی از ۳ ستون عبور داده شد و غلظت کاتیون‌ها در هر مرحله پس از عبور از ستون اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

تبادل یون پیمانه ای

به‌منظور مقایسه‌ی اولیه بین زئولیت‌های طبیعی حاصل از مناطق متفاوت ایران و زئولیت‌های سنتز شده از آنها، میزان تبادل

جدول ۱ - درصد تبادل یون کاتیون‌ها به‌طور هم‌زمان به‌وسیله زئولیت‌ها از محلول b.

کاتیون / زئولیت	Zn ^{۲+}	Pb ^{۲+}	Ni ^{۲+}	Cd ^{۲+}
Z _m	۵۷/۵	۹۹/۶	۵۷/۱	۹۲/۸۴
Z _s	۵۷/۷	۹۹/۸۲	۳۹/۴	۹۸/۲۵
Z _{ph}	۶۱/۲	۹۹/۶۸	۵۶/۴	۹۴/۹
P	۶۶/۱	۹۹/۷۵	۹۸/۱۲	۹۹/۲۳
A	۶۸/۲	۹۹/۸۵	۹۸/۴۲	۹۹/۴۵

مقدار تبادل به‌وسیله ۵ نوع زئولیت کلینوپتیلولیت منطقه میانه، سمنان، فیروزکوه و زئولیت P و A تهیه شده از کلینوپتیلولیت مورد بررسی قرار گرفت. این ۵ نوع زئولیت به ترتیب با علائم Z_m، Z_s، Z_{ph}، P و A نشان داده شده‌اند.

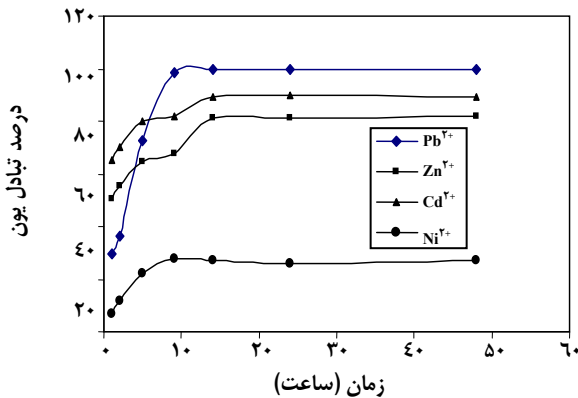
همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، بیشترین تبادل کاتیون روی، مربوط به زئولیت A (کمی بیشتر از ۶۸ درصد)، و کم‌ترین آن مربوط به زئولیت کلینوپتیلولیت منطقه میانه می‌باشد. با تبدیل زئولیت کلینوپتیلولیت به زئولیت P و A، مقدار آلومینیم ساختار زئولیت افزایش یافته و در نتیجه مقدار یون‌های قابل تعویض بیشتر می‌شود. بنابراین همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌شود، انتظار می‌رود که مقدار تبادل یون افزایش یابد. تمامی زئولیت‌های استفاده شده در این قسمت، مبادله‌گر بسیار مناسبی برای سرب بودند و توانستند مقدار سرب را به کمتر از ۰/۲ ppm برسانند یعنی در حدود ۹۹/۸ درصد از سرب موجود را (در حضور سایر کاتیون‌ها) مبادله نمودند. مقادیر مشاهده شده برای تبادل یون سرب و کادمیم (به جز زئولیت فیروزکوه) تقریباً یکسان بوده و تفاوت قابل توجهی نداشتند.

با بررسی مقادیر تبادل نیکل به وسیله این زئولیت‌ها مشاهده می‌شود که زئولیت‌های A و P با کمی بیشتر از ۹۸ درصد تبادل، بهترین مبادله‌گر برای این کاتیون می‌باشند و زئولیت کلینوپتیلولیت

در مورد کاتیون کادمیم نیز مشاهده می‌شود که زئولیت‌های A و P بالاترین میزان تبادل را داشته و توانستند کمی بیشتر از ۹۹ درصد از غلظت اولیه‌ی کادمیم را کاهش دهند. در این مورد زئولیت

(۱) Breakthrough curve

مدت زمان لازم برای رسیدن به تعادل نیکل با زئولیت P به تقریب، مشابه زئولیت A بوده ولی مقدار تبادل یون در زمان تعادل کمی بهتر است. با این حال مقدار تبادل یون نیکل نسبت به کادمیم که ۸۹ درصد می‌باشد بسیار کمتر است. بنابراین در حضور سایر کاتیون‌ها مقدار تبادل یون نیکل کاهش شدیدی نشان می‌دهد (شکل‌های ۱ و ۲). پس برای حذف کامل نیکل باید ابتدا

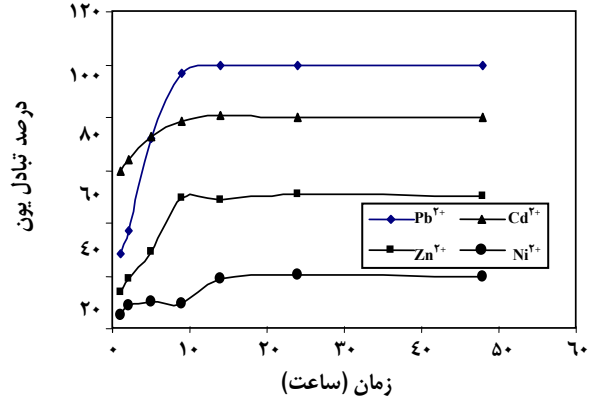


شکل ۲- درصد تبادل یون کاتیون‌ها در زمان‌های متفاوت روی زئولیت P از محلول a.

کاتیون‌های فلزهای دیگر حذف شوند تا بتوان بازده مناسبی به دست آورد. همان‌گونه که در پژوهش قبلی مشخص گردید، نیکل در صورت عدم حضور سایر کاتیون‌ها به خوبی به وسیله زئولیت P مبادله می‌شود [۸].

تبادل یون سرب به وسیله‌ی هر دو گونه A و P بسیار عالی بوده و مشاهده می‌شود که حتی در حضور یون‌های دیگر، این زئولیت‌ها توانسته‌اند حدود ۹۹/۹۸ درصد از مقدار کاتیون سرب موجود در محلول را مبادله نمایند. هر دو گونه‌ی زئولیت A و P زمان تعادل حدود ۹ ساعت برای تبادل یون سرب نشان می‌دهند و در زمان ۵ ساعت حدود ۸۰ درصد از کاتیون سرب موجود، تبادل یونی شده است. این موضوع بیان‌گر این است که این زئولیت‌ها برای تبادل یون سرب در حضور سایر یون‌ها مناسب می‌باشند. هر

سمنان با مقداری کم‌تر از ۴۰ درصد، کم‌ترین تبادل را داشته است.



شکل ۱- درصد تبادل یون کاتیون‌ها در زمان‌های متفاوت روی زئولیت A از محلول a.

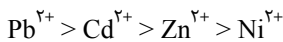
کلینوپتیلولیت منطقه فیروزکوه کم‌ترین میزان تبادل را داشت و کمی بیشتر از ۹۴ درصد از مقدار اولیه‌ی کادمیم را مبادله نموده است.

زئولیت‌های A و P سنتز شده از کلینوپتیلولیت، به دلیل دارا بودن میزان تبادل یون بیشتر برای کل یون‌ها به منظور بررسی سینتیک تبادل یون مورد استفاده قرار گرفت. محلول‌های مورد استفاده دارای غلظت ۰/۰۰۳۵ مولار از کاتیون‌ها بودند (محلول a). شکل‌های ۱ و ۲ درصد تبادل یون را برای زمان‌های متفاوت بر روی این دو زئولیت نشان می‌دهند.

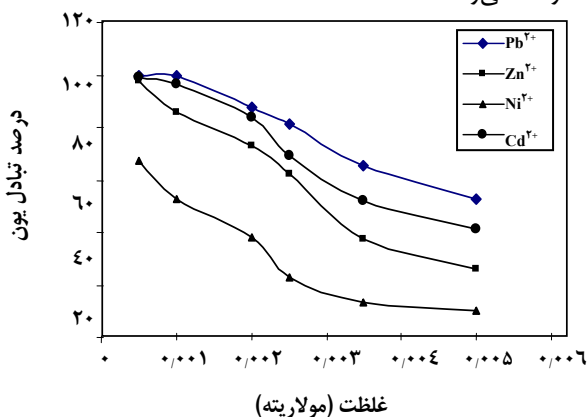
شکل ۱ نشان می‌دهد که تبادل کادمیم به وسیله‌ی زئولیت A در حدود ۹ ساعت به تعادل رسیده است. در حالی که منحنی تبادل یون کادمیم به وسیله‌ی زئولیت P نشان دهنده حصول تعادل در حدود ۱۵ ساعت است (شکل ۲). با این وجود میزان تبادل به وسیله‌ی زئولیت P بیشتر از زئولیت A است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، نیکل نیز در حدود ۱۵ ساعت زمان برای به تعادل رسیدن با زئولیت A نیاز دارد. میزان تبادل یون نیکل نسبت به کادمیم بسیار کمتر است.

در زمان تعادل، حدود ۸۰ درصد از کادمیم تبادل یون شده ولی برای نیکل این مقدار در زمان تعادل برابر ۱۹ درصد می‌باشد.

می‌شود که ترتیب گزینش پذیری و یا میزان تبادل یون به طور هم‌زمان برای کاتیون‌های مورد بررسی به صورت زیر می‌باشد:

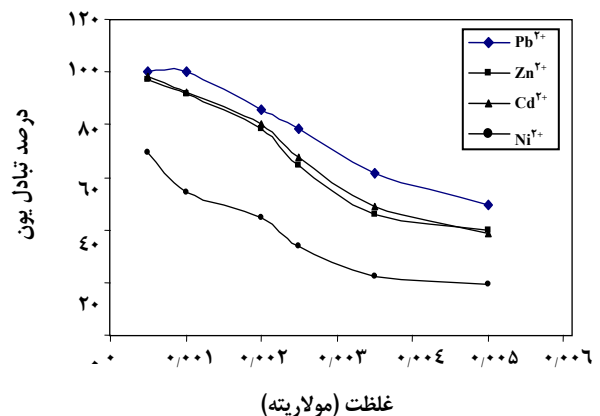


شکل‌های ۳ و ۴ اثر افزایش غلظت در میزان جذب را نشان می‌دهند. با افزایش غلظت طبق اصل لوشاتلیه، میزان کاتیون تبادل شده به وسیله‌ی زئولیت افزایش می‌یابد، ولی به دلیل میزان تبادل یون کاتیون نیکل، به وسیله زئولیت A در غلظت ۰/۰۰۵ مولار حدود ۶۹ درصد است که مقدار نسبتاً خوبی است، اما با افزایش غلظت تا ۰/۰۰۵ مولار به مقدار ۱۹ درصد می‌رسد که نشان از عدم کارایی مناسب این زئولیت در غلظت بالا برای نیکل دارد. میزان تبادل نیکل به وسیله‌ی زئولیت P از مقدار مبادله شده به وسیله‌ی زئولیت A در تمامی غلظت‌ها کمتر است، پس زئولیت A برای تبادل نیکل مناسب‌تر می‌باشد. در مورد کادمیم به وسیله زئولیت A تا غلظت حدود ۰/۰۰۲ مولار تبادل یون بسیار خوبی مشاهده می‌شود و در نهایت در غلظت ۰/۰۰۵ مولار به میزان ۳۸ درصد می‌رسد.



چه زمان تعادل یک زئولیت با محلول فلزها کمتر باشد، زئولیت مورد نظر برای کارهای پیوسته (ستونی) مفیدتر است.

تبادل یون کاتیون روی، در زمان تعادل، به وسیله زئولیت P بسیار بهتر از زئولیت A بوده و مقدار تبادل یون بالای ۸۰ درصد است. روی نیز در زمانی حدود ۹ ساعت با زئولیت P به تعادل رسیده است. با بررسی منحنی‌های نشان داده شده، مشاهده



شکل ۳- میزان تبادل یون کاتیون‌ها در غلظت‌های متفاوت به وسیله زئولیت A.

افزایش غلظت کاتیون‌های موجود در محلول، درصد کاتیون مبادله شده در نهایت کمتر می‌شود.

برای مثال در مورد سرب در غلظت ۰/۰۰۵ مولار بیشتر از ۹۹ درصد از سرب موجود مبادله شده، درحالی که در محلول ۰/۰۰۲ مولار، حدود ۸۵ درصد مبادله شده است. ولی میزان یون مبادله شده به‌خاطر اصل لوشاتلیه در محلول ۰/۰۰۲ مولار بیشتر می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، زئولیت A جاذب بسیار خوبی برای سرب بوده و حتی در حضور سایر کاتیون‌ها در بیشتر غلظت‌ها تبادل یون بسیار بالایی داشته است. همچنین شکل ۲ نیز نشان می‌دهد که زئولیت P نیز جاذب بسیار خوبی برای کاتیون سرب در حضور سایر کاتیون‌ها می‌باشد.

میزان تبادل یون کاتیون روی، به وسیله زئولیت A با افزایش غلظت کاهش یافته و در غلظت ۰/۰۰۵ مولار به ۳۹ درصد رسیده است. این میزان با زئولیت P برابر ۲۶ درصد است که کاهش بسیار شدیدی را نشان می‌دهد.

شکل ۴- میزان تبادل یون کاتیون‌ها در غلظت‌های متفاوت به وسیله زئولیت P.

میزان تبادل یون کادمیم در حضور سایر کاتیون‌ها به وسیله‌ی زئولیت P بهتر از A می‌باشد، به طوری که تا غلظت ۰/۰۰۲ مولار به میزان ۸۴ درصد از این کاتیون تبادل شده و در غلظت ۰/۰۰۵ مولار مقدار تبادل یون ۴۱ درصد است که بهتر از مقدار تبادل یون به وسیله‌ی زئولیت A می‌باشد.

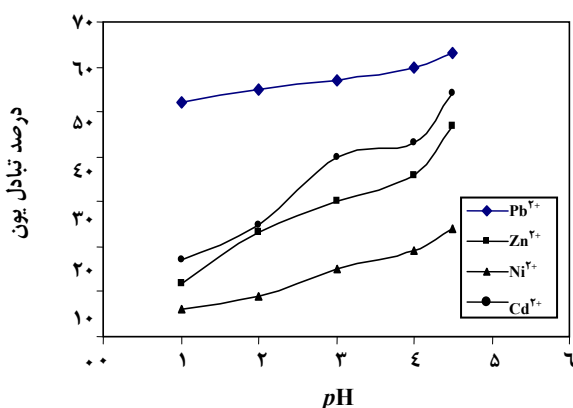
همان‌گونه که در شکل ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، دما بیشترین تأثیر را در تبادل یون نیکل داشته است. (ضمن این که در دمای بالا، ترتیب گزینش‌پذیری نیز عوض می‌شود). این موضوع را می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که به دلیل کوچک بودن شعاع یونی کاتیون نیکل و زیاد بودن دانسیته بار بر روی آن در دماهای پایین، شعاع لایه‌های آب‌پوشی شده در اطراف کاتیون نیکل زیاد بوده و با افزایش دما، از شعاع این لایه‌ها کاسته شده و کاتیون راحت‌تر می‌تواند به داخل حفره‌های زئولیت نفوذ کند.

دما، کم‌ترین اثر را در تبادل یون سرب می‌دهد. سرب چه در دمای پایین و چه در دمای بالا، تبادل یون بسیار خوبی نشان می‌دهد. میزان تبادل یون کاتیون‌های روی و کادمیم نیز با افزایش دما بهتر شده و این اثر روی تبادل یون کاتیون روی، مشهودتر است. برای مقاصد صنعتی باید هزینه افزایش دما برای بهبود میزان تبادل یون در نظر گرفته شده و دمای بهینه با توجه به هزینه‌های لازم انتخاب شود.

شکل ۶ نشان می‌دهد که مانند زئولیت A، برای زئولیت P نیز بیشترین تأثیر دما مربوط به کاتیون نیکل می‌باشد و کم‌ترین تأثیر مربوط به سرب است.

اثر pH بر میزان تبادل یون با تنظیم pH محلول ۰/۰۳۵ مولار از کاتیون‌های مورد بررسی در پنج pH ۱، ۲، ۳، ۴، ۴/۶ (که pH محلول ساخته شده اولیه ۴/۶ بود) بررسی شد. نتایج این بررسی در شکل‌های ۷ و ۸ آمده است.

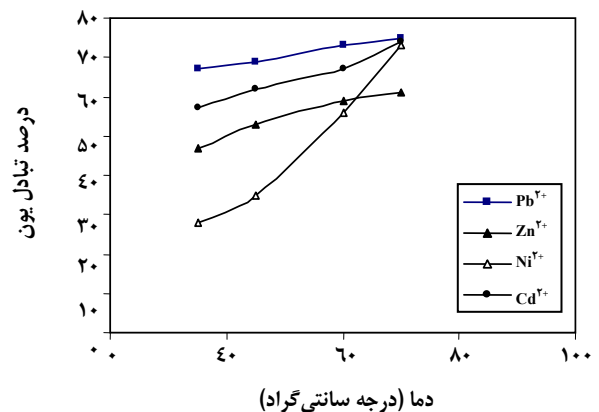
با بررسی شکل‌ها مشاهده می‌شود که کمترین تبادل یون در $pH=1$ برای هر دو گونه زئولیت، مربوط به کاتیون نیکل می‌باشد و کاتیون روی، در رتبه بعدی قرار دارد. بنابراین قدرت رقابت



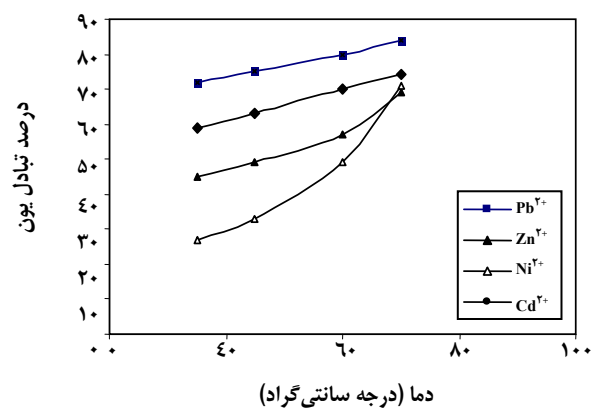
شکل ۷- اثر pH بر میزان تبادل یون از محلول a به وسیله زئولیت A.

در غلظت‌های بالا که درصد تبادل یون کاتیون‌ها کاهش می‌یابد، می‌توان از مراحل ناپیوسته متوالی یا ستونی‌های متوالی استفاده کرد و به صورت مرحله‌ای یون‌ها را حذف نمود تا بهترین بازده برای کاتیون‌هایی که در حضور سایر کاتیون‌ها به خوبی تبادل یون انجام نمی‌دهند، حاصل شود.

اثر دما طبق شرایط بیان شده در بخش تجربی در ۴ دمای ۳۵، ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲۴ ساعت با محلول حاوی غلظت ۰/۰۳۵ مولار از کاتیون‌ها انجام شد. نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر روی میزان تبادل یون به وسیله این دو زئولیت در شکل‌های ۵ و ۶ آمده است.



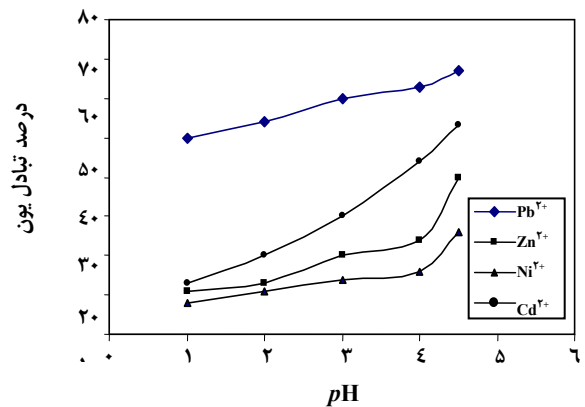
شکل ۵- اثر دما بر میزان تبادل در زئولیت A.



شکل ۶- اثر دما بر میزان تبادل در زئولیت P.

کاتیون H_2O^+ با این دو کاتیون بسیار بیشتر از سایر کاتیون‌هاست. در مورد کاتیون سرب در pH های پایین نیز تبادل یون بسیار بالایی مشاهده می‌شود که این امر حاکی از کم بودن تأثیر حضور کاتیون H_2O^+ در کنار کاتیون سرب در هنگام تبادل یون می‌باشد. افزایش شدیدترین اثر را بر میزان تبادل یون روی، نشان داده است. در pH های بالاتر، علاوه بر تبادل یون کاتیون‌های ذکر شده به وسیله زئولیت، بعضی از گونه‌های هیدروکسید کاتیون نیز می‌توانند در سطح زئولیت رسوب کرده و میزان حذف کاتیون را افزایش دهند. در مورد کاتیون کادمیم نیز با افزایش pH از ۱ به ۴/۶، شاهد افزایش شدید در میزان درصد تبادل یون می‌دهد.

شکل‌های ۹ و ۱۰ تأثیر افزایش pH بر میزان تبادل یون را با محلول b نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، کم‌ترین درصد تبادل یون در $pH = 1$ مربوط به کاتیون روی می‌باشد. البته در این آزمایش غلظت روی، ۲۲۰ ppm (باتوجه به غلظت آن در



شکل ۸- اثر pH بر میزان تبادل یون از محلول a به وسیله زئولیت P.

شکل ۱۰- اثر pH بر میزان تبادل یون از محلول b به وسیله زئولیت P.

پساب معدن سرب و روی زنجان) انتخاب شده است. با این وجود افزایش pH اثر شدیدی بر میزان تبادل یون داشته و در $pH = 4$ درصد تبادل یون آن را به ۹۹/۶ درصد به وسیله زئولیت A رسانیده است. سرب در pH های پایین نیز خوب تبادل یون می‌شود و در $pH = 4$ نیز ۹۹/۹ درصد آن تبادل شده است.

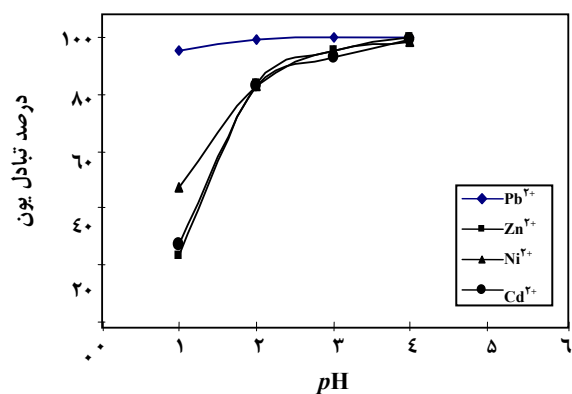
به تقریب برای تمامی کاتیون‌ها در pH های بالای ۲، تبادل یون نسبتاً خوبی مشاهده می‌شود. برای پساب‌هایی که احتیاج به حذف درصد بسیار بالایی از کاتیون‌ها داشته باشند و آن‌ها نیز پایین باشد، می‌توان یک مرحله به عنوان خنثی‌سازی اسیدیته پساب در نظر گرفت تا بازدهی مناسب حاصل شود.

تبادل یون به روش پیوسته یا ستونی

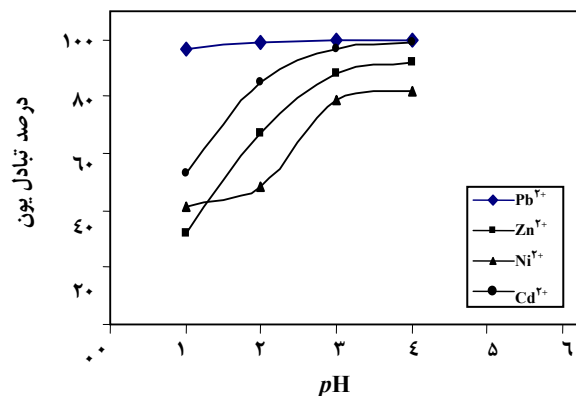
جدول ۲ نتایج حاصل از عبور ۱۵۰ میلی لیتر از محلول b از ستونی حاوی ۱ گرم زئولیت P در مدت ۴ ساعت نشان می‌دهد. جدول ۲- غلظت محلول عبور کرده از ستون حاوی یک گرم زئولیت P.

کاتیون	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺

علمی، پژوهشی - کاربردی



شکل ۹- اثر pH بر میزان تبادل یون از محلول b به وسیله زئولیت A.



غلظت (ppm)	۰/۰۳	۰/۲	۷/۲	۰/۱۲
------------	------	-----	-----	------

شکل ۱۱- منحنی تبادل یون مخلوط فلزها به روش ستونی.

جدول ۳ نتایج مربوط به عبور محلول بالا از ستونی حاوی ۲ گرم زئولیت را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با عبور محلول از روی ۱ گرم زئولیت P به غیر از نیکل، سایر کاتیون‌ها به غلظت بسیار پایینی رسیده‌اند و با افزودن مقدار زئولیت به ۲ گرم، تبادل یون برای نیکل نیز بسیار بهبود یافته و مقدار آن به ۰/۰۴۵ ppm رسیده است.

همین آزمایش به وسیله‌ی زئولیت A نیز انجام شد که نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقادیر تبادل یون به وسیله‌ی زئولیت A نیز به تقریب به اندازه مقادیر تبادل شده به وسیله‌ی زئولیت P می‌باشد.

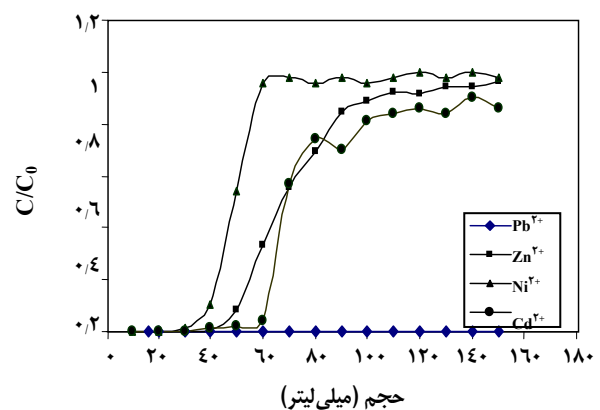
آزمایش ستونی بعدی عبور ۱۵۰ میلی‌لیتر از محلول b از ستونی حاوی ۱ گرم زئولیت P و جمع‌آوری حجم‌های ۱۰ میلی‌لیتر از محلول عبور کرده از ستون برای رسم منحنی شکست می‌باشد. شکل ۱۱ منحنی C/C_0 (نسبت غلظت محلول عبور کرده به غلظت اولیه) را بر حسب حجم‌های عبور کرده از محلول نشان

جدول ۳- غلظت محلول عبور کرده از ستون حاوی ۲ گرم زئولیت P.

کاتیون	Pb^{+2}	Zn^{+2}	Ni^{+2}	Cd^{+2}
غلظت (ppm)	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۴۵	۰/۰۱۱

جدول ۴- غلظت محلول عبور کرده از ستون حاوی ۱ گرم زئولیت Z_{AS} .

کاتیون	Pb^{+2}	Zn^{+2}	Ni^{+2}	Cd^{+2}
غلظت (ppm)	۰/۰۱۴	۰/۰۲۳	۰/۱۴۵	۰/۰۱۷



جدول ۵- عبور متوالی محلول مخلوط فلزها از ۳ ستون مختلف.

زئولیت	غلظت Pb (ppm)	غلظت Zn (ppm)	غلظت Ni (ppm)	غلظت Cd (ppm)
غلظت اولیه	۷۲۸	۲۲۷/۵	۲۱۲	۳۴۸
کلینوپتیلولیت منطقه سمنان	۵۹۶	۲۰۹	۱۹۵	۳۳۵
زئولیت P	۹۶	۹۴	۴۸	۱۷۲
۱۳X ساخت شرکت Aldrich	۰/۶۲	۷/۳	۳	۰/۸۵

از محلول ذکر شده به بالای ۱ ppm رسیده و خیلی سریع به مقدار اولیه نزدیک شده که نشان دهنده‌ی تبادل یون نامناسب این کاتیون به وسیله‌ی ستون مورد بررسی می‌باشد.

غلظت روی با عبور حدود ۴۰ میلی‌لیتر از محلول ذکر شده به بالای ۱ ppm رسیده و با عبور حدود ۱۵۰ میلی‌لیتر از محلول، به تقریب میزان تبادل یون آن به حدود صفر می‌رسد.

برای افزایش بازدهی ستون برای تبادل یون مخلوط فلزها، می‌توان ابتدا از ستونی حاوی زئولیت‌های ارزان قیمت تر استفاده کرد تا مقداری از کاتیون‌ها تبادل یون شده و غلظت کم شود تا زئولیت‌ها زود اشباع نشوند. همچنین برای حذف کامل، می‌توان از زئولیت‌های سنتزی گران‌تر در غلظت پایین‌تر کاتیون فلزها استفاده کرد.

آزمایش دیگری به منظور بررسی مطلب بیان شده انجام شد که در آن به‌طور متوالی از ۳ ستون برای حذف کاتیون‌ها استفاده گردید. محلول a به‌طور متوالی از ۳ ستون حاوی زئولیت‌های کلینوپتیلولیت منطقه سمنان، سپس زئولیت P سنتز شده از

می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود غلظت عبور سرب پس از عبور ۱۵۰ میلی‌لیتر از محلول به مقدار ۰/۰۱ ppm رسیده که نشان می‌دهد سرب همچنان می‌تواند به وسیله‌ی این ستون تبادل یون شود.

غلظت کادمیم پس از عبور حدود ۵۰ میلی‌لیتر از محلول به بالای ۱ ppm رسیده است. غلظت نیکل پس از عبور ۳۰ میلی‌لیتر

افزایش pH و دما اثر مثبتی بر میزان تبادل داشته و در دماهای بالاتر، گزینش پذیری برای کاتیون نیکل بسیار بهبود می‌یابد. در غلظت‌های بالا از درصد تبادل کم شده، هر چند مقدار کاتیون مبادله شده طبق اصل لوشاتلیه بیشتر شده است. در آزمایش‌های ستونی نیز مشاهده شد که درصد بسیار بالایی از سرب به وسیله زئولیت‌ها قابل تبادل می‌باشد و برای تبادل کامل کاتیون‌ها و رساندن آن به میزان قابل قبول در پساب می‌توان از ستون‌های متوالی استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از مسئولان محترم طرح تحقیقات صنعتی، آموزش و اطلاع رسانی وزارت صنایع و معادن که پشتیبانی مالی این پروژه را عهده‌دار بودند، همچنین از مسئولان محترم پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران وابسته به جهاد دانشگاهی که امکانات لازم برای انجام این تحقیق را فراهم نمودند، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

کلینوپتیلولیت منطقه میانه و سرانجام زئولیت ۱۳X ساخت شرکت ALDRICH عبور داده شد.

جدول ۵ غلظت محلول عبور کرده از هر کدام از ستون‌ها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در جدول ۵ مشاهده می‌شود استفاده از ۳ ستون متوالی، توانسته این محلول را که دارای غلظت بالایی از کاتیون‌ها بود را به مقادیر بسیار پایینی کاهش دهد. بنابراین، استفاده از ستون‌های متوالی در صنعت، برای هنگامی که غلظت بالای کاتیون‌ها موجود است بسیار مفید می‌باشد، و در صورتی که نیاز به حذف تقریباً کامل کاتیون‌ها باشد، می‌توان به این روش تمامی کاتیون‌ها را تا حد بالایی حذف کرد.

نتیجه گیری نهایی

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین (محلول b) زئولیت‌های A و P مبادله‌گرهای مناسبی برای کاتیون‌های مورد بررسی می‌باشند و درصد بسیار بالایی از آنها به وسیله زئولیت‌های ذکر شده مبادله می‌شوند و تاثیر مزاحمت حضور سایر کاتیون‌ها بر تبادل آنها کم می‌باشد. همه کاتیون‌ها در کمتر از ۱۵ ساعت به تعادل می‌رسند. نتایج حاکی از این است که تاثیر حضور سایر کاتیون‌ها (با توجه به پژوهش‌های قبلی) برای سرب بسیار کم می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۸۴/۷/۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۵/۴/۱۹

مراجع

- [۱] معاف، محمد؛ "حذف فلزهای سنگین از آب‌های آلوده به وسیله بنتونیت"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (۱۳۷۶).
- [۲] مولر، ک.ر.؛ ترجمه فردوسی، سعید؛ "مدیریت پسماندهای شیمیایی"، چاپ اول، نشر سازمان بازيافت و تبديل مواد شهرداري (۱۳۷۲).
- [3] Collie, M.J., "Industrial Water Treatment, Chemicals and Processes, Development Since 1978", Noyes Data Corporation, (1983).
- [۴] کاظمیان، حسین؛ "مقدمه ای بر زئولیت‌ها، کانی‌های سحرآمیز"، چاپ اول، نشر بهشت (۱۳۸۳).
- [5] Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, p. 309 (2004).
- [6] Lv, L., Fabing Su and (George) Zhao, X. S., Microporous titanosilicate ETS-10 for the removal of divalent heavy metals, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **156**, p. 933 (2005).

[7] Lv, L., Tsoi, G., Zhao, X. S., Uptake equilibria and mechanisms of heavy metal ions on microporous titanosilicate ETS-10, *Industrial Engineering Chemical Research*, **43**, p. 7900 (2004).

[۸] قاسمی مبتکر، حسین؛ کاظمیان، حسین؛ ملکی نژاد، علی؛ زینالی دانالو، میرعلی اصغر؛ پاکزاد، سید محمد رضا؛ بررسی کاربرد زئولیت‌های A و P سنتز شده از زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی ایران برای حذف کاتیون‌های سنگین از پساب‌های شبیه سازی شده، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۲۴، شماره ۲، ص ۵۱ (۱۳۸۴).

[۹] قاسمی مبتکر، حسین؛ "بررسی تبادل یون رادیونوکلیدهای سربیم و توریم بر روی زئولیت P سنتز شده از کلینوپتیلولیت منطقه میانه"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران (۱۳۸۰).