Archive of SID

تأثیر اصلاح شیمیایی و پارامترهای عملیاتی در جذب کادمیم با زئولیت

مهدی ایران‌نژاد*+، حسین کامران حقیقی
دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران ، ایران

چکیده: زئولیت به عنوان یکی از جاذب‌های طبیعی در جذب فلزهای سنگین استفاده می‌شود. فعال‌سازی زئولیت‌های طبیعی با مواد گوناگون موجب افزایش ظرفیت جذب فلزهای سنگین این نوع جاذب‌ها می‌شود. بدین منظور در این پژوهش ازمحلول سدیم کلرید و آمونیم کلرید برای اصلاح شیمیایی زئولیت طبیعی استفاده شد. طبق نتیجه‌های به‌دست آمده، زئولیت‌های اصلاح شده به وسیله سدیم کلرید بالاترین توانایی جذب کادمیم را دارند. نتیجه تأثیر دانه‌بندی بر جذب نشان داد که افزایش جذب سطحی همزمان با کاهش اندازه‌ها را می‌توان با مشارکت تبادل یونی به همراه جذب سطحی داخلی یا خارجی توجیه نمود. همچنین در این مطالعه، تاثیر پارامترهای گوناگون بر جذب کادمیم توسط زئولیت اصلاح شده با سدیم کلرید، به کمک طراحی آزمایش آماری ترکیب مرکزی (CCD) بررسی شده است. تأثیر پارامترهایی مانند pH، زمان و دما به کمک ابزارهایی مانند نمودارهای سه بعدی و تحلیل واریانس در این مطالعه ارزیابی شد. با توجه به نتیجه‌ها، طبقه‌بندی اهمیت تاثیر متغیرهای گوناگون بر حذف کادمیم، به‌صورت زمان آزمایش < دمای واکنش < غلظت فلز < میزان pH است.

واژه‌های کلیدی: پساب؛ جذب؛ کادمیم؛ تحلیل آماری؛ زئولیت.

KEYWORDS: *Wastewaters; Adsorption; Cadmium; Zeolite; Statistical analysis.*

مقدمه

صنایعی گوناگونی مانند باطری‌سازی و تولید قطعه‌های الکترونیکی از مهم‌ترین منابع آلاینده محیط زیست هستند. پساب‌های صنعتی تولید کارخانه‌های یاد شده دارای فلزهای سنگین بوده و علاوه بر این‌ن دارای سامانه‌های تصفیه نی‌ز نیستند که بدین ترتیب منبع‌های آبی را آلوده می‌کنند [۱]. حتی پس از تصفیه پساب صنعتی، لجنی تولید می‌شود که بسار مضر است. بنابراین حذف فلزهای سنگین، می‌بایست در مورد لجن تصفیه‌خانه‌ها نیز انجام گیرد [۳، ۲]. حضور فلزهای سنگین در محیط زیست و آب یکی از خطرهای نهفته فعلی سلامت بشر است. فلزهایی مانند شامل Ag، Ni، Cd، Cu، Zn، Pb، Co، Hg و Mn در آب‌های آلوده یافت می‌شوند [۶ ـ ۴].

روش‌هایی مانند ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، فیلتراسیون غشایی، جذب و غیره برای تصفیه فلزهای سنگین به‌کار رفته که از این بین، جذب سطحی به عنوان یک روش مناسب شناخته شده است. جاذب‌های سطحی، انعطاف پذیری بالایی دارند و به علت برگشت پذیر بودن فرایند جذب سطحی می‌توان آن‌ها را دوباره بازتولید نمود [۷]. مواد جاذب بسیاری به منظور کاربردهای تصفیه‌ای شناخته شده است. کربن فعال پر مصرف‌ترین جاذب موجود است، ولی با این وجود به نسبت گران قیمت می‌باشد. جستجو برای جاذب‌های ارزان قیمت و با دسترسی آسان به عنوان یک هدف مطالعاتی مطرح شده است. باطله‌های کشاورزی، باطله‌ها و فراورده‌های فرعی صنعتی و مواد طبیعی به عنوان جاذب برای تصفیه پساب فلز سنگین مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. پژوهشگران برخی کانی‌ها و مواد معدنی مانند لیگنین، دیاتومیت،

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: iranajad@aut.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

بنتونیت، لیگنیت، پوسته آراگونیت، کلینوپتیلولیت طبیعی، رس، کائولینیت و زغال سنگ نارس را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۷]. از بین این جاذب‌های ارزان طبیعی زئولیت‌ها به دلیل داشتن برخی ویژگی‌هایی مانند آبگیری چشمگیر، چگالی کم و تخلخل بالا، ساختمان بلوری مقاوم، قابلیت تبادل یونی، توانایی جذب گازها و بخارها و ویژگی کاتالیستی آن، دارای جاذبه بسیاری برای پژوهشگران بوده است.

زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های معدنی بلوری با ترکیب هیدرات‌های فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی با شبکه سه بعدی هستند و به دو گروه عمده طبیعی و سنتزی تقسیم می‌شوند [۸]. از جمله کلینوپتیلولیت های طبیعی می توان به کلینوپتیلولیت، آنالسیم، لاموماتیت، فیلیپسیت و موردنیت اشاره کرد. در این میان کلینوپتیلولایت فراوان‌ترین کلینوپتیلولیت طبیعی است. کلینوپتیلولیت بسیار همانند به هیولاندیت بوده و تنها در غنی بودن پتاسیم و کمی بالاتر بودن محتوی سیلیکات تفاوت دارد [۹].

گروهی از پژوهش‌ها بر استفاده از کلینوپتیلولیت طبیعی و فرم‌های اصلاح شده آن برای حذف چند یون فلزی مانند Cu^{2+}، Cd^{2+}، Pb^{2+}، Zn^{2+} و Ni^{2+} متمرکز شده‌اند. در جذب Ni^{2+}، کلینوپتیلولیت‌های طبیعی و اصلاح شده توسط NaOH، NaCl، HCl و CH_3COONa مورد آزمایش قرار گرفته‌اند [۱۰]. مطالعه‌های زیادی در مورد انتخابی عمل کردن زئولیت ها انجام شده است. طبق پژوهش‌ها انجام شده، انتخابی بودن یون‌ها به صورت $NH_4^+ > Pb^{2+} > Na^+ > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ گزارش شده است [۱۱]، درحالی که در پژوهش‌های دیگر انتخابی بودن جذب کاتیون‌های دو ظرفیتی توسط کانی‌های رسی به صورت $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ می‌باشد [۱۲].

فعال‌سازی زئولیت‌های طبیعی با مواد گوناگون موجب افزایش ظرفیت جذب فلزهای سنگین این نوع جاذب‌ها می‌شود. طبق مطالعه‌های انجام شده، کلینوپتیلولیت اصلاح شده به‌وسیله NaCl، NaOH و CH_3COONa توانایی جذب بالاتری را از خود نشان می‌دهد. در این گونه کلینوپتیلولیت‌ها، کاتیون‌های سطحی زئولیت با کاتیون سدیم تعویض می‌شوند و قابلیت تبادل یونی را بالا می‌برند. در برخی پژوهش‌ها از زئولیت فعال شده توسط سدیم کلرید برای جذب برخی فلزهای سنگین از جمله کادمیم، مس، سرب و روی استفاده شده است [۱۳]. برخی پژوهش‌هایی مانند پژوهش حاضر تنها متمرکز بر جذب کادمیم توسط زئولیت بوده است. مطالعه‌های سینتیک جذب Cd^{2+} به‌وسیله کلینوپتیلولیت‌های طبیعی و اصلاح شده نشان می‌دهد، رفتار جذب این یون منطبق بر واکنش‌های برگشت‌ناپذیر درجه دوم است؛ همچنین، داده‌های تعادل به‌دست آمده به خوبی با هم‌دما جذب فرندلیچ منطبق بوده است [۱۴]. جذب Cd^{2+} در حضور Ca^{2+} و Mg^{2+} به‌طور چشمگیری افزایش یافته و کلینوپتیلولیت های عمل‌آوری شده با NaCl و CH_3COONa بالاترین قابلیت جذب را از خود نشان دادند.

در این پژوهش تأثیر اصلاح شیمیایی و پارامترها عملیاتی بر جذب کادمیم توسط زئولیت بررسی می‌شود. بدین منظور، انواع فعال‌سازی شیمیایی به کمک آمونیوم کلرید و سدیم کلرید در این پژوهش بررسی می‌شود. همچنین، از دیدگاه نوآوری، در این پژوهش برای اولین بار تاثیر پارامترهایی مانند دانه‌بندی، pH، زمان و دما به کمک تحلیل آماری ترکیب مرکزی (CCD) بررسی می‌شود.

بخش تجربی

شناسایی نمونه زئولیت

برای شناسایی نمونه زئولیت مورد بررسی در این پژوهش از میکروسکوپ نوری استفاده شد. بر این اساس، طبق مطالعه‌های انجام شده، کانی‌های اصلی در مقطع‌های تهیه شده یکسان و شامل کلینوپتیلولیت، ژیپس و کوارتز و کانی‌های فرعی شامل پلاژیوکلاوز، کلسیت و آهن اکسید است. همچنین، طبق نتیجه‌های آنالیز پراش ایکس، با توجه به این که پیک موجود در آنالیز پراش مربوط به کلینوپتیلولیت در بازه‌ی اندازه ۷۴+۱۰۰۰- میکرون دیده شد، این دانه بندی برای انجام آزمایش‌ها انتخاب شد.

آنالیز اندازه‌ای ذره‌ها

توزیع اندازه‌ای ذره‌های نمونه‌های توده‌ای کلینوپتیلولیت به کمک عملیات سرندی تعیین شد. آنالیز سرندی با استفاده از مجموعه سرندهای استاندارد ASTM با ابعاد دهانه‌های ۷۴ µ تا ۱ mm انجام شد. پس از آن با چند مرحله آنالیز سرندی به روش تر و بررسی میزان مواد باقیمانده در هر بازه‌ی ابعادی و همچنین آنالیز شیمیایی تصمیم به انتخاب بازه‌ی اندازه‌ی مورد نظر گرفته شد.

آماده سازی محلول کادمیم

به منظور تهیه محلول کادمیم، ماده اولیه به صورت کلرید چند آبه با فرمول شیمیایی، $CdCl_2$ از شرکت مرک آلمان تهیه شد. نخست، یک محلول مادر با غلظت ۲۰۰۰ ppm حاوی کادمیم تهیه شد و سپس برای آزمایش به میزان لازم از آن رقیق سازی انجام شد.

www.SID.ir

Archive of SID

پیش از افزودن کلینوپتیلولیت به محلول‌ها،به منظور تنظیم مقدارهای pH از NaOH و HCl استفاده شد. تمامی این مواد شیمیایی دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

اصلاح شیمیایی

پیش از حذف فلز سنگین از محلول‌های آبی، نمونه‌های کلینوپتیلولیت در سه نوع زیر مورد استفاده قرار گرفتند:

نمونه ۱ (NC): کلینوپتیلولیت طبیعی

نمونه ۲ (Na-Clin): کلینوپتیلولیت طبیعی با استفاده از محلول ۱ M NaCl اصلاح (فعال) شد. چگونگی فعال‌سازی به گونه‌ای بود که ۱۰۰ گرم از کلینوپتیلولیت به بشر دارای ۲ لیتر از محلول ۱ M NaCl افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. پس از شستشو به منظور حذف یون‌های کلر، کلینوپتیلولیت اصلاح شده توسط سدیم (Na-Clin) به مدت ۲۴ ساعت در یک گرمکن با دمای ۵ ± ۱۰۵ °C خشک شد.

نمونه ۳ (NH_4- Clin): کلینوپتیلولیت طبیعی با استفاده از محلول ۱ M NH_4Cl اصلاح شد. روش کار همانند روش اصلاح نمونه ۲ بود با این تفاوت که به جای NaCl از NH_4Cl استفاده شد.

روش آماری ترکیب مرکزی– Central Composite Design (CCD)

از بین روش‌های طراحی آزمایشی، پارامترهای مربوط به مدل‌های رویه ـ پاسخ (RSM) به خوبی قابل تخمین بوده به‌طوری که تنظیم فاکتورهای کنترلی با استفاده از مدل تخمینی به‌سادگی قابل انجام است. این نوع طراحی آزمایش برای برازش یک رویه بر داده‌ها استفاده می‌شود. این روش به دو فاکتور آزمایشی نیاز دارد. سطوح فاکتورهای مستقل (فاکتورهای کنترلی) به‌صورت ۱+ برای سطوح بالا، ۱– برای سطوح پایین و ۰ برای مرکز طراحی در نظر گرفته می‌شود. RSM با توجه به نوع فضای طراحی به سه دسته طراحی Box-Benken (BB)، Central Composite (CCD) و D-Optimal تقسیم‌بندی می‌شود [۱۵].

در این پژوهش، طراحی CCD برای یافتن تأثیرهای متقابل متغیرها و تعیین پارامترهای بهینه مورد استفاده قرار گرفت. در فرایند بهینه‌سازی، فاکتورهای انتخابی توسط مدل‌های خطی یا درجه دو (Quadratic) به هم ربط داده می‌شوند [۱۵]. در مدل درجه دو که شامل مدل خطی نیز می‌شود، پاسخ و متغیرها توسط معادله (۱) با هم در رابطه‌اند:

$$Y=\beta_{\circ}+\sum_{i=1}^{k}\beta_{ii}X_i^{2}+\sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{k}\beta_{ij}X_iX_j+\sum_{i=1}^{p}\beta_{ii}X_i^{2} \qquad (1)$$

که در آن Y پاسخ فرایند، β_0 نشان دهنده میانگین کلی پاسخ‌ها، β_i نشان دهنده اثر اصلی هر متغیر و β_{ij} نشان دهنده اثرهای دوتایی متغیرها و β_{ii} نشان دهنده اثرهای درجه دوم هرکدام از متغیرها است. برای انطباق دادن یک چند جمله‌ای درجه دوم در معادله بالا هر متغیر باید در بیش‌تر از دو سطح تغییر کند و بنابراین کم‌ترین سه سطح بالا، میانه و پایین که با ۱+ و۰ و ۱– مورد نیاز است.

ضریب‌های β به‌وسیله حداقل مربع‌ها به‌دست می‌آیند. معادله (۱) را می‌توان به طور کلی به شکل ماتریسی، به صورت معادله (۲) نوشت:

$$Y=\beta X+\varepsilon \qquad (2)$$

که X ماتریس متغیرهای مستقل، [Y] ماتریس مقدارهای اندازه‌گیری شده، ماتریس β ماتریس ضریب‌ها و ε ماتریس خطای آزمایش‌اند. جواب معادله (۲) به صورت معادله (۳) به‌دست می‌آید:

$$b=(X'.X)^{-1}.Y \qquad (3)$$

که در آن X'، ترانهاده ماتریس X و $(X'.X)^{-1}$، معکوس ماتریس $(X'.X)$ است.

در این پژوهش، تجزیه و تحلیل داده‌ها به کمک معادله (۱) شامل تحلیل واریانس (ANOVA) در نرم افزار Design Expert 7 صورت گرفت. کیفیت برازش مدل توسط ضریب‌های R^2 و R^2adj در معادله‌های (۴) و (۵) تعیین می‌شوند. معناداری آماری نیز با پارامتر دقت مناسب (adequate precision) در معادله (۶) و (۷) توسط F-test در نرم‌افزار Design Expert 7 بررسی می‌شود.

$$R^{2}_{adj}=1-\frac{SS_{residual}}{SS_{model}+SS_{residual}} \qquad (4)$$

$$R^{2}_{adj}=1-\frac{SS_{residual}/DF_{residual}}{(SS_{model}+SS_{residual})/(DF_{model}+DF_{residual}} \qquad (5)$$

$$\text{Adequate precision}=\frac{\max(\hat{Y})-\min(\hat{Y})}{\sqrt{V(\hat{Y})}} \qquad (6)$$

$$V(\hat{Y})=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}V(\hat{Y})=\frac{p\sigma^{2}}{n} \qquad (7)$$

در معادله‌های (۴) تا (۷)، SS مجموع مربع‌ها، DF درجه آزادی،

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱ـ متغیرهای مستقل و کد شده‌ی آن‌ها و مقدارهای واقعی مورد استفاده برای بهینه‌سازی.

فاکتور کنترل	واحد	سطح	
		سطح پایین	سطح بالا
زمان واکنش	h	۵	۲۰
دمای واکنش	°C	۲۰	۶۰
غلظت فلز سنگین	mg/l	۳۰۰	۱۰۰۰
pH	-	۲	۷

p شماره پارامترهای مدل، n شماره آزمایش‌ها و $\hat{Y}$ نماد متغیرها می‌باشند. در این پژوهش به کمک روش CCD، چهار فاکتور pH، غلظت، دما و زمان به عنوان متغیرهای مدل به‌صورت مقدارهای واقعی و کدشده و کارایی حذف کادمیم به عنوان پاسخ مدل در نظر گرفته شده‌اند (جدول ۱). در جدول ۲ تعداد و چگونگی آزمایش‌های ارایه شده توسط CCD نشان داده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

تاثیر اندازه‌های ذره بر کارآیی جذب

ویژگی‌های جذب سطحی کلینوپتیلولیت با در نظر گرفتن اندازه‌های ذره در شکل ۱ آورده شده است. داده‌ها بیان می‌کند که کاهش اندازه‌های ذره موجب افزایش جذب می‌شود، ولی این افزایش خیلی چشمگیر نیست. افزایش ظرفیت جذب سطحی ممکن است به افزایش سطح ویژه (نسبت سطح به وزن m^2/g) نسبت داده شود. به نظر می‌رسد که افزایش سطح ویژه تنها مکانیزم مؤثر در افزایش جذب سطحی نباشد. افزایش جذب سطحی همزمان با کاهش اندازه‌ها را می‌توان با مشارکت تبادل یونی به همراه جذب سطحی داخلی یا خارجی توجیه نمود. همچنین، کاهش اندازه‌های ذره دارای تأثیر جزئی بر روی افزایش سطح کل است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از پژوهش‌های گذشته افزایش سطح خارجی دارای تأثیر اندکی بر سطح داخلی بوده و در نتیجه دارای تأثیر اندکی بر روی کارآیی حذف است. چنین نتیجه‌ای در پژوهش‌های دیگر نیز دیده شده است [۱۸ ـ ۱۶]. در مواد متخلخل، سهم سطح خارجی نسبت به سطح کل محدود بوده و در نتیجه کاهش اندازه‌ها تأثیر جزئی در افزایش سطح کل دارد [۱۸]. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش، افزایش سطح خارجی دارای تأثیر اندک بر روی سطح خارجی بوده و در نتیجه دارای تأثیر جزئی بر روی ظرفیت جذب است.

تاثیر اصلاح شیمیایی بر روی میزان جذب

هدف از اصلاح شیمیایی قبل از هر عملیات تبادل یونی، حذف کاتیون‌های معینی از ساختار کلینوپتیلولیت و قرار دادن کاتیون‌هایی با قابلیت تبادل آسان‌تر است. طبق بررسی‌ها، موقعیت هموپونیک (یون‌ها در بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده) موجب بهبود ظرفیت تبادل یونی موثر و کارآیی در کاربردهای تبادل یونی می‌شود [۱۹]. کلینوپتیلولیت طبیعی دارای مقدارهای کاملی از یون‌های سدیم، کلسیم و پتاسیم قابل تبادل است. مقدار یون‌های پتاسیم و کلسیم در نمونه حاضر بیش‌تر از یون سدیم است. یون‌های پتاسیم و کلسیم در حضور سدیم به‌شدت به‌وسیله کلینوپتیلولیت حفظ و نگهداری می‌شوند و برای جابه‌جایی این یون‌ها از زمینه کلینوپتیلولیت به غلظت بالای سدیم نیاز است. قرار گرفتن کلینوپتیلولیت در محلول NaCl منجر به تولید نمونه غنی از سدیم می‌شود [۱۹]. ثابت شده که پیش عمل‌آوری با نمک موجب افزایش مقدار Na_2O و همزمان موجب کاهش مقدارهای MgO و CaO در کلینوپتیلولیت می‌شود. این امر سرانجام موجب کاهش نسبت Si/Al و افزایش ظرفیت جذب در کلینوپتیلولیت می‌شود [۲۰].

رفتار جذب کادمیم بروی کلینوپتیلولیت طبیعی و کلینوپتیلولیت‌های اصلاح شده توسط نمک‌های گوناگون در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود میزان جذب در کلینوپتیلولیت اصلاح شده توسط NaCl برای این فلز بیش‌تر از دو نمونه دیگر است.

تأثیر دما بر روی جذب فلز در کلینوپتیلولیت

حذف یون‌های فلز سنگین در کلینوپتیلولیت اصلاح شده به صورت تابعی از دما به‌وسیله تغییر دما از ۲۰ تا ۶۰°C با ثابت نگه داشتن

www.SID.ir

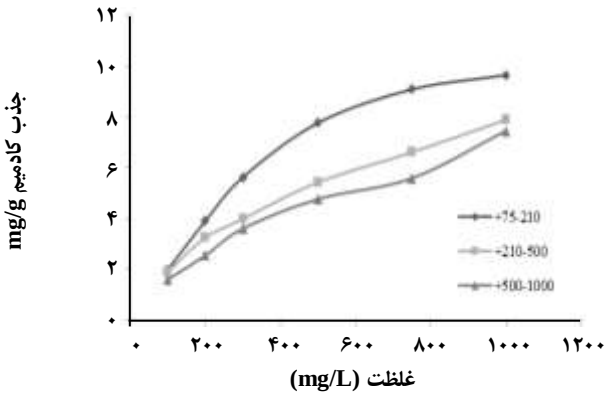
Archive of SID

جدول ۲ـ داده‌های آزمایش و پاسخ بدست آمده از آزمایش‌ها برای سطح‌های گوناگون، ارایه شده توسط CCD.

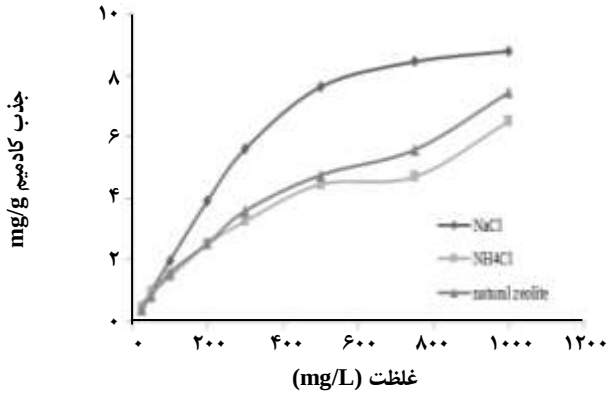
ردیف	غلظت:D	C:pH	دما:B	زمان:A	کارآیی حذف
۱	۱۰۰۰	۲	۶۰	۵	۴۹
۲	۳۰۰	۷	۲۰	۲۰	۹۹٫۹
۳	۳۰۰	۲	۲۰	۵	۶۵
۴	۳۰۰	۷	۶۰	۲۰	۹۹٫۹۳
۵	۶۵۰	۴٫۵	۷۲	۱۲٫۵	۸۹
۶	۶۵۰	۴٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۸۲
۷	۶۵۰	۴/۵	۸	۱۲٫۵	۶۷
۸	۳۰۰	۲	۲۰	۲۰	۶۱
۹	۶۵۰	۴٫۵	۴۰	۵	۸۳
۱۰	۹۰	۴٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۹۷
۱۱	۶۵۰	۴٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۷۷
۱۲	۱۰۰۰	۷	۶۰	۵	۸۳
۱۳	۱۰۰۰	۷	۶۰	۲۰	۹۰
۱۴	۱۰۰۰	۲	۲۰	۵	۳۷
۱۵	۱۰۰۰	۷	۲۰	۵	۷۲
۱۶	۶۵۰	۴٫۵	۴۰	۲۴٫۵	۹۶
۱۷	۳۰۰	۷	۶۰	۵	۹۹٫۸۳
۱۸	۶۵۰	۴٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۸۵
۱۹	۶۵۰	۴٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۸۴
۲۰	۶۵۰	۴٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۷۸
۲۱	۱۲۱۰	۴٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۷۲
۲۲	۱۰۰۰	۷	۲۰	۲۰	۸۹
۲۳	۶۵۰	۰٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۵۳
۲۴	۳۰۰	۲	۶۰	۵	۶۵
۲۵	۳۰۰	۲	۶۰	۲۰	۸۹
۲۶	۱۰۰۰	۲	۶۰	۲۰	۶۳
۲۷	۳۰۰	۷	۲۰	۵	۴۹
۲۸	۶۵۰	۴٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۹۹٫۹
۲۹	۱۰۰۰	۲	۲۰	۲۰	۶۵
۳۰	۶۵۰	۸٫۵	۴۰	۱۲٫۵	۹۹٫۹۳

www.SID.ir

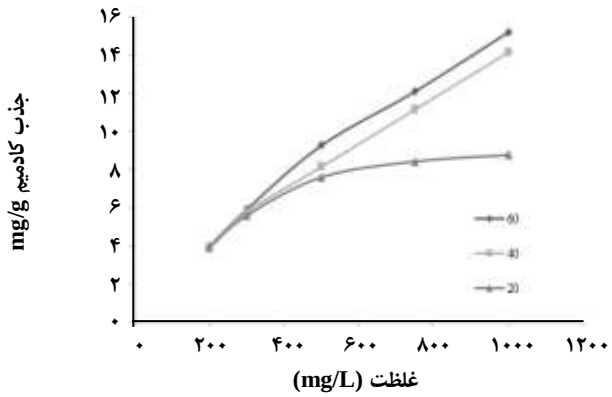
Archive of SID



شکل ۱ـ تأثیر ابعاد ذره بر میزان جذب کادمیم با استفاده از Na-Clin (ابعاد بر حسب µm).



شکل ۲ـ رفتار جذب کادمیم بروی کلینوپتیلولیت طبیعی و کلینوپتیلولیت‌های اصلاح شده کم عیار.



شکل ۳ـ تاثیر دما بر روی میزان جذب کادمیم در نمونه کم عیار کلینوپتیلولیت (Clin-Na).

دیگر پارامترها بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمد از آزمایش‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان داد که ظرفیت زئولیت اصلاح شده همزمان با افزایش دما بهبود می‌یابد. روشن است که هرچه دمای واکنش افزایش یابد، میزان سدیم کلینوپتیلولیت همزمان با تبادل K^+ و Ca^{2+} افزایش می‌یابد. ترکیب شیمیایی نمونه کلینوپتیلولیت نشان می‌دهد که بخشی از K^+ و Ca^{2+} به‌دلیل همراه بودن با ناخالصی‌های داخل زمینه کلینوپتیلولیت قابل تبادل نیستند. اصلاح توسط NaCl باعث افزایش غلظت Na^+ و کاهش غلظت‌های K^+ و Ca^{2+} شده که منجر به افزایش نسبت‌های Na^+/K^+ و Mg^{2+}/Ca^{2+} می‌شود. کلینوپتیلولیت‌های غنی از سدیم به‌دلیل اینکه بخشی از کاتیون‌های دارای پیوند محکم (K^+ و Ca^{2+}) با محلول‌های سدیم تبادل شده‌اند دارای ظرفیت تبادل یونی بالاتری هستند. افزون بر این اصلاح توسط محلول نمک ممکن است موجب حذف ذره‌های ریز جاذب از سطح بلورهای کلینوپتیلولیت شود [۲۱].

بررسی آماری جذب کادمیم

به منظور تطابق مدل آماری بر داده و بررسی میزان تأثیر متغیرهای مطالعه شده بر جذب فلز کادمیم، آنالیز واریانس مورد استفاده قرار گرفت. طبق نتیجه‌ها، مدل ارایه شده قابلیت خوبی برای پیش‌بینی نتیجه‌ها دارد (جدول ۳). همان‌گونه که در این جدول دیده می‌شود، مقدارهای F برای جذب کادمیم برابر ۵۳/۷۶ و مقدار F برای مدل جذب برابر ۰/۰۰۰۱ به‌دست آمده است که نشان دهنده قابل قبول بودن آن است. همچنین در آنالیز واریانس به دلیل این‌که وجود پارامتر زمان منجر به عدم برازش مدل مناسب بر داده‌ها می‌شده، این پارامتر حذف (به اصطلاح POOL) گشت. بنابراین پارامتر زمان بر نتیجه‌های جذب تأثیر نداشته است. طبق مقدارهای میانگین مربع‌ها و نیز مقدارهای F، به دلیل بالا بودن این مقدارها برای pH این پارامتر اثرگذاری بیش‌تری بر جذب داشته و پس از آن به ترتیب غلظت و دما پارامترهای تأثیرگذار بر جذب می‌باشند.

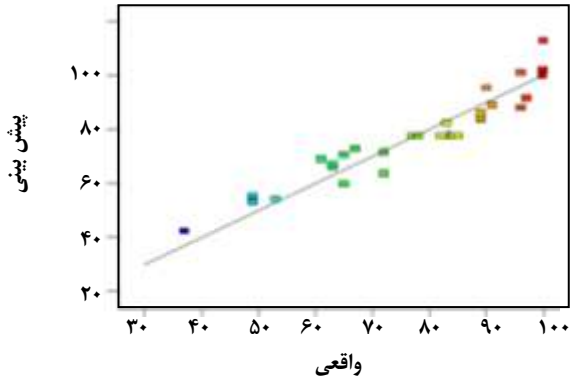
یکی از ابزارهای بررسی دقت مدل برازش شده، رسم نمودار مربوط به مقدارهای پیش‌بینی شده در مقابل مقدارهای آزمایشی است. شکل ۴ مقدارهای پیش‌بینی شده در مقابل مقدارهای آزمایشی را نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌های ارایه شده در شکل مشخص است که مقدارهای پیش‌بینی شده و مقدارهای به دست آمده از آزمایش انطباق خوبی با هم دارند. یکی دیگر از ابزارهای

www.SID.ir

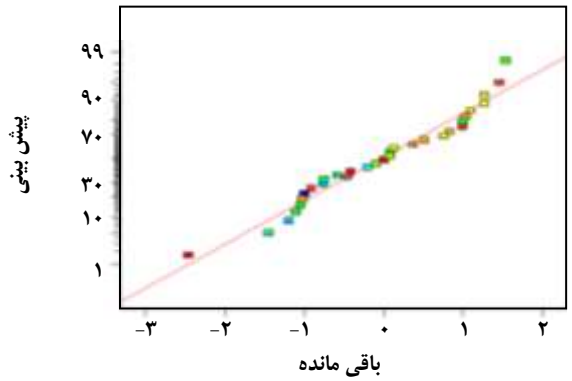
Archive of SID

جدول ۳ـ نتیجه‌های آنالیز ANOVA به‌وسیله نرم افزار design expert برای جذب کادمیم توسط زئولیت اصلاح شده توسط NaCl.

منبع	مجموع مربع‌ها	درجه‌آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value Prob > F
مدل	۷۶۵۹٫۶۷	۴	۱۹۱۴٫۹۲	۵۳٫۷۶	۰٫۰۰۰۱
B– دما	۶۱۱٫۶۸	۱	۶۱۱٫۶۸	۱۷٫۱۷	۰٫۰۰۰۳
C- pH	۴۵۳۴٫۳۵	۱	۴۵۳۴٫۳۵	۱۲۷٫۳۰	۰٫۰۰۰۱
D– غلظت	۱۶۱۴٫۵۵	۱	۱۶۱۴٫۵۵	۴۵٫۳۳	۰٫۰۰۰۱
باقی‌مانده	۸۹۰٫۴۸	۲۵	۸۹۰٫۴۸		
خطای خالص	۶۲٫۸۳	۵	۶۲٫۸۳		
کل	۸۵۵۰٫۱۵	۲۹	۸۵۵۰٫۱۵		



شکل ۴ـ رسم مقدارهای به‌دست آمده از آزمایش‌ها در برابر مقدارهای پیش بینی شده برای کادمیم توسط نرم افزار DX7527 ۷.



شکل ۵ ـ رسم نرمال بودن نتیجه‌های آزمایش‌های کادمیم.

برآورد دقت مدل، رسم نمودار درصد احتمال نرمال در مقابل باقی‌مانده است. طبق شکل ۵، با توجه به این‌که نقطه‌ها از خط مستقیم پیروی می‌کند، داده‌ها دارای توزیع نرمال بوده و تطبیق مدل بر داده‌ها مناسب می‌باشد. معادله خطی به‌دست آمده از مدل را می‌توان مطابق معادله (۸) نوشت:

$$\text{کارایی حذف} = ۷۸٫۸۸ + ۵٫۲۱ \times \text{دما} - ۸٫۴۶ \text{ غلظت} + ۱۴٫۹۴ \times \text{pH} \quad (۸)$$

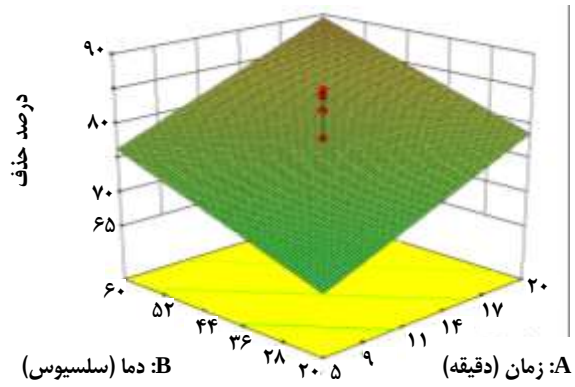
برهم‌کنش بین پارامترهای گوناگون در جذب کادمیم از محلول به وسیله کلینوپتیلولیت اصلاح شده توسط سدیم کلرید به کمک نمودارهای سه بعدی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ تصویرهای سه بعدی به دست آمده از تاثیر زمان و دمای آزمایش بر میزان حذف کادمیم (در مقدار متوسط سایر پارامترها) را نشان می‌دهد.

با توجه به این شکل مشخص است که میزان حذف بیش‌تر به زمان وابسته بوده و مقدار کم‌تری به دمای واکنش بستگی دارد. بیش‌ترین مقدار استخراج در بیشینه مقدار دما و بیشینه مقدار زمان واکنش به دست آمده است.

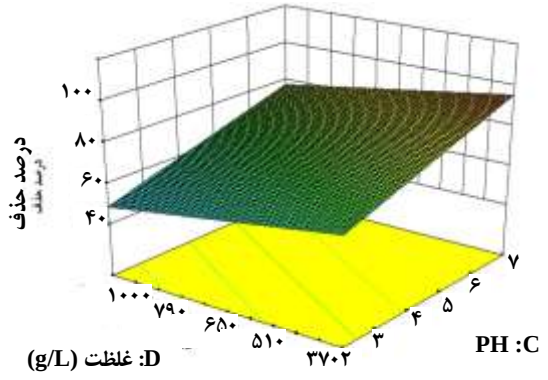
همچنین، تأثیر هم‌زمان pH محلول و مقدار غلظت فلز در شکل ۷ دیده می‌شود. با افزایش مقدار pH و کاهش مقدار غلظت فلز در مقدارهای متوسط زمان واکنش، مقدار درصد حذف کادمیم به بیش از ۸۰ درصد می‌رسد. دلیل این امر این است که کاهش مقدار غلظت فلز از یک طرف سبب افزایش میزان رقابت برای جذب در سطح کلینوپتیلولیت شده و از طرف دیگر افزایش مقدار pH نیز تأثیر مضاعفی در افزایش سهولت جذب کادمیم از محلول دارد. با توجه به نتیجه‌های جدول ۳ و با توجه به مقدارهای مجموع مربع‌ها از نظر تأثیر متغیرهای گوناگون، در حذف کادمیم، روند زیر برقرار است:

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۶ ـ نمایش تأثیر دما بر کارآیی حذف کادمیم از محلول آبی با گذر زمان توسط زئولیت اصلاح شده توسط NaCl.



شکل ۷ ـ تاثیر همزمان pH و غلظت بر روی کارآیی حذف کادمیم از محلول آبی توسط زئولیت اصلاح شده توسط NaCl.

زمان آزمایش > دمای واکنش > غلظت فلز > میزان pH

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر اصلاح شیمیایی توسط کلرید آمونیوم و کلرید سدیم بر زئولیت طبیعی مورد بررسی قرار گرفته است. جذب کادمیم بروی کلینوپتیلولیت طبیعی و کلینوپتیلولیت‌های اصلاح شده توسط کلرید آمونیوم و کلرید سدیم نشان داد که میزان جذب کادمیم در کلینوپتیلولیت اصلاح شده توسط NaCl بیش‌تر از دو نمونه دیگر است. داده‌ها بیان می‌کنند که کاهش اندازه‌های ذره موجب افزایش جذب می‌شود ولی این افزایش خیلی چشمگیر نیست. افزایش ظرفیت جذب سطحی ممکن است به افزایش سطح ویژه (نسبت سطح به وزن m^2/g) نسبت داده شود. به نظر می‌رسد که افزایش سطح ویژه تنها مکانیسم موثر در افزایش جذب سطحی نباشد. افزون بر این، نتیجه‌ها نشان دادند که افزایش دما منجر به افزایش میزان جذب کادمیم توسط جاذب اصلاح شده می‌شود. همچنین، نتیجه‌های تحلیل واریانس به‌دست آمده از طراحی آزمایش CCD نشان داد که از لحاظ تاثیر متغیرهای گوناگون در حذف کادمیم توسط زئولیت اصلاح شده با سدیم کلرید، روند زمان آزمایش > دمای واکنش > غلظت فلز > میزان pH برقرار است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۲۱

مراجع

[1] Chen C., Cheng T., Shi Y., Tian Y., Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution on Fly Ash Based Linde F (K) Zeolite, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **33**: 29-35 (2014).

[2] Borba C., Guirardello R., Silva E., Veit M.T., Tavares C., Removal of nickel(II) ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves, *Biochemical Engineering Journal*, **30**: 184-191 (2006).

[3] Irannajad M., Kamran Haghighi H., Safarzadeh E., Development of kinetic and Equilibrium Models for Removal of Cd^{2+} and Zn^{2+} Ions from Aqueous Solutions by Clinoptilolite, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **35**(3): 633-641 (2015).

www.SID.ir

Archive of SID

[4] Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C.R., Perry R., Natural Zeolite Utilisation in Pollution Control: A Review of Applications to Metals' Effluents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **59**: 121-126 (1994).

[۵] اهالی آباده، زهرا؛ ایران نژاد، مهدی، بررسی مدل‌های سینتیکی و هم دمایی حذف کادمیم از محلول‌های آبی با کامپوزیت زئولیتی ـ آهنی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۵**: ۹۹ تا ۱۱۱ (۲۰۱۶).

[6] Kalhor M., Seyedzade Z., Ni@zeolite-Y Nano-Porous: Preparation and Application as a High Efficient Catalyst for Facile Synthesis of Quinoxaline, Pyridopyrazine and Indoloquinoxaline Derivatives, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **38**: 27-41 (2018).

[7] Park H.G., Kim T.W., Chae M.Y., Yoo I.-K., Activated Carbon-Containing Alginate Adsorbent for the Simultaneous Removal of Heavy Metals and Toxic Organics, *Process Biochemistry*, **42**: 1371-1377 (2007).

[8] Yousefpour M., Modelling of Adsorption of Zinc and Silver Ions on Analcime and Modified Analcime Zeolites Using Central Composite Design, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **36**(4): 81-90 (2017).

[9] Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S., The Effect of HCl Treatment on Water Vapor Adsorption Characteristics of Clinoptilolite Rich Natural Zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **77**: 47-53 (2005).

[10] Gedik K., Imamoglu I., Affinity of Clinoptilolite-Based Zeolites towards Removal of Cd from Aqueous Solutions, *Separation Science and Technology*, **43**: 1191-1207 (2008).

[11] Langella A., Pansini M., Cappelletti P., de Gennaro B., de Gennaro M., Colella C., $NH4+$, Cu^{2+}, Zn^{2+},Cd^{2+} and Pb^{2+} Exchange for Na+ in a Sedimentary Clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**: 337-343 (2000).

[12] Alloway B.J., Ayres D.C., Chemical Principles of Environmental Pollution, *Water, Air, & Soil Pollution*, **102**: 216-218 (1998).

[13] Baker H.M., Massadeh A.M., Younes H.A., Natural Jordanian Zeolite: Removal of Heavy Metal Ions from Water Samples Using Column and Batch Methods, *Environmental Monitoring and Assessment*, **157**: 319-330 (2009).

[14] Bosso S., Enzweiler J., Evaluation of Heavy Metal Removal from Aqueous Solution onto Scolecite, *Water Research*, **36**: 4795-4800 (2002).

[15] Su C.-T. "Quality Engineering: Off-Line Methods and Applications", CRC Press, Boca Raton, (2013).

[16] Erdem E., Karapinar N., Donat R., The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**: 309-314 (2004).

[17] Trgo M., Perić J., Interaction of the Zeolitic Tuff with Zn-Containing Simulated Pollutant Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **260**: 166-175 (2003).

www.SID.ir

Archive of SID

[18] Shibata W., Seff K., Pb2 Exchange Isotherms for Zeolite Na-X at pH 5, 6, and 7, *Zeolites*, **19**: 87-89 (1997).

[19] Wingenfelder U., Nowack B., Furrer G., Schulin R., Adsorption of Pb and Cd by Amine-Modified Zeolite, *Water Research*, **39**: 3287-3297 (2005).

[20] Dimirkou A., Doula M.K., Use of Clinoptilolite and an Fe-Overexchanged Clinoptilolite in Zn^{2+} and Mn^{2+} Removal from Drinking Water, *Desalination*, **224**: 280-292 (2008).

[21] Veitha G.S., On the use of the Langmuir Equation in the Interpretation of "Adsorption" Phenomen, *Soil Science Society of America Journal*, **41**: 497-502 (1977).

www.SID.ir