

بررسی سینتیک و همدمای جذب بور از نمونه آب توسط جاذب کلینوپتیلولیت طبیعی و کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سولفوریک اسید

علی شکراله زاده طهرانی

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان

آروین شادروان

مالزی، جوهور باهرو، دانشگاه صنعتی مالزی، دانشکده مهندسی شیمی

مرتضی کاشفی الاصل*⁺

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده علوم و فنون دریایی

چکیده: یکی از نگرانی های عمده صنعتی، سمیت فلزهای سنگین مانند بور در پساب صنایع پتروشیمی می باشد. در این پژوهش مقایسه ای بین کلینوپتیلولیت طبیعی و اصلاح شده با سولفوریک اسید به عنوان جاذب ارزان قیمت برای حذف بور از محیط آبی صورت گرفت. نتیجه ها نشان می دهد که کلینوپتیلولیت اصلاح شده تمایل بیشتری به جذب بور در مقایسه با کلینوپتیلولیت اصلاح نشده دارد. همچنین پارامترهایی چون غلظت اولیه بور، اندازه ذره های جاذب، مقدار جاذب و pH محیط مایع با روش تماس مستقیم جاذب و محلول دارای آلاینده بور بر میزان جذب مؤثر است. مقدار بهینه جذب بور توسط کلینوپتیلولیت اصلاح شده در pH برابر ۸ به دست آمد. همچنین زمان تماس ۲۴۰ دقیقه زمان تعادل بین جاذب و جذب شونده و میزان جاذب ۴۸۰ گرم بر لیتر مقدار بهینه کلینوپتیلولیت اصلاح شده برای به دست آوردن بیشترین راندمان جذب مناسب تشخیص داده شد. درصد حذف بور توسط کلینوپتیلولیت اصلاح شده در شرایط بهینه ۹۲/۳۵٪ می باشد. بنابراین کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سولفوریک اسید پتانسیل بالایی برای استفاده در تصفیه خانه های پساب صنعتی دارد. همچنین از بین سه مدل همدمای مورد بررسی شامل مدل لانگمویر، فرندلیچ و دوینین - رادوشکویچ مدل فرندلیچ جذب بور را بر روی جاذب کلینوپتیلولیت اصلاح شده به خوبی توصیف نمود. مدل های سینتیکی جذب بور بر روی جاذب کلینوپتیلولیت طبیعی و کلینوپتیلولیت اصلاح شده بر اساس مدل های نوع اول کاذب، نوع دوم کاذب و مدل نفوذ ذره ای بررسی شد که مدل درجه دوم کاذب مطابقت بیشتری با داده های آزمایشگاهی داشت و به عنوان مدل سینتیکی این فرایند معرفی شد.

واژه های کلیدی: کلینوپتیلولیت؛ درجه دوم کاذب؛ بور؛ همدمای فرندلیچ؛ حذف بور.

KEYWORDS: Clinoptilolite; Pseudo-second; Boron, Freundlich isotherm; Ions removal.

مقدمه

امروزه با گسترش صنعت و پیشرفت صنایع، خطر آلودگی فلزهای سنگین در طبیعت، بیش از پیش به وجود آمده است. آلودگی محیط زیست به فلزهای سنگین منجر به مشکل‌های بسیار جدی برای انسان‌ها و سایر جانداران در محیط زیست شده است. زیرا این عناصر قابل تجزیه زیستی نبوده و قابلیت تجمع در بافت‌های موجودات زنده را دارند [۱].

روش‌های متداول حذف فلزهای سنگین از پساب صنایع شامل فرایندهای گوناگونی چون ترسیب، انعقاد، تبادل یون، الکترودیالیز، الکتروانعقاد^(۱)، اسمز معکوس، تبخیر و صاف کردن است [۲، ۳]. با اینکه روش‌های بسیاری برای حذف فلزها وجود دارد با این حال بیش‌تر فرایندهای یاد شده از عیب‌های چشمگیری مانند نیاز به انرژی بالا و در نتیجه پرمزینه بودن فرایند، راندمان اندک، تولید مقدار زیاد لجن، مشکل‌های دفع لجن دارای مقدارهای زیادی فلز سنگین، نیاز به مواد شیمیایی خاص و پرمزینه بودن فرایند احیا، برخوردار هستند [۴، ۲]. بنابراین به دلیل محدودیت‌های فنی و اقتصادی این روش‌ها، جستجو برای روش‌های جدید به شدت توصیه شده و در این راستا جذب به وسیله جاذب به عنوان یک گزینه جدید مورد توجه خاص قرار گرفته است.

بور جز گروه شبه فلزها^(۲) می‌باشد. شبه فلز به عنصرهایی گفته می‌شود که ویژگی‌های آن‌ها میان فلز و نافلز است. تعریف معینی برای شبه فلز وجود ندارد اما دو خاصیت کلی مشخصه آن‌ها است:

۱- شبه فلزها به طور معمول به شکل اکسیدهایی با خاصیت دوگانه^(۳) یافت می‌شوند.

۲- شبه فلزها به طور معمول نیمه رسانا هستند [۵].

بیش‌ترین کاربرد صنعتی بور در سفیدکننده‌های سدیم پربورات و ترکیب‌های بوره در روکش الیاف شیشه است [۶]. ترکیب‌های بور در شیشه‌های پایه سیلیسی و سرامیک‌ها باعث می‌شود تا این مواد در برابر تغییرهای ناگهانی دما مقاوم شوند [۷].

امروزه مطالعه‌های گسترده‌ای در راستای استفاده از انواع جاذب‌ها به دلیل خاصیت جذب سطحی و خاصیت تبادل یونی آن‌ها در حال انجام است. مزایایی نظیر ارزانی، امکان دسترسی بالا، جذب سریع و ظرفیت بالای جاذب، قابلیت احیا و استفاده دوباره سبب شده است که کاربرد جاذب‌ها برای حذف فلزهای سنگین گسترش یابد. گروهی از جاذب‌هایی که در سال‌های اخیر مطالعه‌های زیادی

روی آن صورت گرفته است زئولیت‌ها بوده اند که به دو صورت طبیعی و مصنوعی وجود دارند [۸]. نوع طبیعی این مواد در حفره‌ها و فضاهای موجود در سنگ‌های آتشفشانی و نیز در محیط‌های گرمابی و رسوبی یافت می‌شود. کاربردهای بسیار متنوع و بی‌شمار این دسته مواد باعث شد که در برخی کشورها از آن‌ها به عنوان کانی جادویی یاد کنند [۹]. کاربردهای کلینوپتیلولیت موردهایی چون جذب کننده گاز، افزودنی در خوراک، یک عامل کنترل بو و به عنوان فیلتر آب برای آب آشامیدنی و آکواریوم‌ها می‌باشد [۱۰]. کلینوپتیلولیت به دلیل مقدار زیاد فضای خالی، مقاومت زیاد به دمای بالا و ساختار شیمیایی خنثی، برای این کارها بسیار مناسب است.

در پژوهشی که سال ۲۰۱۴ میلادی به وسیله جاذب کلینوپتیلولیت طبیعی به منظور حذف بور و آرسنیک از پساب صنایع پتروشیمی صورت گرفت با تغییر پارامترهای گوناگون قادر به حذف حدود ۵۲٪ بور و ۶۶٪ آرسنیک بود [۱۱]. به تازگی استفاده از زئولیت‌ها به ویژه کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سطح پردازهای^(۴) کاتیونی برای حذف آلاینده‌ها از آب به وسیله گروه لی و براون مطالعه شده است [۱۲، ۱۳]. پائوسیو در سال ۲۰۰۹ میلادی از زئولیت برای حذف کادمیوم در غلظت کم از محیط مایع استفاده کرد و نتیجه‌های قابل قبولی به دست آورد [۱۴]. در مطالعه‌ای دیگر پائیرسیلوم و همکاران در سال ۲۰۰۸ میلادی با اصلاح شیمیایی زئولیت توسط فسفریک اسید، ظرفیت جذب آن را برای فلز مس افزایش دادند [۱۵]. همچنین واسیلچکو با اصلاح زئولیت کلینوپتیلولیت توسط هیدروکلریک اسید و استفاده از آن برای جذب کادمیوم دید که ظرفیت جذب بستگی به ماهیت اسید به کار رفته برای اصلاح دارد [۱۶].

هدف از انجام این مطالعه فعال سازی زئولیت کلینوپتیلولیت به عنوان گونه ارزان و قابل دسترس با سولفوریک اسید و مقایسه میزان جذب آن با زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی و سپس ارزیابی تغییرهای به دست آمده بر پایه حذف بور به عنوان یک آلاینده محیط زیست می‌باشد.

بخش تجربی

این پژوهش یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی است که در دانشکده شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال انجام شد. برای تهیه نمونه‌های دارای بور از نمک بوراکس فرآورده‌ی

(۱) Coagulation

(۳) Amphoter

(۲) Metalloid

(۴) Surfactant

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زئولیت خام و اصلاح شده (درصد وزنی).

ترکیب شیمیایی	فرمول شیمیایی	زئولیت خام	زئولیت اصلاح شده
سیلیسیوم اکسید	Si O ₂	۶۴٫۴۴	۸۷٫۰۷
آلومینیوم اکسید	Al ₂ O ₃	۱۰٫۹	۵٫۹۲
آهن اکسید	Fe ₂ O ₃	۰٫۸۴	۰٫۸۳
تیتانیوم اکسید	Ti O ₂	۰٫۱۹	۰٫۲۸
کلسیم اکسید	Ca O	۱٫۲۴	۰٫۹۱
منیزیم اکسید	Mg O	۰٫۳۳	۰٫۵۵
پتاسیم اکسید	K ₂ O	۴٫۳۹	۲٫۹۳

آزمایش‌های جذب به منظور تعیین pH بهینه، اثر غلظت اولیه بور، تعیین غلظت مناسب اسید به منظور اصلاح زئولیت، تعیین اندازه ذره‌های جاذب به منظور به دست آوردن میزان جذب بیش‌ترین و تعیین ثابت‌های هم‌دما انجام شد. در هر مورد ظرفیت جذب از معادله زیر محاسبه می‌شود [۱۸]:

$$Q_e = V(C_i - C_f) / m$$

که Q_e عبارتست از مقدار بور جذب شده در واحد جرم جاذب، C_i غلظت اولیه بور در محلول، C_f غلظت ثانویه بور در زمان t ، V حجم محلول و m جرم جاذب است.

به منظور تعیین همدمای جذب راندمان جذب بور در طول زمان (زمان تعادل) تعیین شده و مطابق با مدل ریاضی هم‌دما بسط داده شد. همه مرحله‌های آزمایش‌ها به منظور کاهش میزان خطا دو بار تکرار شده است. به منظور جلوگیری از هر گونه خطا ظرف‌های مورد استفاده اسید شویی و سرانجام با آب مقطر یون‌زدایی شده شستشو شد.

نتیجه‌ها و بحث

در زئولیت اصلاح شده با اسید، یون‌های هیدروژن مهم‌ترین یون تعویض شونده است. نتیجه‌های آزمایش XRF نشان داد (جدول ۱) که زئولیت خام تحت تأثیر اسید قرار گرفته و دچار تغییر شده است. به طور کلی زئولیت اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده از راندمان بالاتری برای جذب بور برخوردار است. همچنین با کوچک شدن اندازه ذره‌های جاذب همان‌گونه که در نمودار ۱ نشان داده شده است درصد جذب نیز افزایش می‌یابد.

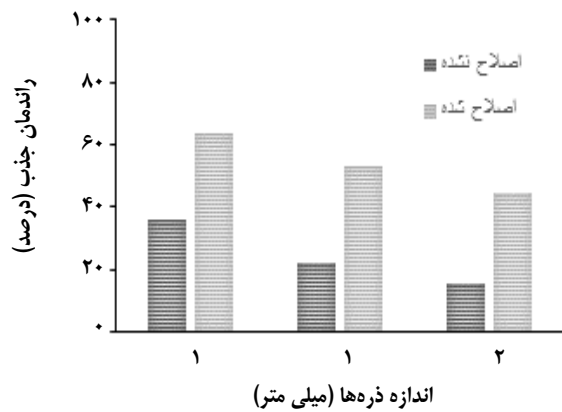
شرکت مرک آلمان استفاده شد و غلظت‌های گوناگون بور بین ۲۵ الی ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد. جهت اندازه‌گیری مقدار بور از دستگاه جذب اتمی ICP^(۱) با ویژگی آنالیز کمی عنصرهای از غلظت‌های بسیار پایین (در حدود ۰٫۱ میلی‌گرم در لیتر) استفاده شد [۱۷]. همچنین زئولیت مورد استفاده در این مطالعه از شرکت افرازند تهیه شد که ویژگی‌های آن پیش و پس از اصلاح از روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF)^(۲) به دست آمده و در جدول ۱ ارائه شده است. سایر مواد شیمیایی مورد مصرف در این پژوهش با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شده است.

به منظور تهیه جاذب اصلاح نشده ابتدا زئولیت آسیاب شد و به وسیله الک‌های درجه بندی شده در سه اندازه جداسازی شد. به منظور جداسازی ناخالصی‌ها باید زئولیت دانه بندی شده را به مدت ۷ ساعت در آب مقطر به هم زده شد، سپس فاز مایع توسط الک استاندارد جدا شد و پس از چندین بار شست و شو با آب مقطر در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد و در دسیکاتور نگهداری شد [۱۰].

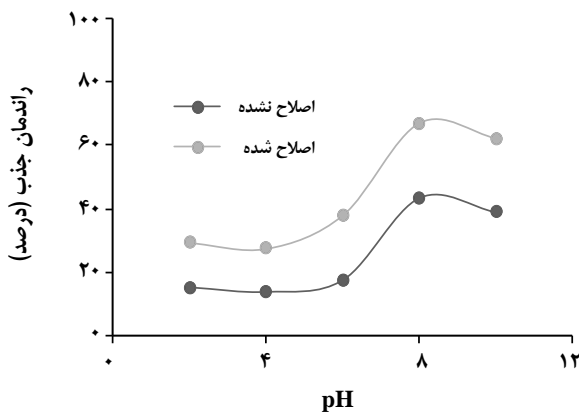
برای اصلاح شیمیایی جاذب، کلینوپتیلولیت با سولفوریک اسید ۱ مولار با نسبت جرم به حجم یک به ده مخلوط شد و به مدت ۲۴ ساعت در همزن قرار گرفت. پس از جداسازی کلینوپتیلولیت به وسیله کاغذ صافی، با آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت. شستشو تا زمانی که pH آب خروجی به ۷ برسد ادامه یافت. حال زئولیت‌ها در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شده و در دسیکاتور نگهداری شد [۱۰].

(۱) Inductively Coupled Plasma

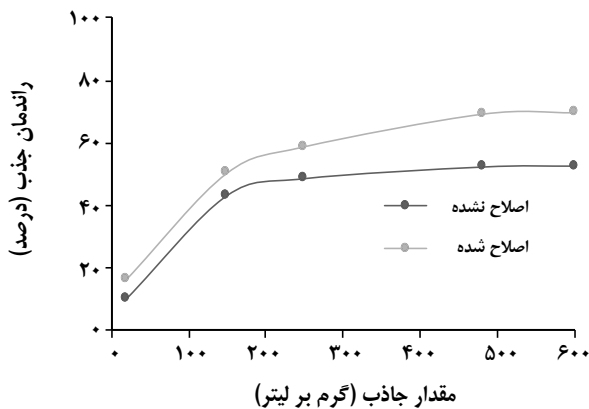
(۲) X-Ray Fluorescence



نمودار ۱- اثر اندازه ذره‌ها بر میزان جذب (زمان ۶۰ دقیقه و pH=7).



نمودار ۲- اثر pH محط ماع بر راندمان جذب بور (زمان فرآیند ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۳ گرم).



نمودار ۳- اثر pH محط ماع بر راندمان جذب بور (زمان فرآیند ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۳ گرم).

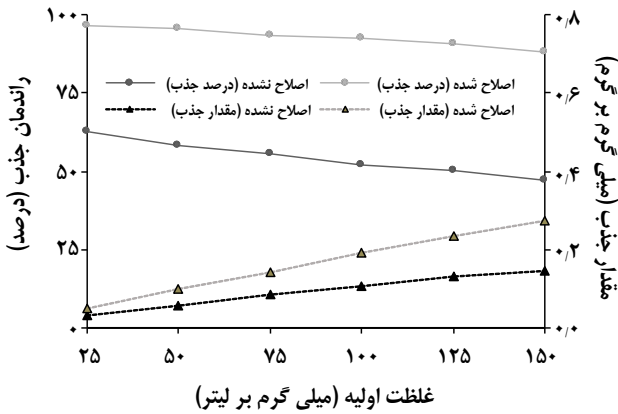
به طور معمول در فرایند جذب، pH محلول آبی یک پارامتر کنترلی بسیار مهم به شمار می‌رود زیرا تعیین کننده نوع گونه یونی ماده جذب شونده و شارژ سطح جاذب است که این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر خواهد گذاشت. دیده شد که راندمان جذب در pH اسیدی پایین تر است.

اثر غلظت یون هیدروژن بر روی جذب بور توسط زئولیت در نمودار ۲ نمایش داده شده است. همان گونه که مشخص است صرف نظر از نوع زئولیت (اصلاح شده و اصلاح نشده) راندمان جذب در pH اسیدی پایین تر است و با افزایش pH راندمان جذب افزایش یافت، به طوری که با تغییر pH از ۲ به ۱۰، جذب بور توسط جاذب اصلاح نشده از ۱۵/۱۲ به ۳۵/۸۷ و در جاذب اصلاح شده از ۲۹/۳۹ به ۶۲/۱۳ افزایش یافته است. البته بیشترین جذب بور در pH حدود ۸ به دست آمد که میزان جذب برای عنصر بور توسط زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب ۴۳/۵ و ۶۶/۹۶ می باشد.

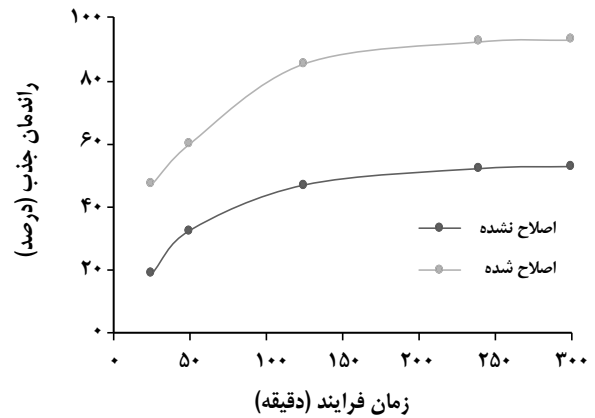
بررسی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب نشان داد که با افزایش مقدار جاذب درصد جذب نیز زیاد شد به طوری که طبق نمودار ۳ درصد جذب بور با افزایش مقدار جاذب از ۲۰ گرم در لیتر به ۴۸۰ گرم در لیتر از ۱۰/۱ به ۵۲/۰۱ برای زئولیت اصلاح نشده و از ۱۶/۴۴ به ۶۹/۱ برای زئولیت اصلاح در حالی که با افزایش مقدار زئولیت از ۴۸۰ گرم در لیتر به ۶۰۰ گرم در لیتر راندمان جذب برای زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب تنها به ۵۲/۲۶ و ۶۹/۵۶ افزایش یافت.

اثر زمان فرآیند بر میزان جذب بور در نمودار ۴ نشان داده شده است. زمان فرآیند نیز درصد جذب بور را افزایش می‌دهد. بیشترین نرخ جذب بور به سرعت در ۵۰ دقیقه اول رخ داده است و پس از آن، زمان تماس مقدار جذب را کاهش داده است. درصد حذف بور در ۳۰۰ دقیقه به وسیله زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب ۵۲/۶۳ و ۹۲/۸۷ می باشد و در ۲۴۰ دقیقه این مقادیرها به ترتیب ۵۲/۰۱ و ۹۲/۳۵ کاهش یافت. این نتیجه‌ها بیانگر این است که زمان تعادل فرآیند ۲۴۰ دقیقه می باشد.

نمودار ۵ اثر غلظت اولیه بور را بر راندمان حذف و میزان جذب نشان می‌دهد. همان گونه که مشخص است ظرفیت تعادلی جذب با افزایش غلظت اولیه بور افزایش می‌یابد. در حقیقت هرچه محلول از لحاظ تعداد یون‌ها غلیظ تر باشد جذب بهتر انجام می‌شود. در حالی که میزان راندمان حذف روند معکوسی را نشان می‌دهد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه درصد حذف کاهش می‌یابد.



نمودار ۵ - اثر غلظت اولیه بر راندمان جذب بور (مقدار جاذب ۴۸۰ گرم و pH=۸ و زمان ۲۴۰ دقیقه).



نمودار ۴ - اثر زمان فرایند بر راندمان جذب بور (مقدار جاذب ۴۸۰ گرم و pH=۸).

که پس از رسم نمودار $\ln Q_e$ در برابر ε^2 ، مقدار β و سرانجام مقدار E قابل محاسبه است. همان گونه که از نمودارهای ۱۱ و ۱۲ مشخص است ضریب تعیین این هم‌دما نسبت به هم‌دماهای لانگمویر و فرندلیچ بسیار کم می باشد. این مقدارهایی نشان دهنده انطباق کمتر هم‌دمای D-R با داده های تجربی می باشد. در این مطالعه از مدل های سینتیک درجه اول کاذب^(۱)، درجه دوم کاذب^(۲) و نفوذ ذره ای^(۳) برای توصیف داده های به دست آمده استفاده شد. مدل خطی سینتیک درجه اول به صورت معادله زیر خواهد بود [۲۰]:

$$L_n(q_e - q_t) = L_n q_e - k_1 t$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب مقدار جذب شده در زمان تعادل و زمان t بر حسب mg/g و k_1 مقدار ثابت جذب معادله درجه اول کاذب است. ثابت k_1 به وسیله رسم نمودار $L_n(q_e - q_t)$ در مقابل t تعیین شد. شکل خطی معادله درجه دو نیز به صورت معادله زیر است [۲۰]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_p \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

که K_p مقدار ثابت معادله درجه دوم کاذب که از نمودار t/q_t در مقابل t قابل محاسبه است.

زمان نیمه جذب، $t_{1/2}$ ، زمان مورد نیاز برای جذب تعادلی نصف بور تعریف شده است. این زمان اغلب به عنوان یک مقدار برای میزان جذب مورد استفاده قرار می گیرد.

هم‌دماهای جذب تعادلی با رسم غلظت بور در فاز جامد در مقابل غلظت این ترکیبها در فاز محلول بیان می شود. مقدارهای ضریب های ظرفیت جذب (Q_{Max}) و ثابت لانگمویر (K) هم‌دمای جذب لانگمویر جذب بور روی زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده در جدول ۲ نمایش داده شده است. مشخصه اساسی هم‌دمای لانگمویر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل، (R_L) است که توسط معادله ی زیر تعریف می شود [۱۹].

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_i}$$

C_i غلظت اولیه بور، K ثابت لانگمویر و R_L بیانگر نوع هم‌دما است. $R_L > 0$ برای جذب مطلوب، $R_L > 1$ برای جذب ناخواسته، $R_L = 1$ برای جذب خطی و $R_L = 0$ برای جذب برگشت ناپذیر است. شکل خطی هم‌دمای فرندلیچ به صورت زیر است:

$$\log Q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

با ترسیم نمودار $\log Q_e$ در برابر $\log C_e$ مقدارهای n و K برای جذب بور روی زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده به دست آمد. مقدار R^2 که نشان دهنده انطباق داده ها با هم‌دمای مورد بررسی می باشد. ضریب فرندلیچ (n) باید دارای مقدارهایی باشد که در بازه ی ۱ تا ۱۰ قرار گیرد تا به صورت جذب دلخواه شناخته شود.

شکل خطی معادله D-R نیز به صورت زیر است:

$$L_n Q_e = L_n Q_{DR} (-\beta \varepsilon^2)$$

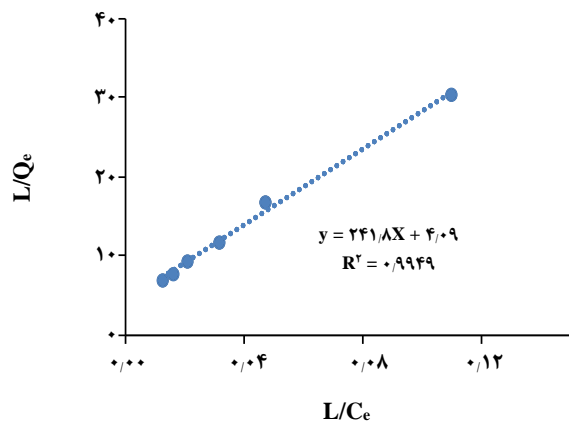
(۱) Lagergren-first-order

(۲) Pseudo-second-order

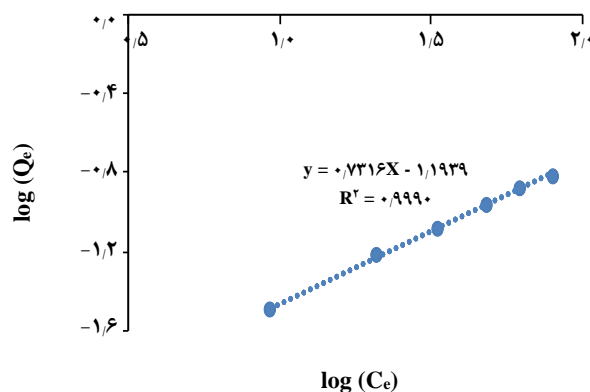
(۳) Intra-particle diffusion

جدول ۲- پارامترها ازوترم لانگمور، فرندلیچ و D-R در خصوص جذب بور.

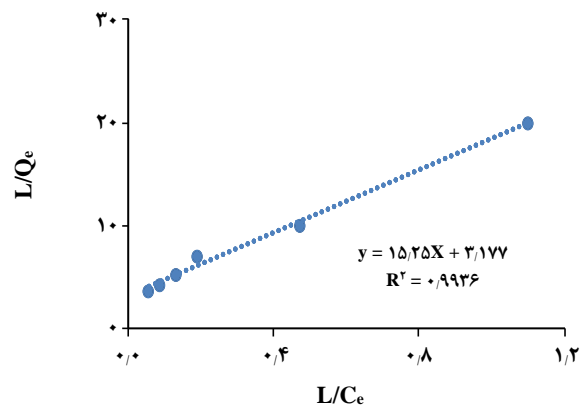
نوع جاذب	مدل لانگمور			مدل فرندلیچ			مدل D-R		
	R^2	K	Q_{max}	R^2	n	K	R^2	β	E
زئولیت اصلاح نشده	۰٫۹۹۴۹	۰٫۱۱۷	۰٫۲۴۴	۰٫۹۹۹	۱٫۳۶۷	۰٫۰۰۶۴	۰٫۸۶۱۳	-۰٫۰۰۰۰۲	۱۵۸٫۱۱
زئولیت اصلاح شده	۰٫۹۹۳۶	۰٫۲۰۸	۰٫۳۱۵	۰٫۹۹۶۶	۱٫۷	۰٫۰۵۵	۰٫۸۵۴۵	-۰٫۰۰۰۰۰۴	۱۱۱۸٫۰۳



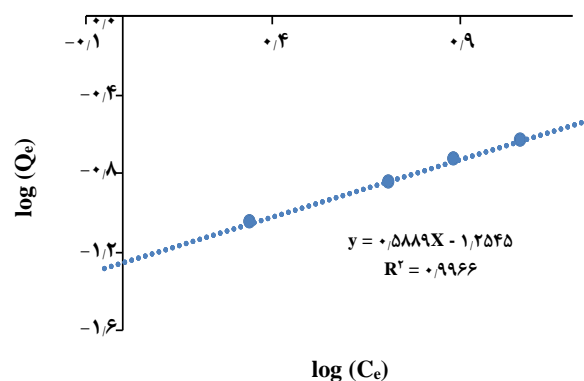
نمودار ۸- همدمای فرندلیچ جذب بور توسط زئولت اصلاح نشده.



نمودار ۶- همدمای لانگمور جذب بور توسط زئولت اصلاح نشده.



نمودار ۹- همدمای فرندلیچ جذب بور توسط زئولت اصلاح شده.



نمودار ۷- همدمای لانگمور جذب بور توسط زئولت اصلاح شده.

بحث

زئولیت‌ها با توجه به ساختار شیمیایی خود که در زمان تشکیل به دست آورده‌اند و بر اساس مقدارهای گوناگون کاتیون‌های قابل تعویض در ساختار شیمیایی خود ظرفیت متفاوتی برای جذب انواع فلزها نشان می‌دهند. همان‌گونه که سایر پژوهشگران نیز اشاره کرده‌اند زئولیت خام ظرفیت متفاوت و بالایی برای جذب فلزهای

$$t_{1/2} = 1/k_r q_e$$

شکل خطی مدل نفوذ ذره ای نیز به صورت معادله زیر است که K_d میزان ثابت نفوذ ذره‌ای است و مقدار I ایده‌ای را در ارتباط با ضخامت لایه بیان می‌نماید [۲۱].

$$q_t = K_d t^{1/2} + I$$

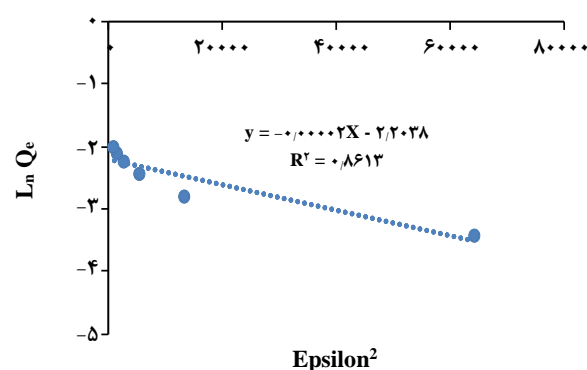
سنگین دارد [۱۰]. همچنین مشخص شد ظرفیت جذب درز این گونه کانی‌ها وابسته به ماهیت و غلظت اسید به کار رفته در فرایند اصلاح دارد. در زئولیت اصلاح شده با اسید یون هیدروژن مهم‌ترین یون قابل تعویض است. افزایش قابل دیدن ظرفیت جذبی زئولیت اصلاح شده با اسید برای جذب بور در مقایسه با شکل طبیعی زئولیت مربوط به نقش غالب یون‌های هیدروژن به عنوان یک یون قابل تعویض در زئولیت است در نتیجه هنگامی که بیش‌ترین سایت‌های قابل تعویض توسط یون‌های هیدروژن کوچک اشغال شود دسترسی یون‌های بور به قسمت‌های عمقی جاذب راحت‌تر است [۱۶].

با کوچک شدن اندازه ذره‌های کلینوپتیلولیت به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم و سرانجام با توجه به افزایش مساحت سطح، تعداد سایت‌های تعویض یون بیش‌تر شده و در مجموع راندمان جذب بور نیز افزایش می‌یابد [۱۰]. کوچک شدن بیش از اندازه این ذره‌ها سبب تخریب ساختمان و حفره‌های میانی جاذب شده و به طور کلی عمل جذب را مختل می‌سازد.

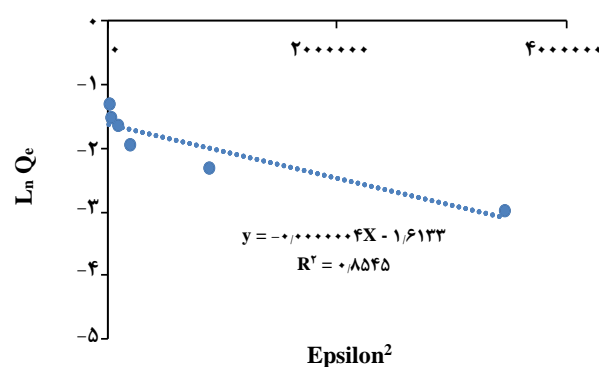
همچنین دیده شد که راندمان جذب در pH اسیدی پایین‌تر است. در واقع زئولیت ترجیحاً یون‌های هیدروژن را در مقایسه با یون‌های بور بهتر جذب می‌کند و این یون‌های هیدروژن سایت‌های موجود را اشغال کرده و مانع اتصال کاتیون‌های بور به زئولیت می‌شود. همچنین با توجه به کوچک بودن یون‌های هیدروژن و تحرک بالای آن‌ها، این یون‌ها به آسانی وارد حفره‌های زئولیت شده و با یون‌های قابل تعویض داخلی زئولیت جایگزین می‌شوند بنابراین در شرایط اسیدی و با کاهش pH این خاصیت بیش‌تر می‌شود. حال با افزایش pH غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب بور می‌شود [۲۲].

بررسی اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب نشان داد که با افزایش مقدار جاذب درصد جذب نیز زیاد شد زیرا تعداد سایت‌های فعال جذب بر روی جاذب که می‌تواند در اختیار بور قرار گیرد افزایش می‌یابد. به دست آوردن مقدار بهینه جاذب برای افزایش سرعت و راندمان جذب از مهم‌ترین دلایل بررسی این پارامتر بود [۱۰].

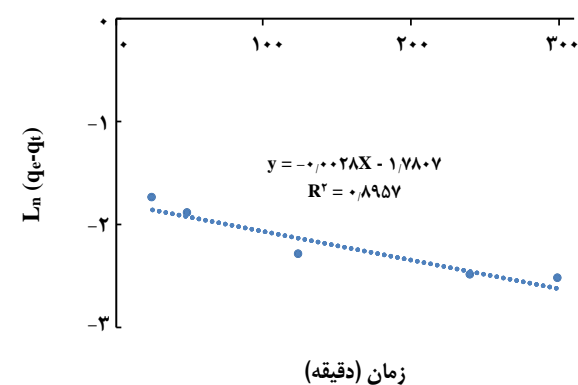
در یک فرایند جذب، غلظت اولیه یون‌های ماده جذب شونده در محلول یک نقش کلیدی به عنوان نیروی محرک^(۱) برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و فاز جامد را دارا است. در نتیجه انتظار می‌رود که با افزایش غلظت، مقدار یون‌های جذب شده افزایش یابد [۲۳]. بنابراین مطابق نمودارها دیده می‌شود



نمودار ۱۰- هم‌دمای D-R جذب بور توسط زئولیت اصلاح نشده.



نمودار ۱۱- هم‌دمای D-R جذب بور توسط زئولیت اصلاح شده.

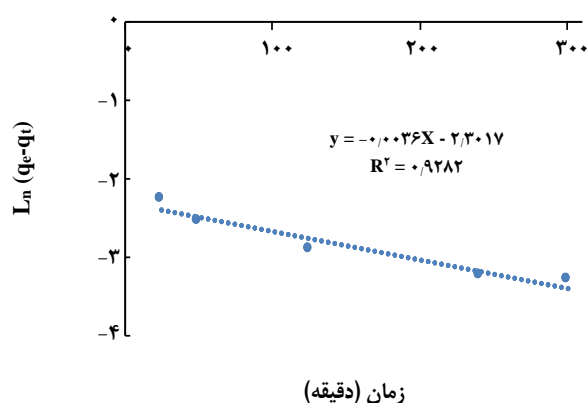


نمودار ۱۲- سینتیک جذب مدل درجه اول کاذب توسط زئولیت اصلاح نشده.

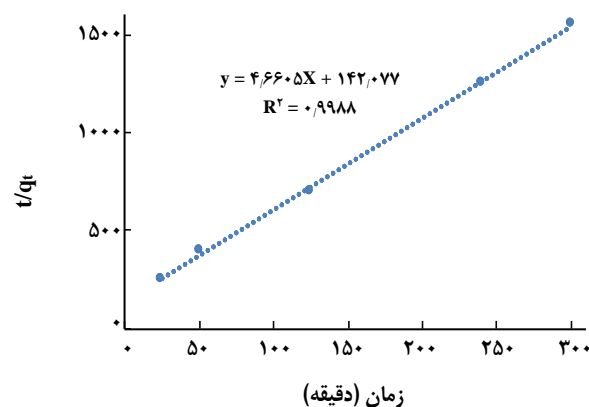
(۱) Driving Force

که اول هرچه محلول از لحاظ تعداد یون ها غلیظ تر باشد جذب بهتر انجام می شود و دوم سرعت جذب در آغاز فرایند به نسبت زیاد بود که مربوط به وجود سطح آماده جاذب در شروع فرایند یا به عبارت دیگر، وجود سایت های فعال جاذب می باشد که به سرعت یون را جذب می نماید. با این حال تعداد این سایت های فعال جاذب به تدریج با افزایش زمان فرایند و افزایش تعداد یون های جذب شده بر روی جاذب، کاهش پیدا می کند، به طوری که سرعت جذب به طور محسوسی کاهش یافته و منجر به شکل گیری تعادل در جذب می شود. راندمان بالا در غلظت های اولیه کم به این دلیل است که سایت های جاذب قابل دسترس بوده و به راحتی اشغال می شوند. در واقع در غلظت پایین یون نسبت تعداد مول های اولیه در محلول به مساحت سطح قابل دسترس کم بوده و در نتیجه جذب مستقل از غلظت اولیه می باشد. اما در غلظت های بالاتر تعداد سایت های قابل دسترس در مقایسه با تعداد مول های یون موجود کمتر شده و بنابراین درصد حذف وابسته به غلظت اولیه خواهد بود. هورسفال این ایده را تقویت کرد و اظهار داشت که کاهش درصد حذف هنگام افزایش غلظت اولیه به خاطر افزایش تعداد یون های رقابت کننده برای سایت های جذبی قابل دسترس بر روی جاذب و سرانجام کمبود این سایت ها در غلظت های بالا است. همچنین در غلظت های بالاتر کاهش متوسط فاصله بین اجزای جذب شده بر روی توزیع شارژ الکتریکی مجاور خود تأثیر گذاشته بنابراین قابلیت و توانایی اجزای جذب شونده در مهاجرت به سوی سطح جاذب تغییر می یابد و نتیجه آن کاهش تثبیت یون ها بر روی جاذب است [۲۴]. اختر و همکاران نشان دادند که در غلظت های بالا، جذب با اتصال سطحی به دلیل اشباع شدن سایت های جاذب بسیار ناچیز است [۲۵].

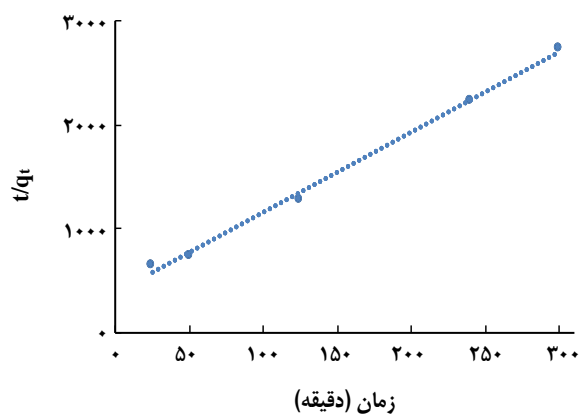
همدمای جذب، ویژگی های جذبی و داده های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده ها با مواد جاذب می پردازند و در بهینه سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه نمودن طراحی یک سامانه جذب برای حذف ترکیب های سمی و آلاینده بسیار مهم است. توزیع مولکول ترکیب یون بین فاز محلول و جاذب، معیاری از موقعیت تعادل در فرایند جذب است و به طور عموم توسط یک یا چند مدل همدمای جذب بیان می شود [۲۶]. بررسی رابطه ها نشان می دهد که ضریب تعیین مدل D-R در حد قابل پذیرش نمی باشد ولی مدل های لانگمویر و فرنلیدج قابل پذیرش و نزدیک به هم می باشد. در حالت کلی ضریب تعیین مدل فرنلیدج بیش تر از



نمودار ۱۳- سینتیک جذب مدل درجه اول کاذب توسط زئولیت اصلاح شده.



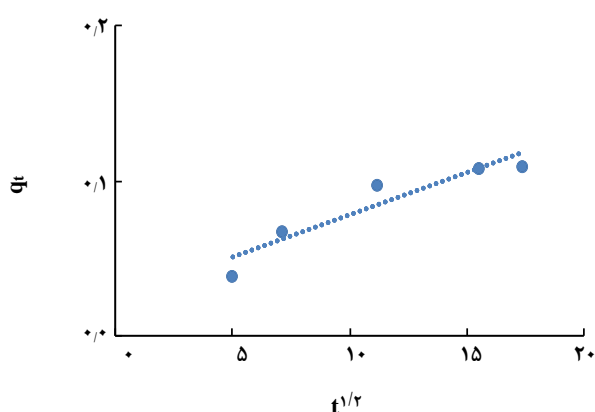
نمودار ۱۴- سینتیک جذب مدل درجه دوم کاذب توسط زئولیت اصلاح نشده.



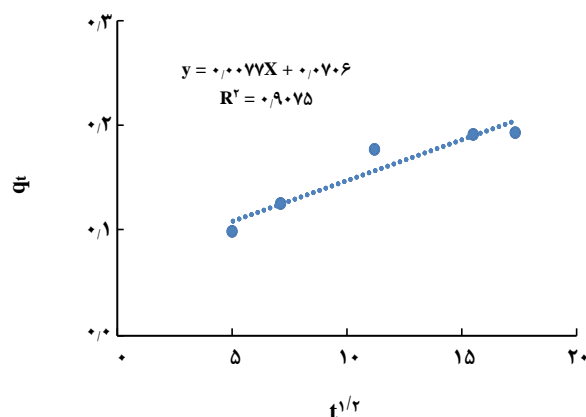
نمودار ۱۵- سینتیک جذب مدل درجه دوم کاذب توسط زئولیت اصلاح شده.

جدول ۳- مدل های سینتیکی مورد بررسی و پارامترهای به دست آمده در خصوص جذب بور.

مدل سینتیکی	ضرایب سینتیکی (زئولیت اصلاح نشده)	ضرایب سینتیکی (زئولیت اصلاح شده)	R^2 (زئولیت اصلاح نشده)	R^2 (زئولیت اصلاح شده)
کاذب نوع اول	$K_1 = -0.0028 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 0.168 \text{ mg/g}$	$K_1 = -0.0036 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 0.1 \text{ mg/g}$	0.8957	0.9282
کاذب نوع دوم	$K_2 = 0.0937 \text{ g/mg min}$ $q_e = 0.214 \text{ mg/g}$ $t_{1/2} = 49.87 \text{ min}$	$K_2 = 0.1213 \text{ g/mg min}$ $q_e = 0.13 \text{ mg/g}$ $t_{1/2} = 63.41 \text{ min}$	0.9988	0.997
نفوذ ذره ای	$K_d = 0.0077 \text{ mg/g min}$ $I = 0.0706 \text{ mg/g}$	$K_d = 0.0055 \text{ mg/g min}$ $I = 0.031 \text{ mg/g}$	0.9075	0.8896



نمودار ۱۷ - سینتیک جذب مدل نفوذ ذره ای توسط زئولیت اصلاح شده.



نمودار ۱۶ - سینتیک جذب مدل نفوذ ذره ای توسط زئولیت اصلاح نشده.

به لحاظ تراز انرژی، ناهمگن است. در نتیجه در غلظت کم، همخوانی مدل با واقعیت مناسب است ولی در غلظت‌های بالا پس از جذب لایه اول فلز، تمایل یون فلزی به جذب دوباره روی لایه جذب شده کم می‌شود و پدیده دفع روی سطح زیاد می‌شود در نتیجه مقادیر پیش بینی شده از واقعیت دور می‌شوند.

وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد سینتیک از نوع درجه اول و اگر جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت واکنش باشد و فرایند جذب سطحی را کنترل کند سینتیک از نوع درجه دو است. سینتیک درجه اول بر اساس ظرفیت فاز جامد و سینتیک درجه دو بر مبنای جذب فاز جامد است. با مقایسه ضرایب‌های همبستگی بین سینتیک‌ها در جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت که میزان پیروی تعادل جذب از سینتیک درجه دو بیش‌تر است. در ادامه سینتیک نفوذ ذره ای نیز مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل اگر نمودار q در مقابل $t_{1/2}$ خط راست باشد فرایند جذب به وسیله مدل نفوذ ذره ای کنترل می‌شود. همچنین مطابق با

مدل لانگمویر است بنابراین مدل همدمای فرندلیچ برای پیش بینی رفتار جذب بور از محیط آبی توسط جاذب زئولیت اصلاح شده با سولفوریک اسید انتخاب و معرفی می‌شود.

در مدل فرندلیچ که برای پیش بینی رفتار جذب بور توسط جاذب زئولیت اصلاح شده با سولفوریک اسید معرفی شد فرض بر این است که انرژی بین مکان‌های جذب گوناگون با یون‌های فلزی یکسان نیست یعنی گروه‌های عاملی گوناگون روی دیواره سلول با انرژی‌های متفاوتی یون‌های فلزی را نگه می‌دارند و تراز انرژی متفاوت است. همچنین جذب می‌تواند بین گروه‌های عاملی با یون آزاد فلز یا هیدروکسید فلزی نیز وجود داشته باشد. در این مدل بر خلاف مدل لانگمویر که فرض جذب یک لایه است، جذب به صورت چند لایه صورت می‌گیرد. مدل فروندلیچ در غلظت‌های کم فلز در محلول جواب می‌دهد ولی در غلظت‌های زیاد از فلز این مدل مقدار جذب بیش‌تری از مقدار حقیقی را نشان می‌دهد. پیش بینی می‌شود که سطح جاذب‌های زیستی

افزایش می‌یابد. به طوری که بهترین نتیجه‌های مبنای راندمان جذب بور برای زئولیت اصلاح شده بعد از ۲۴۰ دقیقه زمان تماس در حدود ۹۲ درصد به دست آمد. بر اساس داده‌های به دست آمده، مدل همدمای فرنرندلیچ جذب بور بر روی جاذب‌ها را به خوبی توصیف می‌کند. همچنین مشخص شد که جذب از سنتیک درجه دوم کاذب پیروی می‌کند.

این مدل اگر نمودار به صورت چند خطی باشد (دو خط یا بیش‌تر)، فرایندهای مؤثر در فرایند جذب دو مرحله یا بیشتر است. بنابراین به طور کلی می‌توان این گونه نتیجه گرفت که بیش‌تر جذب به صورت جذب شیمیایی و از نوع سینتیک درجه دوم کاذب است.

نتیجه گیری

نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش نشان داد که زئولیت خام از ظرفیت پائینی برای جذب یون بور برخوردار است اما این ظرفیت به طور مشخصی با اصلاح زئولیت توسط سولفوریک اسید

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۵

مراجع

- [1] Maleki A., Zarasvand M.A., *Heavy Metals in Selected Edible Vegetables and Estimation of their Daily Intake in Sanandaj, Iran., Southeast Asian Journal of Tropical Medicine and Public Health*, **39**: 335-340 (2008).
- [۲] احمدی اسپچین، سلمان؛ پوربابایی، احمدعلی؛ آندره، ایو، *بررسی فرایند جذب زیستی همزمان دو فلز روی / نیکل به وسیله جلبک قهوه ای فوکوس سراتوس، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۲** (۱): ۸۵ تا ۹۲ (۱۳۹۲)
- [3] Quintelas C., Fernandes B., Castro J., Figueiredo H., Tavares T., *Biosorption of Cr(VI) by a Bacillus Coagulans Biofilm Supported on Granular Activated Carbon (GAC), Chemical Engineering Journal*, **136**: 195–203 (2008).
- [4] Lameiras S., Quintelas C., Tavares T., *Biosorption of Cr (VI) Using a Bacterial Biofilm Supported on Granular Activated Carbon and on Zeolite, Bioresource Technology*, **99**: 801–806 (2008).
- [5] Sherman E., Weston G.J., *“Chemistry of the Non-Metallic Elements”*, Pergamon Press, New York (1966).
- [6] Lide D.R., *“Handbook of Chemistry and Physics”* 81st ed., CRC press (2004).
- [7] Pfaender H.G., *“Schott Guide to Glass”*, Springer. p. 122. (1996).
- [۸] بیگم مختاری حسینی، زهرا؛ شنوائی زارع، نکتتم؛ کمالی فر، یونس، *حذف کربن دی اکسید از گاز دودکش کارخانه سیمان توسط کلینوپتیلولیت طبیعی منطقه سبزوار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۴** (۲): ۶۳ تا ۷۲ (۱۳۹۴)
- [۹] اصیلان، حسن؛ خوانین، علی؛ حمود، ایمن، *نمونه برداری بنزن از هوا توسط زئولیت طبیعی و اصلاح شده ایرانی (با هدف جایگزینی به جای کربن فعال)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۲۹** (۳): ۱۴۷ تا ۱۵۶ (۱۳۸۹)

[۱۰] ملکی، افشین، بررسی توانایی زئولیت اصلاح شده با اسید برای جذب کادمیوم در محیط آبی، *مجله دانشگاه*

علوم پزشکی مازندران، (۸۶) ۲۱: ۷۵ تا ۸۴ (۱۳۹۰)

- [11] Shamsul I., Mohd H.S.I., Lee Y.C., [Removal of Boron and Arsenic from Petrochemical Wastewater Using Zeolite as Adsorbent](#), *From Sources to Solution*, **79**: 439-443 (2014)
- [12] Li Z., Willms A.C., Kniola K., [Removal of Anionic Contaminants Using Surfactant-Modified Palygorskite and Sepiolite](#), *Clays Clay Miner*, **5**: 445-451 (2003)
- [13] Bowman R.S., Sullivan E.J., Li Z., [Uptake of Cations, Anions and Nonpolar Organic Molecules by Surfactant Modified Clinoptilolite- Rich Tuff](#) In: Colella C, Mumpton FA, Editors. "Natural Zeolite for the Third Millennium", Naples, Italy: De Frede Editore, p. 287-297 (2000).
- [14] Panuccio M.R., Sorgona A., Rizzo M., Cacco G., [Cadmium Adsorption on Vermiculite, Zeolite and Pumice: Batch Experimental Studies](#), *J Environ Manage*, **90**(1): 364-374 (2009)
- [15] Panneerselvam P., Thinakaran N., Thiruvengataravi K.V., Palanichamy M., Sivanesan S., [Phosphoric Acid Modified-Y Zeolites: A Novel, Efficient and Versatile Ion Exchanger](#), *J Hazard Mater*, **159**(2-3): 427-434 (2008)
- [16] Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuzma Y.B., Zakordonskiy V.P., Vasylechko L.O., Lebedynets L.O., Kalytovs'ka M.B., [Adsorption of Cadmium on Acid Modified Transcarpathian Clinoptilolite](#), *Micropor Mesopor Mat*, **60** (1-3): 1-302 (2003)
- [17] Budinova, T.k., Petrov N.V., Minkova V.N., Gergova K.M., [Removal of Metal Ions from Aqouse Solution by Activated Carbon Obtain from Different Raw Materiais](#), *Tech Biotechnology*, **60**: 177-182 (1994)
- [18] Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A., [Equilibrium and Kinetics of Biosorption of Cadmium\(II\) and Copper\(II\) Ions by Wheat Straw](#), *Bioresource Technology*, **100**: 211-219 (2009).
- [19] Nadavala S.K., Swayampakula K., Boddu V.M., Abburi K., [Biosorption of Phenol and o-Chlorophenol from Aqueous Solutions on to Chitosan-Calcium Alginate Blended Beads](#), *Journal of Hazardous Materials*, **162**: 482-489 (2009)
- [۲۰] گلبابایی، فریده؛ قهری، اصغر؛ صعودی، محمدرضا؛ رحیمی فروشانی، عباس؛ تیرگر، آرام، [مطالعه های تعادل و سینتیک جذب زیستی کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی با استفاده از دانه های پلیمر زانتان B82](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۳۰: ۱۱ تا ۲۴ (۱۳۹۰)
- [21] Alzaydien A.S., Manasreh W., [Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Phenol Onto Activated Phosphate Rock](#), *International Journal of Physical Sciences*, **4**: 172-181 (2009)
- [22] Panuccio M.R., Sorgona A., Rizzo M., Cacco G., [Cadmium Adsorption on Vermiculite, Zeolite and Pumice: Batch Experimental Studies](#), *Journal of Environmental Management*, **90**: 364-374 (2009).

- [23] Wan Ngah W.S., Hanafiah M., Adsorption of Copper on Rubber (*Hevea Brasiliensis*) Leaf Powder: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies, *Biochemical Engineering Journal*, **39**: 521-530 (2008)
- [24] Quintelas C., Fonseca B., Silva B., Figueiredo H., Tavares T., Treatment of Chromium(VI) Solutions in a Pilot-Scale Bioreactor Through a Biofilm of *Arthrobacter Viscosus* Supported on GAC, *Bioresource Technology*, **100**: 220–226 (2009)
- [25] Akhtar K., Akhtar M.W., Khalid A.M., Removal and Recovery of Uranium from Aqueous Solutions by *Trichoderma Harzianum*, *Water Research*, **41**: 1366-1378 (2007)
- [26] Hii S.L., Yong S.Y., Wong C.L., Removal of rhodamine B from Aqueous Solution by Sorption on *Turbinaria Conoides* (Phaeophyta), *Journal of Applied Phycology*, **21**: 625-31 (2009)