

Synthesis of Nanozeolite and its Efficiency in Reducing the Ca^{2+} of Shiraz Oil Refinery Wastewater

S. Mohamadi¹, S. Zare²

1. Assist. Prof., Dept. of Environmental Engineering, College of Environment, Karaj, Iran
(Corresponding Author) smohamadi@khayam.ut.ac.ir
2. MSc of Chemical Engineering-HSE, Dept. of Environmental Engineering, College of Environment, Karaj, Iran

(Received Oct. 22, 2019 Accepted Jan. 22, 2020)

To cite this article:

Mohamadi, S., Zare, S. 2020. "Synthesis of nanozeolite and its efficiency in reducing the Ca^{2+} of Shiraz oil refinery wastewater" Journal of Water and Wastewater, 31(4), 127-142. Doi: 10.22093/wwj.2020.206120.2939. (In Persian)

Abstract

The production of industrial wastewater with a variety of compounds is one of the major environmental challenges of human societies, posing a great threat to the health of society. In this study, synthesis of Y-type nanozeolite and its efficiency in reducing the Ca^{2+} of Shiraz oil refinery effluent compared to acid treated natural zeolite was investigated. Synthesis of nanozeolites was performed by sol-gel method using sodium silicate and sodium aluminate solution. The synthesized samples were analyzed by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and Brunauer-Emmett-Teller (BET) test. The X-ray diffraction results confirmed the crystalline structure of Y-type nanozeolites. The scanning electron microscopy images showed the formation of mesoporous particles. The specific porosity of the synthesized nanozeolite and also the total porosity were determined as $805.4\text{m}^2/\text{g}$ and $0.4222\text{m}^3/\text{g}$, respectively by BET analysis. Based on the nitrogen gas absorption / desorption isotherm, the presence of mesopores along the micro-pore in synthesized nanozeolite was confirmed. Kinetic studies showed the adsorption kinetics of both adsorbents are fit well with pseudo-second-order model, indicating that the interaction between the adsorbent surface and the adsorbent is the determining factor in adsorption process and diffusion of the Ca^{2+} ions to the inside of mesoporous zeolite canals is fast. The removal amount of Ca^{2+} from wastewater of oil-refinery for natural zeolite (50 g) and nano zeolite (5 g) in 1 L wastewater after equilibrium time was determined as 60% and 95%, respectively and pH=7 was determined as the optimum pH.

Keywords: Effluent Hardness, Reuse, Zeolite, Mesoporous, Adsorption.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۴، صفحه: ۱۴۲-۱۲۷

سنتر نانوزئولیت و مطالعه مقایسه‌ای کارایی زئولیت سنتزی و طبیعی در کاهش یون کلسیم از پساب پالایشگاه نفت شیراز

سمیه محمدی^۱، سارا زارع^۲

۱- استادیار، گروه محیط‌زیست انسانی، دانشکده محیط‌زیست، کرج، ایران
(نویسنده مسئول) smohamadi@khayam.ut.ac.ir
۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی شیمی-HSE،
گروه محیط‌زیست انسانی، دانشکده محیط‌زیست، کرج، ایران

دریافت ۹۸۷/۳۰ پذیرش ۹۸/۱۱/۲

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

محمدی، س.، زارع، س. ۱۳۹۹، "سنتر نانوزئولیت و مطالعه مقایسه‌ای کارایی زئولیت سنتزی و طبیعی در کاهش یون کلسیم از پساب پالایشگاه نفت شیراز" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۴)، ۱۴۲-۱۲۷.
Doi: 10.22093/wwj.2020.206120.2939

چکیده

تولید فاضلاب‌های صنعتی با ترکیبات متنوع یکی از چالش‌های بزرگ محیط‌زیستی جوامع بشری است که سلامت جامعه را به خطر می‌اندازد. با توجه به کم‌آبی کشور و مسئله تغییر اقلیم، راهکار استفاده مجدد از پساب صنایع و ورود مجدد پساب تولیدی به چرخه مصرف صنعتی آن بسیار باارزش است. در این پژوهش زئولیت نانومتخلخل نوع Y سنتز شد و کارایی آن در کاهش سختی پساب پالایشگاه نفت شیراز در مقایسه با زئولیت طبیعی بررسی شد. سنتر زئولیت نانوحفره به روش سل-ژل با استفاده از محلول سیلیکات سدیم و آلومینات سدیم انجام شد. نمونه سنتز شده با آنالیز پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و سنجشگر تخلخل و سطح ویژه بررسی شد. نتایج پراش اشعه ایکس ساختار بلورین زئولیت نانوحفره نوع Y را تأیید کرد. تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تشکیل نانوذرات متخلخل را نشان داد و سنجشگر تخلخل سطح ویژه نمونه سنتز شده و حجم کلی تخلخل را به ترتیب ۸۰۵/۴ مترمربع بر گرم و ۴۲۲۲/۰ مترمکعب بر گرم تعیین کرد. همچنین بر اساس سنجش مقدار گاز نیتروژن جذب/وا جذب شده توسط سطح ماده، وجود مزوحفره به‌همراه میکروحفره در ذرات سنتز شده مشخص شد. پژوهش‌های سینتیکی تابعیت سرعت جذب با مدل شبه مرتبه دو را تأیید کرد که نشان داد برقراری برهم‌کنش بین سطح جاذب و جذب شونده مرحله تعیین کننده سرعت بوده است. مقدار حذف یون کلسیم از پساب پالایشگاه بعد از زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه برای ۲ جاذب زئولیت طبیعی (۵۰ گرم) و نانوزئولیت (۵ گرم) در ۱ لیتر پساب و pH خنثی برابر با حدود ۶۵ درصد و ۹۵ درصد تعیین شد. pH خنثی به‌عنوان pH بهینه برای جذب تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: سختی پساب، استفاده مجدد، زئولیت، مزوحفره، جذب

۱- مقدمه

تصفیه شده‌ای که سختی آن در حد مناسبی است می‌تواند در این پالایشگاه به سمت برج‌های خنک کننده هدایت شده و مجدد استفاده شود. آب موردنیاز خنک کننده واحدهای عملیاتی و واحدهایی مانند نمک زدایی، آیزوماکس، تصفیه هیدروژنی، حاوی عناصر آلوده کننده آب است که باید تصفیه شود. در واقع هدف اصلی تصفیه آب حذف ترکیبات ناخواسته از آب و قابلیت استفاده مجدد از آب مصرفی است (Meyers, 2004).

شاخص‌های اصلی کیفیت فیزیکی و شیمیایی آب و فاضلاب شامل ته‌مانده کل و کل مواد محلول، هدایت الکتریکی آب، pH محلول آب و اسیدیته آب، قلیابیت آب، سختی آب و انواع آن، کدورت، رنگ، بو، طعم و مواد آلی و ازت موجود در آن هستند. مقدار کل مواد جامد محلول در آب و یون‌های مثبت و منفی موجود عامل انتقال الکتریسیته آن هستند. در واقع مقدار هدایت الکتریکی با غلظت یون‌ها رابطه مستقیم دارد. بنابراین کاهش مواد محلول موجود می‌تواند منجر به کاهش هدایت الکتریکی آب شود (Faisal et al., 2015) اگر هدایت آب بیش از حد استاندارد باشد، باید یون‌های محلول در آن کاهش یابد.

یکی از روش‌هایی که برای تصفیه فیزیکی پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود، روش جذب سطحی است که یک مکانیسم مشترک برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی است. یکی از ویژگی‌های یک جاذب مناسب، تخلخل زیاد ماده است که بتواند ذرات آلاینده را با مساحت سطح زیاد به خود جذب کند. از ویژگی‌های مهم دیگر وجود برهم‌کنش خوب بین جاذب و جذب‌شونده است. از آنجایی که هر نوع جاذب با توجه به خصوصیات خود مانند ساختمان، جنس، مقدار سطح مؤثر و تخلخل، توانایی مشخص و محدودی برای جذب در خود دارد، بعد از زمان مشخصی اشباع می‌شود و باید جمع‌آوری، احیا و یا منهدم شود. بنابراین دقت در انتخاب جاذب‌ها با ظرفیت جذب زیاد بسیار حائز اهمیت است زیرا پس از اتمام عملیات پاک‌سازی، این مواد با روش دفع زباله‌های سمی باید دفع شوند (McCabe et al., 1993).

فرایند جذب سطحی در ۴ مرحله انتقال از محلول به طرف سطح جامد، نفوذ در فیلم، انتقال در حفرات و جذب انجام می‌شود (McCabe et al., 1993).

ژئولیت‌ها به‌عنوان مواد قابل قبول آلومینو سیلیکات هیدراته هستند که هم به‌لحاظ اقتصادی و هم محیط‌زیستی پذیرفته شده

تولید فاضلاب‌های صنعتی با ترکیبات متنوع یکی از چالش‌های بزرگ محیط‌زیستی جوامع بشری است که سلامت جامعه را به‌خطر می‌اندازد. به‌همین منظور شناخت دقیق آلاینده‌های صنایع مختلف از جمله پالایشگاه‌ها و فرایندهای تصفیه و اصول بهره‌برداری از آنها امری مهم تلقی می‌شود. همچنین با توجه به روند افزایش مصرف آب در جوامع بشری و کم‌آبی مناطق بسیار وسیعی از خشکی‌های کره زمین سبب شده است تا بحث حفاظت از آب از یک دانش تخصصی فراتر رفته و به یکی از چالش‌های مهم بشر تلقی شود (Ranade and Bhandari, 2014). بنابراین اگر دفع پساب حاصل از تصفیه فاضلاب‌های صنعتی به روش صحیح و اصولی انجام شود علاوه بر پیشگیری از آلودگی‌های محیط‌زیستی، می‌تواند مجدداً برای مصارف مختلف استفاده شود.

پالایشگاه‌های نفتی نمونه‌ای از تأسیسات صنعتی هستند که پساب آنها حاوی طیف وسیعی از هیدروکربن‌هایی است که ترکیبات بعضی از آنها می‌توانند مشکلات جدی را ایجاد کنند، به‌همین دلیل به‌کارگیری روش‌های مؤثر تصفیه با توجه به اینکه آب فراوانی نیز استفاده می‌شود، یک امر ضروری است (Asatekin and Mayes, 2009).

مدیریت پساب‌های صنعتی ناشی از فرایند پالایشگاه‌ها و پتروشیمی‌ها و دیگر صنایع، یکی از مهم‌ترین پروژه‌های زیستی صنعت گاز کشور در بخش پالایش است که همواره توجه جدی به این مقوله در رأس برنامه‌های متولیان این صنایع بوده است. به‌دلیل وجود انواع مواد و ناخالصی‌های موجود در پساب‌های صنعتی، تخلیه مستقیم آنها به منابع پذیرنده‌ای مانند آب‌های سطحی، چاه‌ها و زمین‌های کشاورزی باعث آلوده‌سازی مضاعف آنها و به‌خطر افتادن سلامت موجوداتی است که در مجاورت آنها زیست می‌کنند (Gupta et al., 2012, Meyers, 2004).

در مرکز تصفیه پساب پالایشگاه نفت شیراز حتی با وجود سیستم تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی پیشرفته، سختی و هدایت الکتریکی آب در قسمت خروجی پساب، زیاد است و با توجه به حجم زیاد آن (حدود ۱۰۰ مترمکعب در روز) و همچنین وجود خشکسالی شدید در استان فارس، نمی‌توان این حجم آب را مجدد در صنعت وارد کرد. به‌همین دلیل حذف سختی آب و تبدیل آن به آب قابل استفاده در صنعت می‌تواند بسیار باارزش باشد. آب

در این پژوهش، بعد از بررسی اولیه پساب پالایشگاه نفت شیراز و وجود هدایت الکتریکی بالا به دلیل حضور یون‌های محلول کلسیم که افزایش سختی آب را نیز به دنبال داشت و استفاده مجدد آن را در چرخه صنعت دچار اشکال می‌کرد و با توجه به کم‌آبی زیاد در این منطقه، سعی شد که نانوزئولیت به‌روش سل-ژل سنتز شود و تفاوت کارایی آن در کاهش مقدار یون کلسیم پساب پالایشگاه نفت شیراز با زئولیت طبیعی اسیدشویی شده، بررسی شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

در این پژوهش، زئولیت طبیعی از نوع کلینوپتیلولایت ZR با نسبت سیلیسیوم به آلومینیوم برابر با ۱۲/۸ از شرکت افرازند که معدن زئولیت آن در سمنان است، تهیه شد و پس از اسیدشویی، استفاده شد. هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک ۹۸ درصد از شرکت مرک^۱، آلومینات سدیم و سیلیکات سدیم از شرکت سیگما آلدریچ^۲ تهیه شد.

۲-۲- روش تهیه

۲-۲-۱- تهیه زئولیت نانومتخلخل Y به روش سل-ژل

برای تهیه ژل کاشت اولیه مقدار ۱۹/۹۵ گرم آب دیونیزه شده به ۴/۰۷ گرم از هیدروکسید سدیم و ۲/۰۹ گرم آلومینات سدیم اضافه شد. کاملاً با همزن هم زده شد تا اینکه محلول به‌صورت کامل حل شد و محلولی کاملاً صاف و یکدست به‌دست آمد. سپس ۲۸/۳ گرم محلول سیلیکات سدیم به آن اضافه شد و به‌مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه با همزن مخلوط شد. ژل به‌دست آمده برای مدت زمان‌های مختلف پیری از ۲۴، ۴۸، ۷۲ تا ۹۶ ساعت در دمای اتاق و ظروف پلاستیکی نگهداری شد. برای تهیه ژل ثانویه ۱۳۱ گرم آب دیونیزه، ۰/۱۴ گرم هیدروکسید سدیم و ۱۳ گرم آلومینات سدیم مخلوط شد و تا به‌دست آمدن محلول صاف و یکنواخت هم زده شد. سپس ۱۷۸ گرم محلول سیلیکات سدیم با شدت زیاد و با سرعت ۱۶۰۰ دور در دقیقه، تا زمانی که ژل صاف به‌دست آید، هم زده شد و به مخلوط تهیه شده قبلی (ژل ثانویه) اضافه شد. با اضافه کردن ۱۶/۵ گرم ژل اولیه به ژل ثانویه، ژل

هستند خاصیت منحصر به فردی در تبادل بار و جذب از خود نشان می‌دهند (Wang and Peng, 2010). از طرفی نانوذرات به‌عنوان جاذب‌های مؤثر به دلیل مساحت سطح زیاد شناخته شده‌اند ولی همچنان انرژی سطح بالا و تمایل به کلوخه شدن و چسبندگی در این ذرات کاربرد آنها را محدود ساخته است (Keller et al., 2010). زئولیت‌ها بلورهای میکرومتخلخل حاوی کانال‌ها و منافذ متصل به هم زیادی هستند و دارای کاتیون‌های چهار وجهی کئوردینه شده شامل Al و Si هستند که از طریق اتم‌های اکسیژن به‌صورت‌های متفاوتی به هم متصل شده و قاب‌های متفاوتی را تشکیل می‌دهند. ساختار قاب مانند از حلقه‌های n عضوی تشکیل شده‌اند که می‌تواند ۴، ۵، ۶ یا ۸ عضوی و حتی حلقه‌های بزرگتر ۸، ۱۰ و ۱۲ عضوی نیز باشند (Higgins et al., 1988). با توجه به اندازه این حلقه‌ها کاربرد آنها از الک‌های مولکولی تا جاذب هیدروکربن‌های سبک تغییر می‌کند. انواع نانوزئولیت‌ها شامل NaA و زئولیت Faujasite (X-FAU) هستند که X می‌تواند Li⁺ و Na⁺ باشد (Frising and Leflaive, 2008) جایگزینی ایزومورف Si⁴⁺ توسط Al³⁺ در واحدهای ۴ وجهی منجر به تشکیل بار منفی در ساختار زئولیت‌ها می‌شود که از طریق وارد شدن یون‌های مثبت این اضافی بار منفی خنثی می‌شود (Sánchez-Hernández et al., 2018).

اولین تلاش‌ها برای سنتز زئولیت توسط استیکلایر دوپیل در سال ۱۸۶۲ و با سنتز لوینایت آغاز شد. در سال ۱۹۸۶ فریدل ایده ساختار زئولیت‌های دی‌هیدراته که شامل شبکه‌هایی باز و اسفنجی هستند را ارائه کرد. این ایده پس از این مشاهده انجام شد که مایعات مختلفی مانند الکل، بنزین و کلروفرم زئولیت‌های دی‌هیدراته را مسدود می‌کردند (Abdullahi et al., 2017). پژوهش‌های متعددی کارایی خوب زئولیت‌ها برای حذف کاتیون‌های فلزی از پساب را تأیید کردند (Wang and Peng, 2010) در واقع زئولیت یک ماده میکرومتخلخل است که با وارد کردن مزوحفرات در ساختمان آن، کارایی جذب افزایش می‌یابد.

در سال ۲۰۱۲، رحمان و همکاران پژوهشی بر روی سنتز نانوزئولیت متخلخل NaY به روش هیدروترمال با استفاده از روش سل-ژل انجام دادند. نتایج نشان داد که ساختار بلوری با اندازه ۷۰ و ۸۱ نانومتر با مساحت سطح ۴۹۹ مترمربع بر گرم حاصل شده است (Rahman et al., 2012).

¹ Merck

² Sigma Aldrich

جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

۲-۲-۵- بررسی سینتیک جذب

سینتیک جذب به منظور فهم بهتر مکانیسم جذب و به دست آوردن مقدار جذب تعادلی انجام شد و سه معادله شبه مرتبه یک، دو و نفوذ بین ذره‌ای استفاده شد. معادله شبه مرتبه یک به صورت زیر بیان می‌شود

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

که در آن

مقدار K_1 و $\log q_e$ به ترتیب از شیب و عرض از مبدا خط مستقیم حاصل از رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ در برابر t به دست خواهند آمد. مدل شبه مرتبه دو یکی دیگر از مدل‌های سینتیکی است که معادله آن به صورت زیر است (Ada et al., 2009)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

اگر این مدل برای جذب قابل استفاده باشد، نمودار t/q_t بر حسب t باید معادله‌ای خطی را نمایش دهد. مقدار عرض از مبدا و شیب نمودار به ترتیب $1/q_e$ و $1/K_2 q_e^2$ را نشان می‌دهند.

سینتیک جذب ممکن است از دیدگاه مکانیکی هم بررسی شود. جذب کلی ممکن است توسط یک یا چند مرحله کنترل شود، به طور مثال به همراه نفوذ خارجی، نفوذ درون منفذهای جاذب، نفوذ سطحی و یا ترکیبی از چند نفوذ تک مرحله‌ای انجام شود (Weber and Chakravorti, 1974). امکان نفوذ بین ذره‌ای با استفاده از مدل نفوذ بین ذره‌ای بررسی شد که طبق آن مقدار جذب شده q_t در زمان t برابر است با

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (3)$$

که در آن

k_{id} ثابت نرخ نفوذ بین ذره‌ای برابر با (میلی‌گرم/گرم) (دقیقه^{1/2}) است و C (میلی‌گرم/گرم) ثابتی است که به ضخامت لایه مرزی ربط دارد. هر چقدر مقدار C بزرگتر باشد، اثر لایه مرزی در جذب

نهایی به دست آمد که به مدت حداقل ۲۰ دقیقه به وسیله همزن با سرعت ۱۶۰۰ دور در دقیقه مخلوط شد تا محلولی کاملاً یکدست و شفاف به دست آمد. ژل نهایی به بطری پلی پروپیلن منتقل و در دمای ۹۵ درجه سلسیوس به قدری حرارت داده شد تا جامد مرطوب و نیمه شفاف با pH حدود ۱۳ به دست آمد. جامد نیمه شفاف پس از شستشو تا تقلیل pH به ۹، داخل بوتله چینی در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد. جامد سفید رنگ درون ظروف سرامیکی ریخته و در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت کلسینه شد (Ahmedzeki et al., 2016). به این ترتیب زئولیت با نسبت Si به Al برابر با ۹/۸ سنتز شد.

۲-۲-۲- اسیدشویی زئولیت طبیعی تهیه شده

برای افزایش حجم حفرات زئولیت طبیعی، حذف آلودگی‌هایی که منجر به بسته شدن منافذ می‌شوند و پروتونه کردن زئولیت به عنوان کاتیون مجاور، این مواد تحت اسیدشویی قرار می‌گیرند (Wang and Peng, 2010) ابتدا ۱۰ گرم از زئولیت طبیعی به مدت ۲۴ ساعت با اسید سولفوریک ۱ مولار هم زده و سپس با آب دیونیزه شستشو داده شد. بعد از سانتریفیوژ، pH آب روی آن اندازه‌گیری و شستشو تا حدی تکرار شد که تغییری در هدایت و pH آب روی آن مشاهده نشود، سپس زئولیت اسیدی شده در آون قرار گرفت و پس از خشک شدن با استفاده از هاون خرد شد.

۲-۲-۳- بازشویی زئولیت‌های طبیعی و سنتزی برای بازیابی

۱۰ گرم زئولیت طبیعی و سنتزی که ۱ بار برای جذب استفاده شده بود، با سود ۰/۱۲۵ مولار به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد و سپس با آب دیونیزه شستشو شد و با سانتریفیوژ، آب روی آن جدا و تا حدی شستشو شد که تغییری در pH آب روی آن حاصل نشود. سپس در آون خشک شد و پودر حاصل مجدداً برای بررسی مقدار جذب، آزمایش شد.

۲-۲-۴- آزمایش‌های جذب کلسیم و کاهش سختی

آزمایش‌ها در pHهای مختلف از ۳ تا ۱۰ با در نظر گرفتن مقدار مشخصی از جاذب در فواصل زمانی مشخص بر روی ۱ لیتر از پساب رقیق شده پالایشگاه نفت شیراز بر روی همزن با ۴۰۰ دور در دقیقه در دمای محیط انجام و مقدار یون کلسیم به کمک دستگاه

همدمای فروندلیچ یک مدل تجربی است که با محل‌های جذب متفاوت است. فرض بر این است که ابتدا محل‌های جذبی که قادر به برقراری برهم‌کنش قوی‌تر هستند، پر می‌شوند و سپس با افزایش محل‌های اشغال، قدرت اتصال کاهش می‌یابد. این مدل به صورت زیر تعریف می‌شود

$$q_e = K_F C_e^n \quad (6)$$

که در آن

K_F نشانگر ظرفیت جذب و $1/n$ نشان دهنده شدت آن است. دیگر متغیرها مانند معادله لانگمیر هستند. به طور کلی، با افزایش مقدار K_F ظرفیت جذب جاذب برای یک ماده افزایش پیدا می‌کند. بزرگی $1/n$ ، مطلوب بودن و یا نبودن جذب را نشان می‌دهد. مقدار n بزرگتر از ۱، شرایط جذب مطلوب را نشان می‌دهد.

نمودار خطی $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ نشان می‌دهد که جذب از همدمای فروندلیچ پیروی می‌کند. در این نمودار عرض از مبدا برابر با $\log K_F$ و شیب نمودار برابر با $1/n$ خواهد بود (Tan et al., 2009)

برای بررسی ایزوترم جذب، 0.1 گرم از زئولیت طبیعی و 10 میلی‌گرم نانوزئولیت در 50 میلی‌لیتر پساب با غلظت‌های متفاوت به مدت 120 دقیقه هم زده شد و سپس مقدار کلسیم جذب شده با استفاده از جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

آنالیز FESEM^۱ توسط دستگاه مدل MIRA III ساخت شرکت TESCAN، کشور جمهوری چک اندازه‌گیری و سختی آب با دستگاه جذب اتمی مدل Z۲۲۰ Varian ساخت شرکت GBC انجام شد. بررسی ساختار بلورین مواد سنتز شده با دستگاه پراش پرتو اشعه X مدل PW1730 ساخت شرکت فیلیپس، کشور هلند در طول موج $1/54$ نانومتر انجام شد.

نمودار جذب-وا جذب گاز N_2 و آنالیز BET^۲ با استفاده از دستگاه مدل BELSORP MINI II ساخت شرکت BEL، کشور ژاپن رسم شد. آنالیز FTIR از با استفاده از دستگاه مدل AVATAR ساخت شرکت AVATAR، کشور آمریکا انجام شد.

بیشتر است. چنانچه نمودار q_t در برابر $t^{1/2}$ خط مستقیمی را ایجاد کند، فرایند جذب از این مدل پیروی خواهد کرد.

۲-۲-۶- بررسی ایزوترم جذب

برای فهم بهتر فرایند جذب، دو مدل مهم ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد تا داده‌های تجربی بررسی شوند.

در مدل لانگمیر فرض بر این است که جذب بر روی سطح بوده و تعداد محدودی محل برای جذب با مکانیسم ثابت و مشابه وجود دارد و هیچ‌گونه برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب شده روی سطوح فعال جاذب با یکدیگر رخ نمی‌دهد (Chung et al., 2015). معادله همدمای لانگمیر به صورت زیر بیان می‌شود

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

که در آن

K_L ثابت لانگمیر وابسته به انرژی جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم، q_m بیشینه مقدار جذب متناظر با پوشش کامل تک لایه بر روی سطح $(mg/g - mg/mg)$ ، q_e مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در زمان تعادل $(mg/g - mg/mg)$ و C_e غلظت ماده جذب شده در محلول در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. ثابت‌های K_L و q_m از معادلات بالا و با رسم $1/q_e$ در برابر $1/C_e$ به دست می‌آید. شیب نمودار برابر با $1/q_m K_L$ و عرض از مبدا برابر با $1/q_m$ است. اگر نمودار به دست آمده خطی باشد، می‌توان نتیجه گرفت که معادله جذب از همدمای لانگمیر پیروی می‌کند.

کارایی جذب را می‌توان توسط ثابتی به نام متغیر تعادل یا فاکتور جداسازی (R_L) که بدون بعد است، به دست آورد که به صورت زیر بیان می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (5)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. اگر $R_L = 0$ آنگاه جذب غیرقابل بازگشت، اگر $0 < R_L < 1$ آنگاه جذب مطلوب، اگر $R_L = 0$ جذب خطی و اگر $R_L > 1$ باشد جذب غیرمطلوب است (Chung et al., 2015).

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

² Brunauer Emmett Teller (BET)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی مواد سنتز شده

۳-۱-۱- آنالیز XRD

در شکل ۱-ا طیف پراش اشعه X زئولیت سنتز شده نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه X به دست آمده با ساختار بلورین نانوزئولیت Y مطابقت دارد. پیک‌های مشخص کننده در زوایای $2\theta = 6/2, 10/2, 12/0.8, 15/56, 23/51$ و $27/56$ به ساختار ۸ وجهی زئولیت Y است که مشابه زئولیت Y گزارش شده در پژوهش‌های قبلی است (Dehghan and Anbia, 2018, Ahmedzeki et al., 2016)

بر اساس رابطه شرر $d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta}$ می‌توان اندازه کریستالیت‌ها را تعیین کرد که در آن d قطر کریستالیت‌ها، λ طول موج اشعه X، β عرض در نصف ارتفاع پیک (قله فاز) و θ زاویه پراش است. متوسط قطر کریستالیت‌های به دست آمده حدود $22/8$ نانومتر

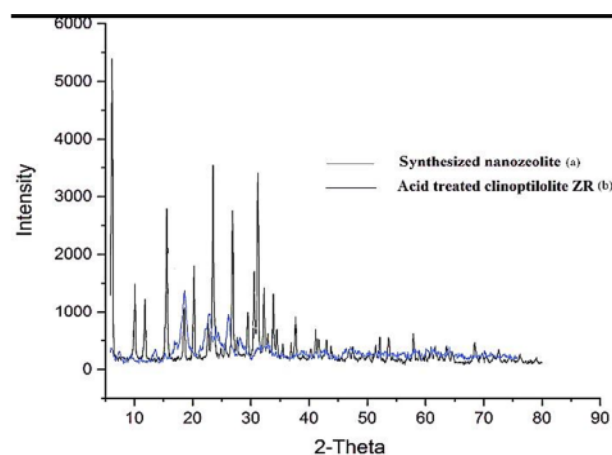


Fig. 1. XRD of synthesized a) nanozeolite and b) acid treated clinoptilolite ZR

شکل ۱- طیف پراش اشعه X (a) نانوزئولیت Y سنتز شده و (b) زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR اسیدشویی شده

تعیین شد. داده‌های مربوط به این ۳ پیک تعیین کننده در جدول ۱ خلاصه شده است. سایر پیک‌ها شامل پیک‌های ظاهر شده در $30/58, 29/46, 23/51, 22/69, 21/28, 18/57, 15/56, 31/24, 31/26, 32/26, 36/93$ و $37/65$ مربوط به ساختار بلورین با اندیکس میلر به ترتیب ۳۳۱، ۵۱۱، ۴۴۰، ۶۲۰، ۵۳۳، ۷۳۳، ۸۲۳، ۵۵۵، ۸۴۰، ۶۶۴ و ۶۶۶ هستند (Charkhi et al., 2012). نسبت شدت پیک‌های ۲۲۰ در 10 به 311 در 12 به ترتیب می‌تواند تا حدودی نوع کاتیون موجود در زئولیت را توضیح دهد. همان طوری که از شکل قابل تشخیص است شدت پیک ۲۲۰ بیشتر از ۳۱۱ ($I_{220} > I_{311}$) است که نشان می‌دهد کمپلکس بزرگی در داخل فضای خالی زئولیت Y شکل نگرفته است و می‌تواند به دلیل جای‌گیری یون کوچک سدیم باشد (Jaroniec and Sayari, 2002). Choudhary et al., 2017) طیف XRD نشان داده شده مربوط به کلینوپتیلولایت ZR بعد از شستشو با اسید (شکل ۱-ب) است که وجود پیک‌های مشخصه کلینوپتیلولایت در نواحی $30/2$ و $22/76, 22/76, 10/24$ ساختار بلورین کلینوپتیلولایت را تأیید می‌کند. پیک ظاهر شده در $26/6$ مربوط به فاز کوارتزی است و یکسان بودن شدت این پیک نسبت به پیک‌های مشخصه کلینوپتیلولایت نشان دهنده خروج برخی از کاتیون‌ها و آلومینیوم در حین اسیدشویی و جایگزینی یون H^+ است (Ramishvili et al., 2017)

۳-۱-۲- آنالیز FTIR

طیف FTIR مربوط به نانوزئولیت سنتزی و زئولیت طبیعی در شکل ۲ (a و b) به ترتیب نشان داده شده است. همان طور که مشخص است موقعیت پیک‌ها برای هر ۲ نمونه تقریباً یکسان است. پیک در نواحی 3450 و 1610 به ترتیب به ارتعاش کششی

جدول ۱- داده‌های XRD مربوط به ۳ پیک تعیین کننده ساختار بلورین نانوزئولیت Y

Table 1. XRD data of three characterized peaks

Pos. [2θ .]	Height [cts]	FWHM Left [2θ .]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]	Tip width
6.2	4450.392000	0.246000	14.24596	100.00	0.2952
15.57	2652.541000	0.196800	5.69188	59.60	0.2362
23.51	3343.101000	0.196800	3.78377	75.12	0.2362

دمای کلسینه ۳۵۰ درجه سلسیوس با سرعت ۲ درجه سلسیوس بر دقیقه حدود ۱۴ نانومتر است. کوچک بودن اندازه ذرات باعث به وجود آمدن مساحت سطح بیشتری شده و مقدار جذب زیادی را هم به دنبال داشته است. البته ذرات بزرگتر از ۱۴ نانومتر نیز در شکل دیده می‌شود.

۳-۱-۴- آنالیز BET

در شکل ۴-ا ایزوترم جذب و واجذب نمونه نانوزئولیت سنتزی نشان داده شده است. ایزوترم جذب یک شیب تند افزایش در فشار کم را نشان می‌دهد. دو نمودار جذب و واجذب در فشارهای کم و فشارهای زیاد نزدیک $(0 < p/p_0 \leq 1)$ هم‌پوشانی دارند و منحنی جذب و واجذب به صورت تیزی با افزایش فشار نسبی افزایش می‌یابد که نشان دهنده وجود تعداد قابل توجهی از مزوحفره به همراه ماکرو حفره است و منافذ به صورت شکاف‌های شیب‌دار با ۲ انتهای باز هستند (Wang et al., 2018). همچنین وجود حلقه هیستریزس هر چند کوچک در فشار زیاد به دلیل اثر مقاومت کششی است که در زئولیت‌های میکرومتخلخل دیده می‌شود. بر این اساس، نمودار جذب و واجذب زئولیت سنتز شده نوع اول بر طبق تقسیم‌بندی IUPAC است که حاکی از وجود حفره‌های میکرو در ساختار است که در فشار پایین اشباع شده است (Viswanadham et al., 2009). به دلیل تغییر جهت تند نمودار جذب در فشار نزدیک به ۱ می‌توان این نتیجه را گرفت که ساختار، حاوی حفره‌های مزوتخلخل و ماکروتخلخل نیز هستند. منحنی t-plot در شکل ۴-ب به منظور تعیین حجم میکروتخلخل‌ها ($< 2 \text{ nm}$) ارزیابی شد. بر اساس این منحنی می‌توان حجم میکروتخلخل‌ها را 0.18 مترمکعب بر گرم تعیین کرد. همچنین در شکل ۴-ج توزیع متنوعی از اندازه حفرات که شامل وجود حفرات ماکرو و مزو نیز می‌باشد، به خوبی در نمودار BJH دیده می‌شود. وجود گستره قطر حفرات در منطقه مزو و ماکرو نشان دهنده وجود نانوذرات با اندازه‌های متفاوت است (Viswanadham et al., 2009). بر اساس داده‌های به دست آمده از منحنی جذب در فشار نسبی پایین متوسط اندازه حفره‌های نمونه سنتز شده ۶۰ نانومتر، حجم کلی حفره‌ها 0.4222 مترمکعب بر گرم، و مساحت سطح $8.05/4$ مترمربع بر گرم به دست آمد که در جدول ۲ خلاصه شده است. وجود مزو و ماکرو حفرات می‌تواند عامل افزایش حجم حفرات در آنالیز BET باشد.

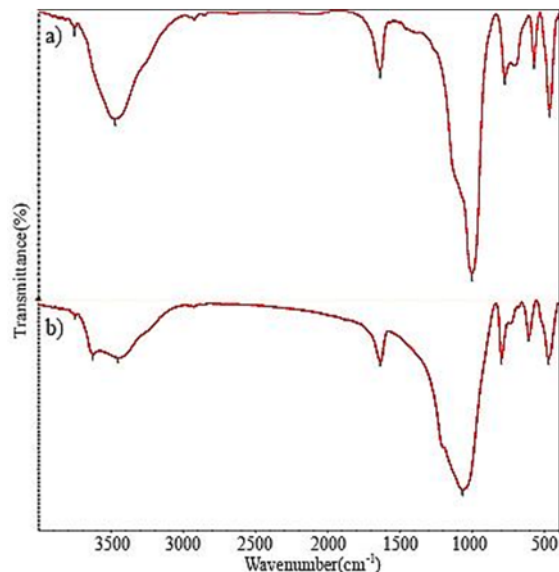


Fig. 2. FTIR spectrum of a) nanozeolite and b) clinoptilolite ZR

شکل ۲- طیف FTIR (a) نانوزئولیت سنتزی و (b) زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR اسیدشویی شده

و خمشی پیوند O-H مربوط می‌شود که تنها گروه عاملی زئولیت است. پیک‌ها در نواحی $1010 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Al مربوط می‌شود. پیک ظاهر شده در طول موج 460 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی ساختار چهار وجهی (TO_4 , $\text{T} = \text{Si}$) مربوط می‌شود. پیک 1080 cm^{-1} به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Al مربوط می‌شود. پیک 685 cm^{-1} به ارتعاش کششی متقارن Si-O-Al ظاهر شده در ناحیه 685 cm^{-1} به ارتعاش کششی متقارن Si-O-Al مربوط می‌شود. این پیک در نمونه سنتزی شدت بیشتری از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت دارد. پیوندهای T-O-T مانند Si-O-Si یا O-Si-O یا Si-O-Al از ویژگی زئولیت Na-Y است (Rachman et al., 2018, Mansouri et al., 2013).

۳-۱-۳- آنالیز SEM

FESEM می‌تواند اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل خصوصیات سطح، ریخت‌شناسی شامل شکل، اندازه منافذ و کریستالیت‌ها را در اختیار قرار دهد که در شکل ۳ آورده شده است. تصاویر نشان می‌دهد که زئولیت سنتز شده دارای شکل بلوری چندوجهی است و متخلخل بودن آن کاملاً قابل تشخیص است. با استفاده از نرم‌افزار Digimizer متوسط اندازه ذرات برای زئولیت نانومتخلخل سنتز شده با ژل کاشت ۷۲ ساعته و pH معادل ۹ و

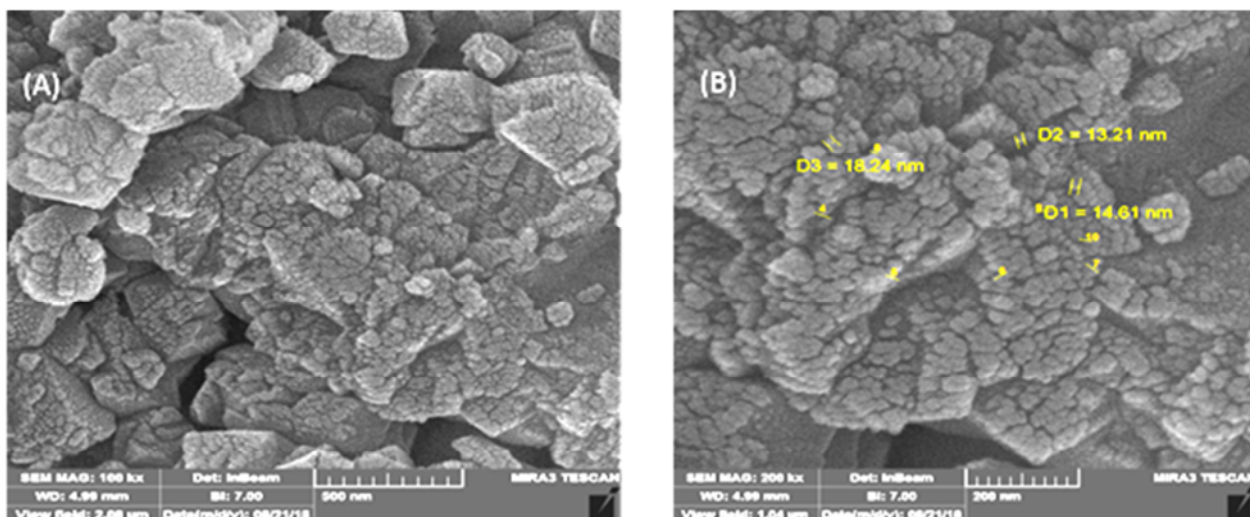


Fig. 3. SEM images of nano zeolite Y

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوزئولیت Y سنتز شده با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت

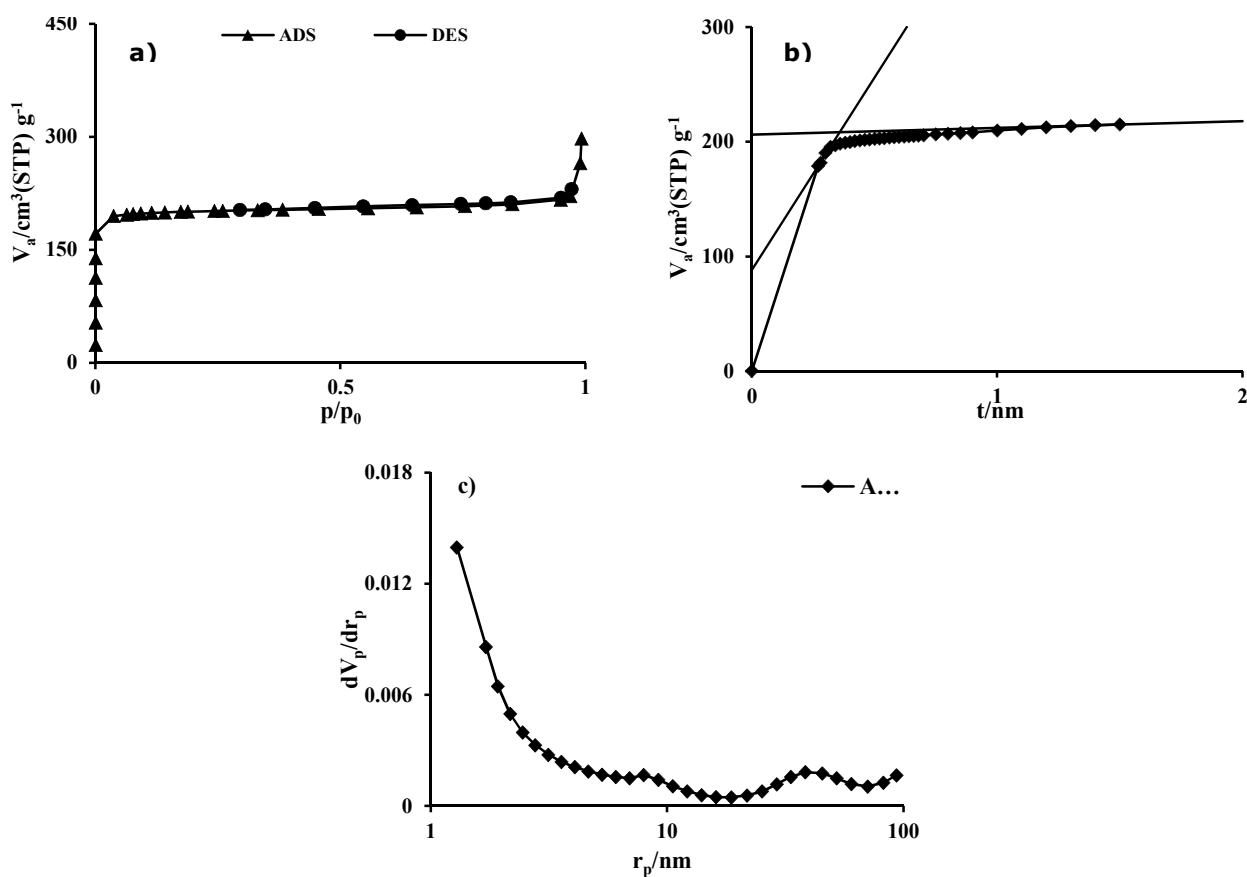


Fig. 4. Adsorption-desorption curve a), t-plot b) and BJH c) of N₂ by nano zeolite Y

شکل ۴- نمودار جذب-وا جذب گاز N₂ (a)، t-Plot (b)، BJH (c) توسط نانوزئولیت Y سنتز شده در ۷۷ درجه کلوین

بنابراین محل‌های متفاوت جذب، حاوی مولکول‌ها یا سطوح متفاوتی از انرژی است، به همین دلیل بعد از زمان تعادل، برخی از مولکول‌های جذب شده در سطح زئولیت شروع به خارج شدن می‌کنند (Kithome et al., 1998, Khavarpour, 2018) همچنین آزمایش‌ها نشان داد با افزایش مقدار جاذب، بازده جذب هر دو جاذب افزایش می‌یابد به طوری که ۵۰ گرم از زئولیت طبیعی نوع کلینوپتیلولایت ZR حدود ۶۰ درصد و ۵ گرم از نانوزئولیت ۹۵ درصد حذف یون کلسیم را بعد از زمان تعادل در ۱ لیتر پساب از خود نشان دادند.

آزمایش‌های تأثیر pH بر روی مقدار جذب در شکل ۶ نشان داد برای هر دو جاذب در محیط اسیدی به دلیل رقابت یون H^+ برای جای‌گیری در سایت‌های فعال جذب، مقدار جذب کاهش می‌یابد و با افزایش pH و تشکیل هیدروکسید کلسیم و رسوب آن در کانال‌های زئولیت و یا سطح خارجی آن، تعداد سایت‌های فعال جذب کاهش می‌یابد. معمولاً این ترسیب به اندازه‌ای که بتواند غلظت یون کلسیم را کاهش دهد نیست، بنابراین سبب کاهش در فرایند جذب می‌شود (Rios Reyes et al., 2011, Ada et al., 2009). همان‌طور که از داده‌های تجربی مشخص است بیشترین مقدار جذب در pH خنثی است. آزمایش‌های سینتیک به منظور فهم بهتر مکانیسم جذب و استخراج پارامترها برای هر دو زئولیت طبیعی از نوع کلینوپتیلولایت ZR و مقدار جاذب ۵، ۱۰، ۵۰ گرم زئولیت نانومتخلخل مقدار جاذب ۵/۰، ۱ و ۵ گرم انجام شد.

جدول ۲- داده‌های به دست آمده از آنالیز BET
Table 2. Summarized data of BET analysis

V_m	185.04	[$cm^3(STP)/g$]
$a_{s,BET}$	805.4	[m^2/g]
C	84284	
Total pore volume ($p/p_0=0.990$)	0.4222	[cm^3/g]
Mean pore diameter	2.097	[nm]

۲-۳- حذف یون کلسیم

بررسی مقدار کاهش سختی با دز جاذب برای هر دو جاذب زئولیت طبیعی اسیدشویی شده و نانوزئولیت سنتز شده در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، کارایی نانوزئولیت در کاهش سختی پساب بسیار چشمگیرتر از زئولیت طبیعی است. می‌توان این‌طور بیان کرد که با به وجود آمدن حفرات مزو در ساختار زئولیت، محل‌های فعال جذب نیز افزایش می‌یابد.

کاهش سختی برای هر دو جاذب در ۵۰ دقیقه اول با شیب تندی انجام می‌شود و تقریباً در ۱۲۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. این شیب تند در دقایق اول و کاهش شیب با گذشت زمان را می‌توان به کاهش انرژی جذب با اشباع شدن سطح جذب نسبت داد. در سطوح پایین جذب مولکول‌ها ابتدا در فضای خالی جذب شده و تمایل دارند به گونه‌ای قرار بگیرند که کمترین سطح انرژی را داشته باشند اما با افزایش جذب، فاصله بین مولکول‌های جذب شده کاهش می‌یابد و انرژی آشفستگی و به تبع آن کل انرژی پتانسیل مولکول‌های جذب شده افزایش می‌یابد.

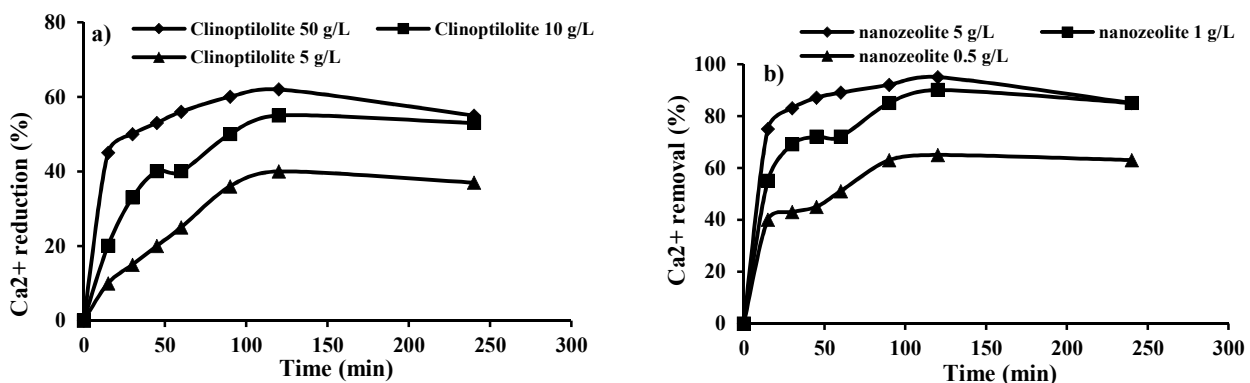


Fig. 5. Ca^{2+} reduction percentage with time for different amount of acid treated a) clinoptilolite ZR and b) nanozeolite in R, pH=7 and 1 L wastewater

شکل ۵- درصد حذف کلسیم در زمان‌های تماس و مقدار مختلف از (a) زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR اسیدشویی شده و (b) نانوزئولیت سنتز شده در دمای محیط و pH=7 و ۱ لیتر پساب

۳-۳- بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

سه مدل سینتیک جذب شبه مرتبه یک، شبه مرتبه دو و نفوذ بین ذره‌ای برای مطالعات سینتیکی استفاده شد (Tan et al., 2009). در شکل ۷، منحنی‌های سینتیکی ۳ مدل شبه مرتبه یک، شبه مرتبه دو و نفوذ بین مولکولی برای هر دو زئولیت طبیعی از نوع کلینوپتیلولایت ZR و مقدار جاذب ۰/۱ گرم از نانوزئولیت و زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR اسیدشویی شده با غلظت اولیه کلسیم برابر با ۱۱۱ میلی‌گرم در لیتر و حجم ۵۰ میلی‌لیتر از پساب، محاسبه شده است.

بهترین مدل سینتیکی منطبق با داده‌های تجربی بر اساس ضریب تصحیح رگرسیون و مقدار ثابت‌های به دست آمده انتخاب شد. مقدار ضریب تصحیح برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دو برای هر ۲ جاذب بیشترین مقدار بوده است. پارامترهای به دست آمده از تطابق داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی در جدول ۳ خلاصه شده است. در این پژوهش، مدل نفوذ

بین ذره‌ای تطابق بهتری با داده‌های تجربی نشان نداد که بیان کننده این موضوع است که نفوذ بین ذره‌ای، مرحله تعیین کننده سرعت نیست و برقراری برهم‌کنش بین یون‌های جاذب شونده و جاذب، مرحله تعیین کننده سرعت است.

دو مدل معروف ایزوترم جذب، لانگمیر و فروندلیچ برای هر دو جاذب استفاده شد (شکل ۸). ایزوترم‌های جاذب نشان دهنده مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب شونده هستند. بر اساس ضریب تصحیح رگرسیون به دست آمده می‌توان گفت ایزوترم لانگمیر برای تفسیر جذب بر پایه برهم‌کنش‌های شیمیایی با ضریب تصحیح رگرسیون ۰/۹۹۲ و ۰/۹۹۹ به ترتیب برای نانوزئولیت سنتزی و زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR اسیدشویی شده مناسب است. با استفاده از عرض از مبدأ خط به دست آمده، حداکثر ظرفیت جذب تک لایه‌ای برای نانوزئولیت سنتزی برابر با ۴۵۴/۵۴ میلی‌گرم بر گرم و برای زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR اسیدشویی شده ۷۸/۷ میلی‌گرم بر گرم

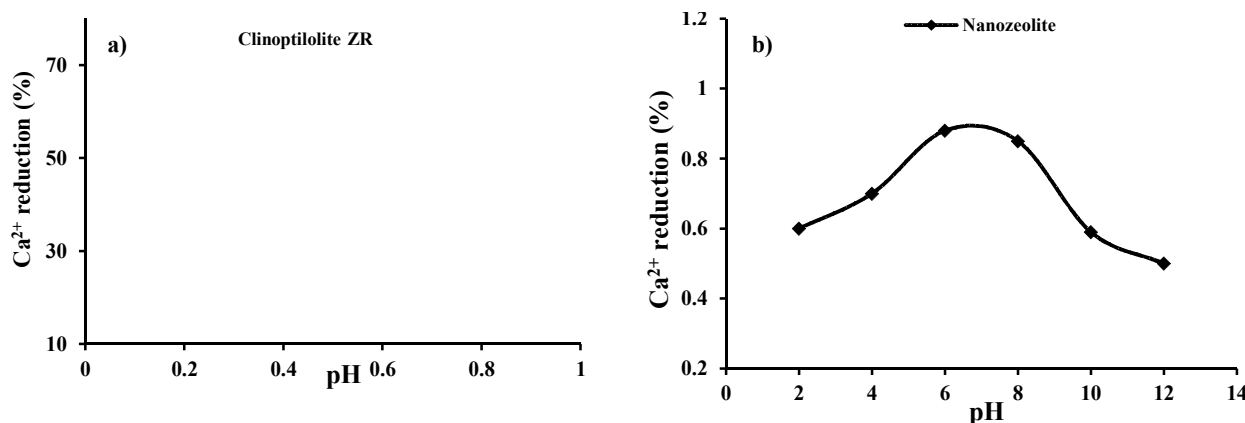


Fig. 6. Ca^{2+} reduction at different pH by a) clinoptilolite ZR (30 g) and b) nanozeolite (3 g) in 1 L wastewater
شکل ۶- درصد حذف کلسیم از pH های مختلف از: a) زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR (۳ گرم) و b) نانوزئولیت سنتز شده (۰/۳ گرم) در دمای محیط و ۱ لیتر پساب

جدول ۳- مقادیر به دست آمده از ۳ مدل سینتیکی شبه مرتبه ۱، ۲ و نفوذ درون مولکولی برای زئولیت طبیعی اسیدشویی شده و نانوزئولیت Y

Table 3. Summarized data obtained from three kinetic models of first-pseudo, second -pseudo and intramolecular diffusion for synthesized nanozeolite and acid treated clinoptilolite ZR

Amount (g)	First-Pseudo model			Second-Pseudo model			Intramolecular diffusion model		
	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	q_e (mg/g)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	C	K_{id}	R ²
0.1 (Natural zeolite)	24.54	46×10^{-3}	0.95	93.45	0.381	0.986	2.34	2.54	0.959
0.1 (Nanozeolite)	263.02	4.9×10^{-3}	0.88	384.61	0.0338	0.993	200.5	22.77	0.945

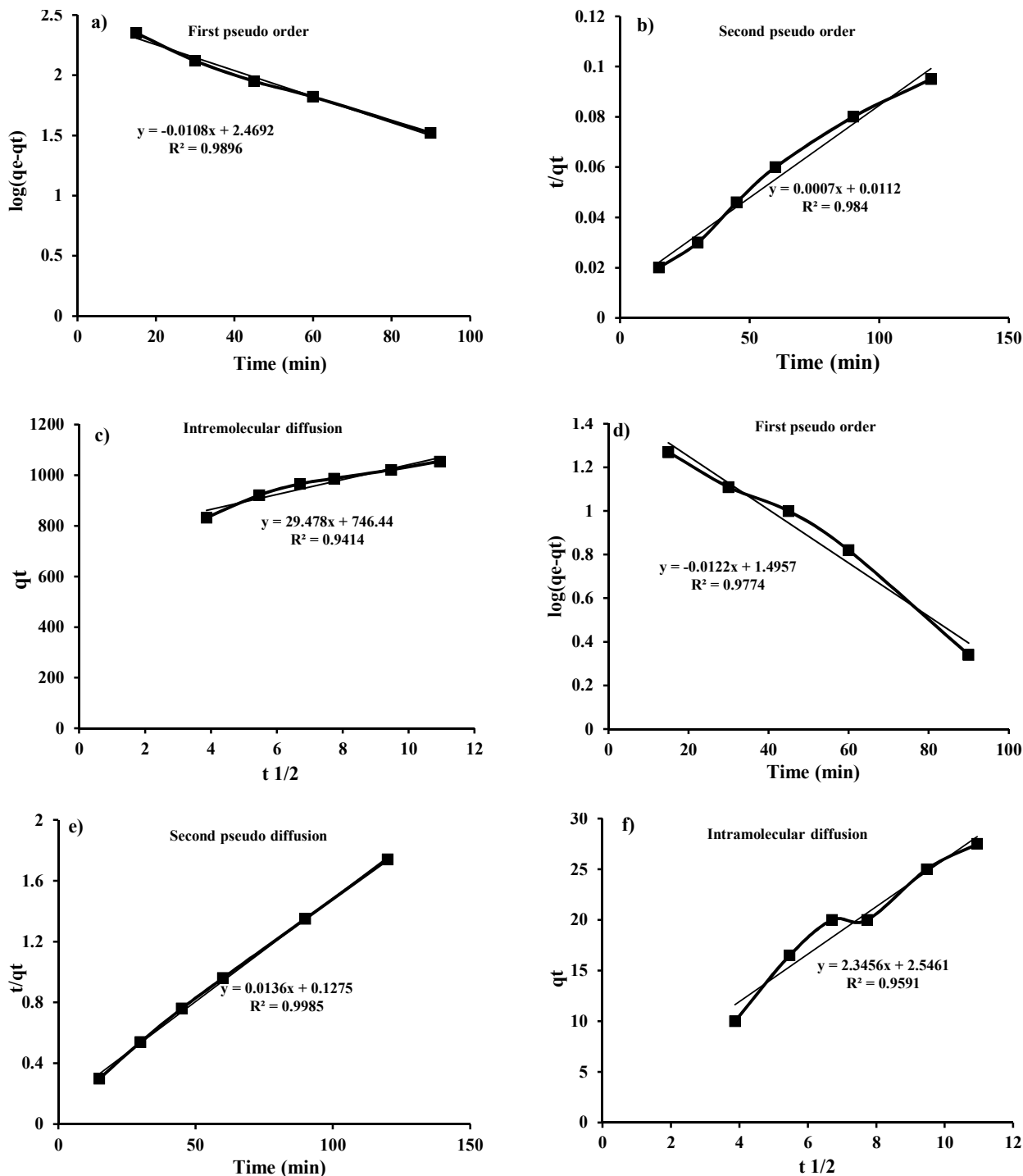


Fig. 7. Kinetics models of Ca^{2+} adsorption by (a, d) clinoptilolite ZR, (b, e) nanozeolite First-Pseudo order, Second-Pseudo order and (c, f) Intramolecular diffusion.

شکل ۷- نمودار سینتیک جذب یون کلسیم توسط (d,a) نانوزئولیت Y سنتز شده شبه مرتبه و زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR، (e,b) شبه مرتبه ۲ و (f,c) نفوذ بین مولکولی

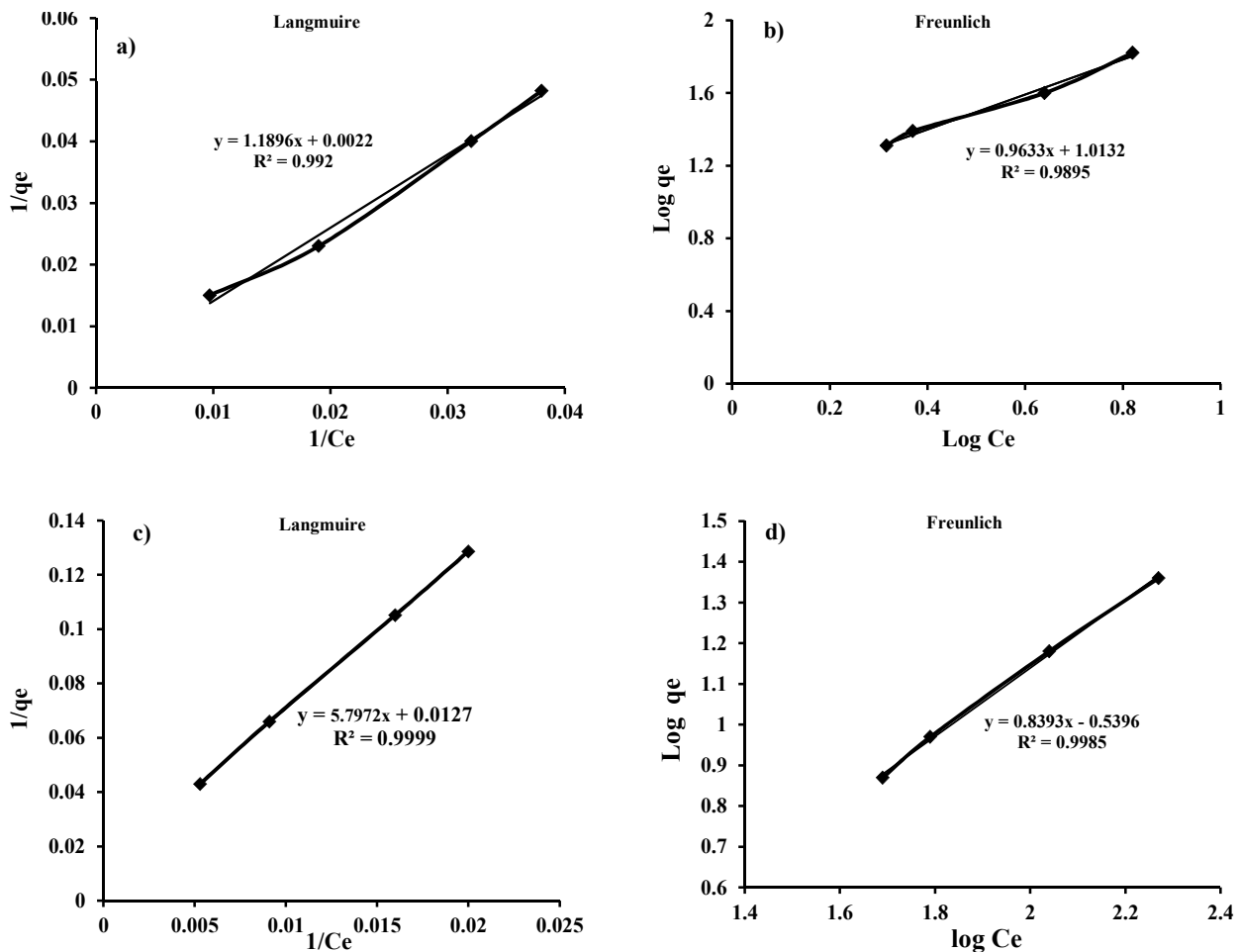


Fig. 8. Linear regression line for two parameters isotherm models of Langmuir and Freundlich for synthesized nanozeolite(a, b) and acid treated clinoptilolite ZR (c, d)

شکل ۸- نمودار ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ نانوزئولیت سنتزی (a, b) و زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت (c, d)

جدول ۴- مقدار به دست آمده از ۲ مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ

برای زئولیت طبیعی اسیدشویی شده و نانوزئولیت Y

Table 4. Summarized data obtained from two adsorption isomers of Langmuir and Freundlich for synthesized nanozeolite and acid treated clinoptilolite ZR

Type of adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	k_L	R^2	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	1/n	R^2
Synthesized Nanozeolite	454.54	0.00018	0.992	10.3	0.96	0.989
Acid treated	78.7	0.0021	0.999	0.288	0.83	0.998

غلظت سود از ۰/۵ مولار افزایش یابد، علاوه بر کاتیون زدایی، آلومینیوم زدایی و سیلیسیوم زدایی نیز رخ می دهد و سبب برهم

تعیین شد. مقایسه ظرفیت جذب تک لایه به دست آمده برای هر دو جاذب، کارایی بهتر نانوزئولیت نسبت به زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR اسیدشویی شده را تأیید می کند. علت کارایی بهتر نانوزئولیت را اندازه ذرات کمتر و مساحت سطح بیشتر و همچنین نسبت Si/Al کمتر نانوزئولیت سنتزی نسبت به زئولیت طبیعی است (Charkhi et al., 2012). پارامترهای به دست آمده از تطابق داده های تجربی با مدل های ایزوترم برای هر دو جاذب در جدول ۴ خلاصه شده است.

۳-۴- احیای مجدد زئولیت طبیعی و سنتزی

بر اساس گزارش (Ates and Akgül, 2016) برای بازیابی و احیای مجدد زئولیت ها از سود ۰/۱۲۵ مولار استفاده شد. در صورتی که

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش زئولیت نانوحفره به روش سل-ژل با موفقیت سنتز شد و کارایی آن در حذف یون کلسیم و سختی پساب پالایشگاه نفت شیراز با زئولیت طبیعی مقایسه شد. نانوزئولیت سنتز شده با آنالیز XRD, FTIR, SEM و BET بررسی شد. طیف‌سنجی پراش اشعه X, بلورهای نانوزئولیت Y را تأیید کرد. آنالیز SEM, ساختار نانوزئولیت‌های سنتز شده را نشان داد و طبق داده‌های به‌دست آمده از آزمایش BET, نمونه سنتز شده به‌صورت مزوحفره به همراه میکروحفره است؛ ولی فضای بین کریستال‌ها، منافذی در ابعاد ماکرو نیز ایجاد کرده است. مطالعه سینتکی جذب برای بررسی مکانیسم جذب انجام شد و نشان داد مرحله برقراری برهم‌کنش بین سطح جاذب و جذب شونده، مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش است و مساحت سطح نقش تعیین‌کننده‌ای دارد، بنابراین زئولیت نانوحفره سنتز شده نسبت به زئولیت طبیعی کارایی چشمگیری را در کاهش سختی پساب پالایشگاه نفت شیراز داشت.

۵- قدردانی

نویسندگان از پالایشگاه نفت شیراز که همکاری لازم در راستای پیشبرد این پژوهش را داشته‌اند، قدردانی می‌کنند.

زدن ترکیب درصد ساختار زئولیت می‌شود. ۵ گرم از زئولیت سنتزی و طبیعی، مجدداً در داخل ۱ لیتر محلول پساب به مدت ۱۲۰ دقیقه هم زده شد و مقدار کلسیم پساب با روش جذب اتمی اندازه‌گیری شد. با توجه به نمودار ستونی آورده شده در شکل ۹، حدود ۸۸ درصد از زئولیت طبیعی و ۹۶ درصد نانوزئولیت سنتزی احیای ظرفیت جذب داشتند.

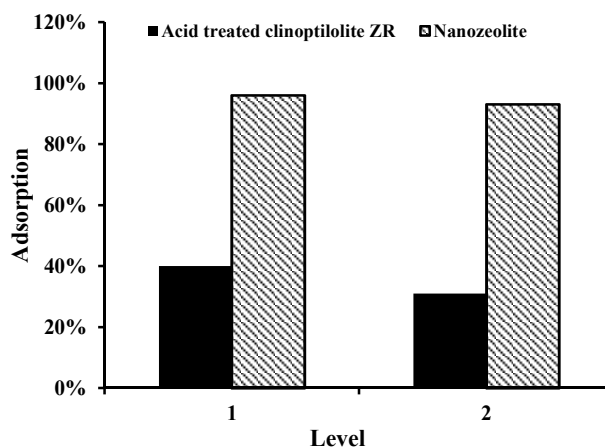


Fig. 9. Adsorption percentage for first and second adsorption of 5 g acid treated clinoptilolite ZR and nanozeolite

شکل ۹- درصد جذب در مرحله اول و دوم جذب برای ۵ گرم از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت ZR اسیدی شده و نانوزئولیت سنتزی

References

- Abdullahi, T., Harun, Z. & Othman, M. H. D. 2017. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology*, 28, 1827-1840.
- Ada, K., Ergene, A., Tan, S. & Yalçın, E. 2009. Adsorption of remazol brilliant blue R using ZnO fine powder: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 637-644.
- Ahmedzeki, N. S., Yilmaz, S. & Al-Tabbakh, B. A. 2016. Synthesis and characterization of nanocrystalline zeolite Y. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 12, 79-89.
- Asatekin, A. & Mayes, A. M. 2009. Oil industry wastewater treatment with fouling resistant membranes containing amphiphilic comb copolymers. *Environmental Science and Technology*, 43, 4487-4492.
- Ates, A. & Akgül, G. 2016. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. *Powder Technology*, 287, 285-291.
- Charkhi, A., Kazemini, M., Ahmadi, S. J. & Kazemian, H. 2012. Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. *Powder Technology*, 231, 1-6.
- Choudhary, A., Kumari, S. & Ray, S. 2017. Tuning of catalytic property controlled by the molecular dimension of palladium-schiff base complexes encapsulated in zeolite Y. *ACS Omega*, 2, 6636-6645.

- Chung, H.-K., Kim, W.-H., Park, J., Cho, J., Jeong, T.-Y. & Park, P.-K. 2015. Application of langmuir and freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 241-246.
- Dehghan, R. & Anbia, M. 2018. Rapid transformation of amorphous nanoparticles into crystalline Y nanozeolites using poly (vinyl alcohol) layers covered onto the amorphous nanoparticles. *Crystal Growth and Design*, 18, 7296-7304.
- Faisal, M., Mulana, F., Gani, A. & Daimon, H. 2015. Physical and chemical properties of wastewater discharged from tofu industries in Banda Aceh city, Indonesia. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6, 1053-1058.
- Frising, T. & Leflaive, P. 2008. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 27-63.
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A. & Agarwal, S. 2012. Chemical treatment technologies for wastewater recycling- an overview. *RSC Advances*, 2, 6380-6388.
- Higgins, J., Lapierre, R. B., Schlenker, J., Rohrman, A., Wood, J., Kerr, G., et al. 1988. The framework topology of zeolite beta. *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints;(USA)*, 33.
- Jaroniec, M. & Sayari, A. 2002. *Nanoporous Materials III*, Elsevier Pub. Amesterdam. The Netherlands.
- Keller, A. A., Wang, H., Zhou, D., Lenihan, H. S., Cherr, G., Cardinale, B. J., et al. 2010. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices. *Environmental Science and Technology*, 44, 1962-1967.
- Khavarpour, M. 2018. Adsorption of malachite green from aqueous solution by nanozeolite clinoptilolite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Engineering*, 31, 1-11.
- Kithome, M., Paul, J., Lavkulich, L. & Bomke, A. 1998. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite. *Soil Science Society of America Journal*, 62, 622-629.
- Mansouri, N., Rikhtegar, N., Panahi, H. A., Atabi, F. & Shahraki, B. K. 2013. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite-clinoptilolite-as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 39.
- Mccabe, W. L., Smith, J. C. & Harriott, P. 1993. *Unit operations of chemical engineering*, McGraw-Hill, New York.
- Meyers, R. A. 2004. *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill, New York.
- Rachman, R. A., Martia, U. T. I., Aulia, W., Iqbal, R. M., Widiastuti, N. & Kurniawan, F. 2018. Combination of microbial fuel cell and zeolite Na-Y adsorption for chromium removal. *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, 020073.
- Rahman, M., Awang, M. & Yusof, A. 2012. Preparation, characterization and application of zeolite-Y (Na-Y) for water filtration. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6, 50-54.
- Ramishvili, T., Tsitsishvili, V., Chedia, R., Sanaia, E., Gabunia, V. & Kokiashvili, N. 2017. Preparation of ultradispersed crystallites of modified natural clinoptilolite with the use of ultrasound and its application as a catalyst in the synthesis of methyl salicylate. *American Journal of Nano Research and Applications*, 5, 26-32.
- Ranade, V. V. & Bhandari, V. M. 2014. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Butterworth-Heinemann.
- Rios Reyes, C., Appasamy, D. & Roberts, C. 2011. An integrated remediation system using synthetic and natural zeolites for treatment of wastewater and contaminated sediments. *Dyna*, 78, 125-134.

- Sánchez-Hernández, R., Padilla, I., López-Andrés, S. & López-Delgado, A. 2018. Al-waste-based zeolite adsorbent used for the removal of ammonium from aqueous solutions. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018, doi. org/10.1155/2018/1256197.
- Tan, I., Ahmad, A. & Hameed, B. 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 473-482.
- Viswanadham, N., Kamble, R., Singh, M., Kumar, M. & Dhar, G. M. 2009. Catalytic properties of nano-sized ZSM-5 aggregates. *Catalysis Today*, 14, (1), 182-186.
- Wang, R., Sang, S., Zhu, D., Liu, S. & Yu, K. 2018. Pore characteristics and controlling factors of the Lower cambrian hetang formation shale in northeast Jiangxi, China. *Energy Exploration and Exploitation*, 36, 43-65.
- Wang, S. & Peng, Y. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.
- Weber, T. W. & Chakravorti, R. K. 1974. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20, 228-238.

