

# تصفیه محلولهای آبی آلوده به عناصر سرب، کروم و کادمیم با جاذبهای فسفاتی

فریبرز ریاحی<sup>۱</sup>

(دریافت ۸۷/۹/۱۶ پذیرش ۸۸/۶/۱۰)

## چکیده

جذب سه عنصر سمی در نمونه‌های آبی شامل سرب، کروم و کادمیم با استفاده از دو جاذب فسفاتی معدنی مورد آزمایش قرار گرفت. ابتدا تبادلگرهای فسفاتی مورد نظر تهیه شد و  $Mg^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$ ، فسفر و نیتروژن اندازه‌گیری شدند. برای تعیین ظرفیت تبدلی، نسبت‌های متفاوتی از محلول با نمونه‌های فسفاتی مورد آزمایش قرار گرفت و سپس غلظت کاتیون‌های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  توسط اسپکتروفتومتر جذب اتمی انجام شد. انحراف استاندارد نسبی به ترتیب ۴/۷ و ۲/۱۷ و ۱/۶۱ درصد و حد تشخیص آنها به ترتیب ۵ میکروگرم در لیتر و ۰/۰۵ و ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر بود. نشان داده شد که این ترکیبات استعداد بالایی در تصفیه آلاینده‌های فلزی دارا هستند. دو جاذب فسفاتی  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  و  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  در تصفیه محلولهای آلوده به سرب و کروم و کادمیم تحت شرایط ایستا کارایی بالایی نشان می‌دهند به طوری که ظرفیت جذبی آنها در عمل برای یون سرب، به ترتیب ۹/۸ و ۸/۹ میلی‌مول بر گرم، برای یون کادمیم، ۱۰/۵ و ۹ میلی‌مول بر گرم و برای یون کروم ۶/۶ و ۵/۳ میلی‌مول بر گرم است.  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  بهترین جاذب تحت حالت پویا است. کارایی این دو ترکیب در شرایط متحرک نیز مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. جذب  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  با این جاذبهای فسفاتی با تبدیلات شیمیایی پیچیده‌ای در ماده جاذب همراه است. نتایج جذب تحت شرایط ایستا و نیز شرایط متحرک، به صورت جدول و نمودار ارائه شد. منظور از شرایط ایستا تماس ۲۴ ساعته محلول کاتیون‌های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  با  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  و  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  در دمای ۲۰ درجه سلسیوس است.

**واژه‌های کلیدی:** جاذب فسفاتی، جذب، آب آلوده، تبادلگر فسفاتی، فسفات معدنی، کادمیم، سرب، کروم

## Lead, Chromium and Cadmium Removal from Contaminated Water Using Phosphate Sorbents

Fariborz Riahi<sup>1</sup>

(Received Dec. 7, 2008 Accepted Sep. 1, 2009)

### Abstract

Sorption of 3 poisonous metal ions ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) in aqueous solutions by two phosphate sorbents under dynamic and static conditions was studied. Phosphate sorbents ( $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ,  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) were synthesized by known procedures. The resulting crystalline samples were analyzed for the contents of  $Mg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , P, N using spectrophotometric and elemental analysis methods. Likewise, the amounts of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  in solutions were determined before and after the sorption process using the atomic absorption method. The relative standard deviations for  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  were 4.7%, 2.17%, and 1.61% and the detection limits were 5  $\mu$ g/L, 0.05 mg/L, and 0.1 mg/L, respectively. The sorbents showed a high performance in the purification of contaminated solutions under static conditions. The sorption capacity levels of  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  and  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  were  $9.8^{m.mol}/gr$  and  $8.9^{m.mol}/gr$  for  $Pb^{2+}$ ;  $10.5^{m.mol}/gr$  and  $9^{m.mol}/gr$  for  $Cd^{2+}$ ; and  $6.6^{m.mol}/gr$  and

1. Faculty Member of Nuclear Fuel Cycle Research Center, Nuclear Science and Tech. Research Institut (+98 311) 8891599 F\_riahi@entc.org.ir

۱- عضو هیئت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشگاه چرخه سوخت، F\_riahi@entc.org.ir (۰۳۱۱) ۸۸۹۱۵۹۹

5.3<sup>m.mol</sup>/gr for Cr<sup>3+</sup>, respectively. Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>. sorption by inorganic phosphate sorbents from solutions is associated with complicated chemical transformations of the sorbents. A proper account of these transformations allows for the sorption process to be optimized. The data on Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> sorption under static conditions (24-h contact of Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O, with solutions at 20°C) and under dynamic conditions were obtained and the sorption behaviors of the metal ions were investigated in response to the sorbents used. It was found that Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O was the best sorbent for Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> under dynamic conditions.

**Keywords:** Phosphate Sorbent, Sorption, Contaminated Water, Phosphate Exchanger, Inorganic Phosphate, Cadmium, Lead, Chromium

## ۱- مقدمه

نوع ترکیب فسفاتی MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O و Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روشها

ابتدا تبادلگرهای فسفاتی مورد نظر تهیه شدند. MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O با ترکیب محلولهای یک مولار کلرید منیزیم و آمونیم هیدروفسفات خالص با نسبت ۱:۳ در دمای ۹۰ درجه سلسیوس تهیه گردید [۱۸]. برای تعیین میزان Mg<sup>2+</sup> و Pb<sup>2+</sup> ترکیب بلوری از روش تیتراسیون کمپلکسومتری به ترتیب با استفاده از معرف اریوکروم بلک و زایلنول اورانژ استفاده شد. مقدار فسفر نمونه با روش اسپکتروفتومتری پس از تشکیل کمپلکس آبی مولیبدن و مقدار نیتروژن با آنالیز عنصری تعیین شد تا معلوم شود نمونه تهیه شده، ناخالصی Pb<sup>2+</sup> نداشته باشد [۱۹]. زیرا این احتمال وجود دارد که مواد اولیه برای تولید ترکیب تبادلگرهای فسفاتی دارای مقادیر بسیار ناچیز ناخالصی سرب بوده باشند. میزان آب نیز با سنجش کاهش وزن نمونه طی کلسینه کردن و با کسر گاز آمونیاک موجود در ترکیب MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O تعیین گردید.

ترکیب Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O با واکنش محلولهای سولفات منیزیم و سدیم هیدروفسفات در pH برابر ۹ و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس همراه با افزودن محلول NaHCO<sub>3</sub> تهیه گردید [۲۰ و ۲۱].

برای مطالعه جذب تبادلی کاتیونهای Pb<sup>2+</sup>، Cd<sup>2+</sup> و Cr<sup>3+</sup>، آزمایشها در دو حالت ایستا و پویا انجام شد. در حالت ایستا، نمونه آب آلوده مورد آزمایش به صورت بچ<sup>۱</sup> توسط جاذب فسفاتی تصفیه گردید و تا تکمیل جذب یون آلاینده، حجم نمونه آب مورد آزمایش ثابت باقی ماند. در حالت پویا، نمونه آب مورد تصفیه به طور پیوسته و با دبی معین از یک ستون حاوی جاذب فسفاتی عبور داده شد.

تحت شرایط ایستا، مقادیر متفاوت از ۰/۱ تا ۰/۲ گرم نمونههای فسفاتی (۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرومتر) در دمای اتاق در تماس با محلولهای ۱۰۰۰-۱۰۰ ppm کاتیونهای بالا قرار گرفتند.

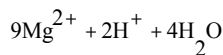
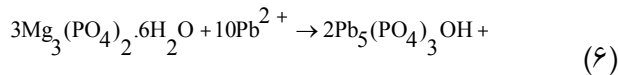
فناوری حذف یونهای فلزی از آبهای آلوده با استفاده از جاذبها و تبادلگرهای یونی در سالهای اخیر کاربرد فزایندهای یافته است [۱-۳]. برای حذف فلزات سنگین روشهای متعددی از جمله ترسیب شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، فرایندهای الکترولیتیک، بیوجذب و جذب به وسیله ترکیبات زیرکونیم فسفات استفاده شده است [۴-۹]. هر یک از این فرایندها دارای محاسن و نیز محدودیتهایی مثل هزینه زیاد و غیر اقتصادی بودن و عدم کارایی در مقادیر بسیار کم آلایندهها هستند.

جذب توسط کربن فعال به خصوص در غلظتهای کم، فرایندی مؤثر برای حذف فلزات سنگین است. اما استفاده از کربن فعال دارای هزینه بالایی است [۷ و ۱۰]. جذب بعضی یونهای فلزی در محلولهای آبی با استفاده از ترکیبات فسفاتهای زیرکونیم و فسفاتهای کلسیم قبلاً مورد مطالعه قرار گرفته و نتیجه گیری شده است که فرایند جذب با مکانیسم تبادل یونی انجام می شود [۸ و ۱۱-۱۴]. با این وصف در مواردی رها سازی یونهای تبادل شده به درون محلول خارج، غیرهم ارز است یعنی تبادل یک یون فلز با بار +n در محیط آبی با یک کاتیون با بار +n در ترکیب تبادلگر فسفاتهای زیرکونیم و کلسیم به دلیل تغییر در ساختار شبکه ترکیب فسفاتی، دارای نسبت ۱:۱ نیست و از نسبتهای دیگری پیروی می کند که تأکیدی است بر اینکه فرایند با انجام واکنشهای فرعی پیچیده می گردد [۱۴ و ۱۵]. دادههای قبلی نشان می دهد که جذب Pb<sup>2+</sup> با هیدروکسی آپاتیت Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> همراه با تغییرات پیچیده شیمیایی است که بر پارامترهای تبادلی تأثیر می گذارد. خواص تبادل یونی فسفاتهای منیزیم خیلی شناخته شده نیست. در مورد تبادل یونی فلزات قلیایی بر روی جاذبهای فسفاتی معدنی مثل Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.22H<sub>2</sub>O، MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O و MgHPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O [۱۶ و ۱۷]. علت انتخاب این نوع جاذبها این است که این جاذبها ارزان و اقتصادی هستند، در غلظتهای پایین قابلیت بسیار خوبی نشان می دهند و آلایندهی ثانویه مخاطره آمیزی برای محیط زیست به جا نمی گذارند. در این تحقیق، جذب Pb<sup>2+</sup>، Cd<sup>2+</sup> و Cr<sup>3+</sup> با دو

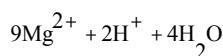
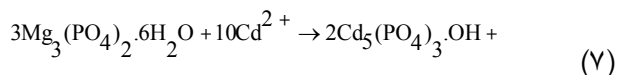
<sup>1</sup> Batch

تبدیل کامل  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  به پیرومورفیت  $Pb_5(PO_4)_3OH$  و  $Cd_5(PO_4)_3OH$  مطابق با جذب ۱۰/۷ میلی مول از  $Pb^{2+}$  و ۱۰/۷ میلی مول از  $Cd^{2+}$  بر گرم جاذب است. برای همه غلظتها، فرایند با حداکثر سرعت آغاز می شود و سپس سرعت تبدیلات کند می شود.

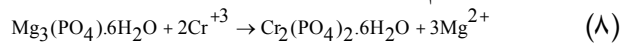
جذب  $Pb^{2+}$  نیز همراه با تشکیل پیرومورفیت است [۲۰ و ۲۲]



و نیز برای کادمیم

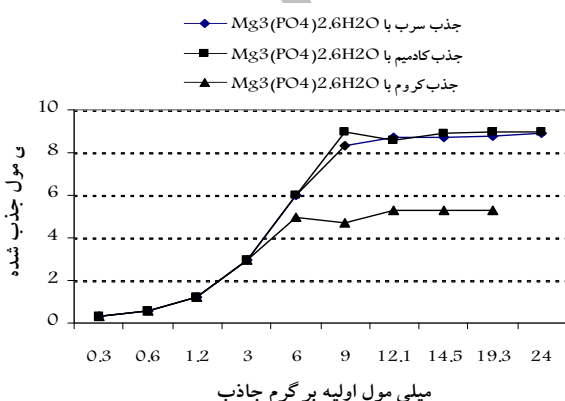


و برای یون کروم



در این حالت حداکثر ظرفیت تبادل محاسبه شده یعنی ۹ میلی مول بر گرم از جاذب مطابق واکنش های ۶ و ۷، برای  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  به نتیجه تجربی نزدیک می شود. جذب این یون ها از محلول توسط  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  با سرعت بالایی که بستگی به غلظت محلول مورد تصفیه دارد، پیش می رود. علی رغم سرعت بالای تبدیل این ترکیب به پیرومورفیت، ترکیب حاصل به خوبی متبلور می شود. داده های مربوط به جذب از محلول های  $1000-100$  ppm کاتیون های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  به وسیله جاذب های فسفاتی در نسبت های متفاوت در شکل های ۱ و ۲ ارائه شده است.

ظرفیتهای جذبی تجربی حاصل از این تحقیق نشان می دهد که مطابق ایزوترم های مربوطه، دو ترکیب فسفاتی  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  و  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  برای یون  $Pb^{2+}$  به ترتیب برابر با ۸/۹ و ۹ میلی مول بر گرم، برای یون  $Cd^{2+}$  برابر با ۱۰/۵ و ۹ میلی مول بر



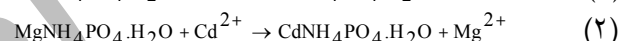
شکل ۱- ایزوترم های جذب یون های سرب، کادمیم و کروم با  $Mg_3(PbO_4)_2 \cdot 6H_2O$

برای تعیین ظرفیت تبدیلی، نسبت های متفاوتی از محلول با نمونه های فسفاتی مورد آزمایش قرار گرفتند. مخلوط های نمک فسفاتی و محلول ها در دمای حدود ۲۵ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت با هم زدن متناوب در تماس قرار گرفتند. سپس رسوبات از محلول جداسازی و با آب شسته شد و تحت هوا خشک شد. میزان کاتیون های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  با روش جذب اتمی اندازه گیری شدند و نیز pH محلول در طی آزمایش تعیین گردید.

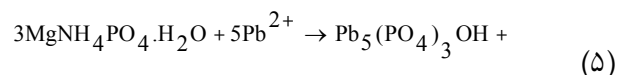
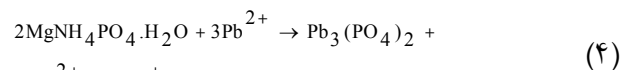
### ۳- نتایج و بحث

شرایط و مکانیسم جذب  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  با دو ترکیب جاذب فسفاتی بررسی شد. سرعت جذب، یک ویژگی ارزشمند برای استفاده عملی از جاذبها در تصفیه محلول های آلوده به یون های فلزات واسطه و سنگین است. در مورد جاذب های معدنی، این ویژگی می تواند وابسته به شرایط جذب، ساختار جاذب و تبدیلات فازی و تحولات شیمیایی توأم با آن باشد.

جذب با مکانیسم تبادل یونی به صورت واکنش های زیر اتفاق می افتد



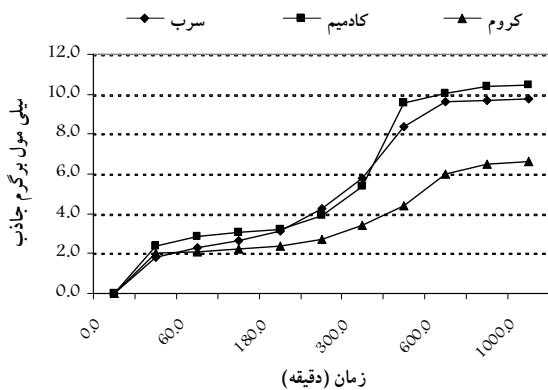
بر این اساس، ۱ مول از  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  قادر به جذب ۱ مول کاتیون فلزی است. حداکثر مقدار  $Pb^{2+}$  که با اختلاط ۱۰۰۰ میلی لیتر از ۱۰۰۰ ppm نترات سرب با ۱۰۰ میلی گرم از  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  جذب می شود در حدود ۰/۶۴ میلی مول است. اما آزمایش های انجام شده در این تحقیق نشان داد که غلظت  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  در چنین محلول هایی طی یک روز تا مقادیر بیشتری تنزل یافت. به عنوان مثال برای  $Pb^{2+}$ ، جذب اضافی می تواند از تبدیل شیمیایی  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  به اورتوفسفات سرب (واکنش ۲) یا به پیرومورفیت (واکنش ۳) حاصل شود



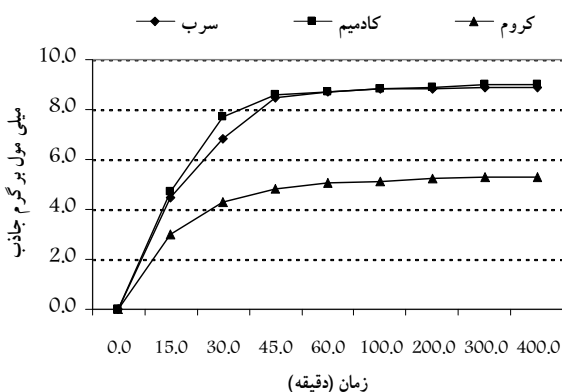
آنالیز محصول تبادل به وسیله اشعه ایکس نشان می دهد که فرایند مطابق واکنش ۵ پیش می رود [۲۰]. این واکنش با نتایج تجربی جذب کاتیون ها در این تحقیق نیز تأیید می شود.

برای مطالعه تبادل تحت شرایط متحرک (جاری)، میزان  $1/10$  گرم جاذب فسفاتی با نسبت  $1:20$  در سوسپانسیون آبی با سیلیس مخلوط و در لوله ای به طول  $10$  سانتی متر و قطر  $5$  میلی متر پر شد. سپس محلول  $1000$  ppm کاتیون های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  با سرعت ثابت  $1$  میلی لیتر بر دقیقه از آن عبور داده شد. محلولهای عبور کرده از ستون در فواصل معین، نمونه برداری و مورد آنالیز قرار گرفتند. بر این اساس منحنی های مربوطه ترسیم و کارایی ستون از جنبه میزان غلظت کاتیون های مورد نظر در محلول و میزان تبادل جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۲] (شکل های ۳ و ۴). رقیق سازی جاذب فسفاتی با پرکننده خنثی سیلیسی باعث می شود که آزمایش سهل تر انجام پذیرد.

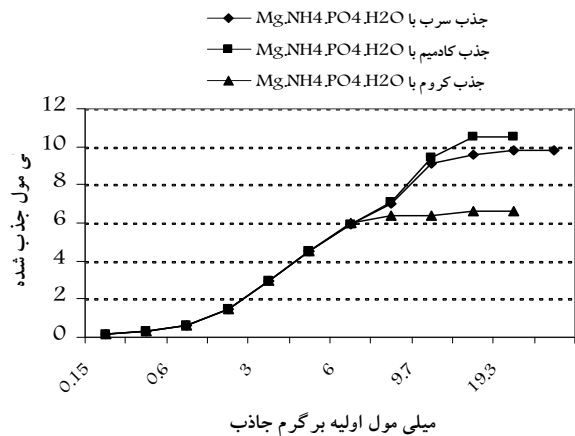
بررسی های انجام شده نشان می دهد که ترکیب فسفاتی نوع  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  برای تصفیه تحت شرایط متحرک (غیر ایستا) مناسب نیست. هر چند که حلالیت این ترکیب به اندازه کافی کم است، اما خصوصیت حداقل زمان اثرگذاری و تبادل یون برای آن کمی بزرگ است، لذا استفاده از آن در شرایطی که امکان تصفیه نمونه آب آلوده در حالت ستونی و به صورت جاری وجود داشته



شکل ۳- منحنی های ارتباط جذب یون های سرب، کادمیم و کروم با زمان توسط  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$



شکل ۴- منحنی های ارتباط جذب یون های سرب، کادمیم و کروم با زمان توسط  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$



شکل ۲- ایزوترم های جذب یون های سرب، کادمیم و کروم با  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$

گرم و برای یون  $Cr^{3+}$  برابر با  $6/6$  و  $5/3$  میلی مول بر گرم است در حالی که یکی از بهترین جاذب های شناخته شده معدنی یعنی زیرکونیم فسفات حداکثر دارای قابلیت جذبی معادل  $2/5$  میلی مول از  $Pb^{2+}$  بر گرم جاذب است [۲۳].

این نتایج نشان می دهد که در مقایسه با برخی از تکنیک های معمول، استفاده از جاذب های فسفاتی برای جذب سه یون فلز مورد بررسی از جنبه ظرفیت جذب بر واحد جرم جاذب، حداقل غلظت آلاینده به جای مانده در نمونه آب و نیز ایجاد آلودگی ثانوی قابلیت بیشتری دارند. جاذب فسفاتی، یون منیزیم بر جای می گذارد اما روش ترسیب شیمیایی دارای آلودگی ثانویه بیشتری است. روش فیلتراسیون غشایی و تبادل یونی و نیز استفاده از کربن فعال ضمن مؤثر بودن، دارای هزینه بالاتر و کارایی کمتر در مقادیر بسیار جزئی عناصر آلاینده هستند [۴، ۷، ۱۰، ۲۴ و ۲۵]. در مقایسه با تبادلگر هیومیک اسید، جاذب های فسفاتی برای جذب کروم، از راندمان بالاتری برخوردارند [۱۴].

ایزوترم های بالا نشان می دهد که ظرفیت تبدلی بزرگ دو ترکیب فسفاتی، می تواند حتی تا غلظت های تعادلی کوچک  $Pb^{2+}$  در محلول نیز ادامه یابد. این امر، فسفات های منیزیم را برای تصفیه محلول های با غلظت بالا و همین طور خیلی رقیق، مناسب می سازد. در این شرایط، دو جاذب  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  و  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  یون های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  را به طور تقریباً کامل از محلول های آنها حذف می نمایند.

حلالیت  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  در محلول های رقیق حداقل است ولی بعضی خواص متفاوت این جاذب مثل امکان ممانعت نفوذی فرایند، حداقل در شکل جذب محلول های غلیظ می تواند منجر به بروز مشکلاتی در اجرای وضعیت ستونی جذب یون های مذکور برای استفاده در حالت تصفیه غیر ایستا شود.

تبادل یافته به خوبی متبلور می‌شود و لایه ممانعت کننده تبادل را مانند مورد قبل، فرصت تشکیل نمی‌یابد. بنابراین ترکیب  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  علاوه بر حالت ایستا، در شرایط پویا نیز جاذب مناسبی برای یون‌های مورد بحث است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

دو ترکیب فسفات  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  و  $Mg(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ، کارایی بسیار خوبی در تصفیه محلولهای آلوده به سرب و کروم و کادمیم نشان می‌دهند و ظرفیت جذبی آنها در عمل برای یون سرب، به ترتیب برابر با  $9/8$  و  $8/9$  میلی‌مول بر گرم، برای یون کادمیم، برابر با  $10/5$  و  $9$  میلی‌مول بر گرم و برای یون کروم برابر با  $6/6$  و  $5/3$  میلی‌مول بر گرم است. بهترین جاذب برای  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  تحت حالت پویا ترکیب  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  است. جذب و تبادل توسط این عوامل از محلولهای آلوده همراه با تبدیلات شیمیایی پیچیده‌ای در ماده جاذب است و مطالعه و بررسی بیشتر بر روی این فعل و انفعالات در بهبود کارایی جذب و تصفیه مفید است.

باشد، نامناسب است. این تأخیر در زمان تبادل را می‌توان به ممانعت نفوذی کاتیون‌ها در طی تبادل نسبت داد. در واقع فرایند تبادل، ابتدا برای غلظتهای متفاوت به سرعت آغاز می‌شود ولی در ادامه و در اوایل تبادل، کند می‌گردد. در واقع این کند شدن تبادل به دلیل تشکیل محصولی بی شکل است که از تحویل یون‌های مورد نظر به سطح تغییر نکرده جاذب ممانعت می‌کند.

وقتی سیستم در دمای معینی حفظ شود، پس از مدتی محصول متبلور شده و لایه ممانعت کننده تبادل تخریب می‌شود و سرعت تبادل مجدداً افزایش می‌یابد. زمان لازم برای فعال سازی مجدد، در غلظت  $24/1$  میلی‌مول بر گرم جاذب، در حدود ۴ ساعت است. بنابراین در مورد  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  پیشرفت تبادل به وسیله شرایط نفوذی یون‌های تحت تبادل تعیین می‌شود و این عامل نیز به سرعت تبلور محصول تشکیل شده بستگی دارد. تبادل یون با  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  از ابتدا با سرعت آغاز می‌شود و بدون وقفه با سرعت تکمیل می‌شود. لازم به ذکر است که علی‌رغم سرعت بالای تبادل، ترکیب

#### ۵- مراجع

- 1- Sardashti, A. (2003). "Removal of chromium from industrial wastewater." *J. of Water and Wastewater*, 45, 18-25 (in Persian).
- 2- Liberti, L., Lopez, A., Amicarelli, V., and Boghetich, G. (1995). "A review of the RIM-MUT process natural zeolite." *Int. Comm. Nat. Zeolit Brock Port, New York*, 351-362.
- 3- Dimitova, S. (1996). "Metal sorption on blast furnace slag." *Water Research*, 30 (1), 222-228.
- 4- Woodberry, P., Stevens, G., Snape, I., and Stark, S. (2006). "Removal of metal contaminants by ion-exchange resin columns." *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24 (4), 603-620.
- 5- Mahvi, A. H., Bina, B., and Saeedi, A. (2002). "Heavy metal removal from industrial effluents by natural fibers." *J. of Water and Wastewater*, 43, 2-6 (in Persian).
- 6- Aderhold, D. (1996). "The removal of heavy metal ions by Seaweeds and their derivatives." *Bioresource Technology*, 58 (1), 1-6.
- 7- Wilkins, E., and Yang, Q. (1996). "Comparison of the heavy metal removal efficiency of biosorbents and Granular Activated Carbons." *J. of Environmental Science and Health*, 31 (9), 2111-2128.
- 8- Pan, B., Zhang, Q., Du, W., Zhang, W., Pan, B., Zhang, Q. Xu, Z., and Zhang, Q. (2007). "Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate: Behavior and mechanism." *Water Research*, 41 (14), 3103-3111.
- 9- Suzuki, T.M., Kobayashi, S., Pacheco Tanaka, D. A., Llosa Tanco, M.A., Nagase, T., and Onodera, Y. (2004). "Separation and concentration of trace Pb(II) by the porous resin loaded with  $\alpha$ -zirconium phosphate crystals." *Reactive and Functional Polymers*, 58 (2), 131-138.
- 10- Gomez, S. (1998). "Adsorption of Mercury, Cadmium and Lead from aqueous solution on heat treated and sulfurized activated carbon." *Water Research*, 32 (1), 1-4.

- 11- Zhang, Q.R., Pan, B.C., Pan, B.J., Zhang, W.M., Zhang, Q.J., Xu, Z.W., and Zhang, Q.X. (2008). "A comparative study on  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger." *J. of Hazardous Materials*, 152 (2), 469-475.
- 12- Lazic, S., and Vocovic, Z., J. (1991). "Ion exchange of strontium on synthetic hydroxyapatite." *J. of Radioanal and Nuclear Chemistry*, 149, (1), 161-165.
- 13- Suzuki, T., Hatsushika, T., and Hayskawa, Y. (1981). "Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic Cation-exchangers." *J. of Chemical Society*, 77 (5), 1059-1062.
- 14- Skrtic, D., and Antonucci, J. M. (2003). "Amorphous calcium phosphate-based bioactive polymer composites for mineralised tissue regeneration." *Biomaterials*, 24 (17), 2881-2888.
- 15- Suzuki, T., Hatsushika, T., and Miyake, M. (1982). "Synthetic carbonate apatites as inorganic cation exchangers, Exchange characteristics for toxic ions." *J. of Chemical Society*, (78), 3605-3611.
- 16- Volkhin, V.V., Tatlieva, T.N., and Zilberman, M. (1976). "Inorganic ion exchange materials synthesis and their applications." *Inorganic Materials*, 12 (9) 1634-1638.
- 17- Volkhin, V.V., Leonteva, G.V., and Onorin, S.A. (1973). "Adsorption of cellulose diacetate on calcium silicate." *Inorganic Materials*, 9 (6), 1041-1046.
- 18- Mazaeva. M.N., Remen, R.E., and Petrov, E.I. (1969). "Topochemical transformation in magnesium Ammonium Phosphate in contact with Lead Nitrate solutions." *Khim. Prom-st*, 4, 275-277.
- 19- ASTM. (1990). *Collection of annual book of ASTM standards*, American Society for Testing and Material, Library of Congress Catalog Card Number: 83-641658, ISBN: 0-8031-1581-4, Easton, MD, USA.
- 20- Kongshaug, K. O., Fjellvaz, H., and Lillerud, K.P. (2001). "The synthesis and crystal structure of a hydrated magnesium phosphate." *Solid State Sciences*, 3 (3), 353-359.
- 21- Pechkovskii, V.V., Melnikova, R.Y., and Barnnikova, T.I. (1979). "The thermal dehydration of the  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$   $SiO_2$  system. Part 1 mechanism." *J. of Inorganic Chemistry*, 24 (3), 651-656.
- 22- Perekhozheva, T. N., and Shaprygin, L. M. (1992). "The sorption of lead (II) by oxide and phosphate sorbents." *J. of Inorganic Chemistry*, 37 (2), 280-286.
- 23- Sholga, N. B., and Samsevich, V. V. (2002). "Lead (II) Sorption by magnesium phosphates." *Russian J. of Chemistry*, 75 (3), 378-384.
- 24- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., and Robens, E. (2004). "Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method." *Chemosphere*, 56 (2), 91-106.
- 25- Verbych, S., Hilal, N., Sorokin, G., and Leaper, M. (2004). "Ion exchange extraction of heavy metal ions from wastewater." *Separation Science and Technology*, 39 (9), 2031-2040.