

حذف فلزات سنگین دو ظرفیتی (کادمیم، کبالت، روی و سرب) و آمونیوم از پساب ها

با استفاده از زئولیت طبیعی استان آذربایجان غربی

امیر خسروی^{۱،۲*}، مجید اسم حسینی^۲، سمیه خضری^۲، مسعود حبیبی مهر^۲

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، باشگاه پژوهشگران جوان، تهران، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۰/۴/۲۷

تاریخ دریافت: ۹۰/۱/۱۶

چکیده:

فلزات سنگین از مضرترین آلاینده های موجود در پساب های صنعتی و خانگی می باشند که اثرات زیان آوری در منابع آبی دارند. از طرف دیگر ترکیبات دارای نیتروژن با وجود اینکه اهمیت حیاتی برای موجودات زنده داشته اما زمانی هم که مقدار آنها بیش از حد معمول شود، اثرات مخرب و زیانباری را از خود به جای می گذارند تا آنجایی که از ترکیبات نیتروژن دار به عنوان یکی از مهمترین آلوده کننده های آب یاد می شود، لذا کنترل آنها بسیار حائز اهمیت می باشد. هدف از این مطالعه بررسی حذف فلزات سنگین و یون آمونیوم از پساب ها به روش تبادل یون و با استفاده از زئولیت طبیعی استان آذربایجان غربی می باشد. نتایج بسیار عالی در حذف آلاینده ها با استفاده از این جاذب بدست آمد. از هر دو فرایند پیوسته و ناپیوسته در این مطالعه استفاده شد و در بررسی حذف یون آمونیوم به روش ناپیوسته اثر پارامترهای مربوطه از قبیل غلظت های اولیه آمونیوم، زمان نگه داری، اندازه ذرات جاذب، pH ، مقدار ماده جاذب و آنالیز شیمیایی و حرارتی به طور کامل مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. زئولیت ها با توانایی بالای خود در تبادل کاتیون ها به عنوان یک غربال مولکولی مناسب در تصفیه پساب ها مورد استفاده قرار می گیرند. ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت طبیعی آذربایجان غربی محاسبه شد و $1/79 \text{ meq.g}^{-1}$ بدست آمد. نتایج حاصل از مطالعات فوق نشان میدهد که زئولیت منطقه آذربایجان غربی با راندمان بالای ۹۸٪ در حذف املاح معدنی میتواند به عنوان جاذبی مورد اطمینان و ارزان در تصفیه پساب های خانگی و صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

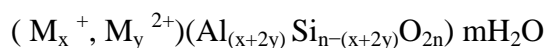
واژگان کلیدی: حذف املاح معدنی، زئولیت طبیعی آذربایجان غربی، کلینوپتولولایت، تبادل یون، روش ناپیوسته.

مقدمه:

فلزات سنگین از طریق نفوذ پساب صنعتی در آب آشامیدنی به انسان منتقل می شوند فلزات سنگین با توجه به توسعه شهرنشینی و صنایع که منجر به افزایش میزان فاضلاب و پساب تولید گردیده است، مرگ و میرهای آبریزان در اثر تخلیه پساب های محتوی فلزات سنگین در دنیا و ایران بی سابقه نیست. سبزیجات اطراف تهران نیز که با فاضلاب آبیاری می شود از این آلودگی ها بی بهره نمی باشد. فلزات سنگین شامل سرب، جیوه، روی، نیکل، کرم، کادمیوم و غیره می باشد. وجود فلزات سنگین در غلظت بیش از استاندارد در آب شرب باعث عوارض مختلف نظیر مسمومیت، حساسیت شدید، ضایعات کروموزومی، انواع سرطان می گردد.^{۱،۲} ترکیبات نیتروژن دار از اساسی ترین ترکیبات مورد نیاز برای موجودات زنده بوده اما مقدار بیش از حد آن آلودگی های خطرناکی را به همراه خواهد داشت بنابراین کنترل آن اهمیت حیاتی برای حفظ سلامت عمومی دارد. آمونیاک و یون آمونیوم عمده ترین نوع از ترکیبات نیتروژن دار در پساب ها و آبهای زیرزمینی می باشند.^{۳،۷} حضور آمونیوم علاوه بر کاهش غلظت اکسیژن محلول در آب، پوشیده شدن سطح منابع آبی، تغییر طعم، مزه و رنگ آب و مسمومیت شدید بعضی از انواع آبریزان را حتی در غلظت های کم موجب میشود. در بین فرایندهای حذف یون آمونیوم از محلول های آبی روش تبادل یون نسبت به سایر روش ها مناسب تر است.^{۸،۹} در این روش هم از رزین های آلی و هم از رزین های معدنی می توان استفاده کرد. استفاده از رزین های آلی به دلیل هزینه ی بالای آن مقرون به صرفه نبوده در عوض رزین های معدنی به دلیل ارزان و فراوان بودن بسیار مثرتر می باشد. زئولیت ها فراوان ترین رزین های معدنی هستند که بیش از ۴۰ نوع طبیعی و ۱۵۰ نوع مصنوعی آن وجود داشته. زئولیت آلومینو سیلیکاتهایی هستند که ساختار اسکلت سه بعدی آنها از چهار وجهی هایی تشکیل شده است که مرکز آن با اتمهای سیلیسیم یا آلومینیوم اشغال شده و اتم اکسیژن در چهار رأس آن قرار گرفته اند.

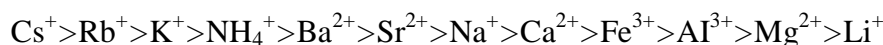
انتخاب پذیری بالا برای یک یون بخصوص، امتیاز ویژه زئولیت ها می باشد که می توان از این خصوصیت برای جدا کردن یونهای مضر از پسابهای شهری، صنعتی و کشاورزی استفاده نمود.^{۱۰}

فرمول کلی زئولیت ها به این فرم می باشد:



در رابطه ی فوق M^+ و M^{2+} به ترتیب یون های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی مثل، Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} ، Mg^{2+} می باشند.

ترتیب گزینش پذیری کاتیون ها برای زئولیت ها بر این اساس می باشد.^{۱۱}



همانطور که مشاهده می شود زئوایت ها تمایل بالایی به جذب آمونیوم دارند.

موضوعاتی که در این مطالعه مورد بررسی قرار می گیرند عبارتند از:

(۱) بررسی پتانسیل های زئولیت های طبیعی آذربایجان غربی در پاکسازی و تصفیه ی پساب ها.

(۲) بهینه کردن پارامترها در روش پیوسته و ناپیوسته به منظور طراحی یک سیستم تصفیه با راندمان بالا.

بخش تجربی:

توصیف کلینوپتولولایت

در بین ژئولیت های طبیعی سه نوع از آن ها هستند که از نظر اهمیت از بقیه برتر بوده که عبارتند از: کلینوپتولولایت موردنیت و چابازیت. کلینوپتولولایت با دارا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، مقاومت مکانیکی بسیار خوب، سطح جذب وسیع و جذب انتخابی بالا از موثرترین گونه ها برای حذف آلاینده های سمی از آبها و پساب ها می باشد.^{۱۳} کلینوپتولولایت بکار رفته به عنوان جاذب در این تحقیق از شهرستان شاهین دژ در جنوب استان آذربایجان غربی بدست آمد.

ترکیب شیمیایی نمونه کلینوپتولولایت با استفاده از X-ray diffraction (XRD) شناسایی شد که نتایج حاصل از این آنالیز در جدول شماره ۱ آمده است.

جدول ۱: ساختار شیمیایی و مینرالوژی ژئولیت طبیعی استان آذربایجان غربی

parameter	Value (%)
SiO ₂	67.5
Al ₂ O ₃	12.5
Na ₂ O	3.1
K ₂ O	4.4
CaO	1.6
Fe ₂ O ₃	0.2-0.9
L.O.I	10-13

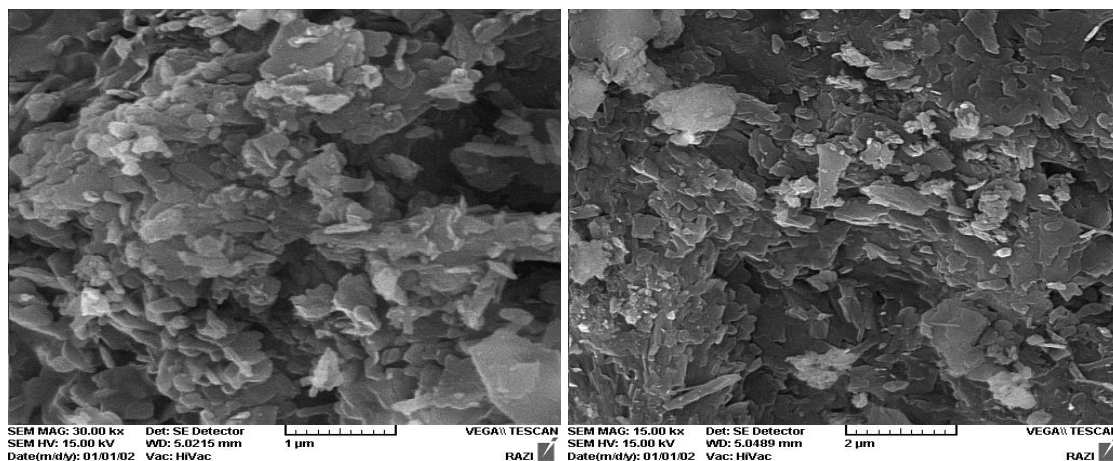
XRD analysis

Major mineral : Clinoptololite – Quartz - Cristobalite

Minor mineral: Calesite – Montmonlonite

نمونه از عکس هایی که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و در بزرگنمایی های مختلف از ژئولیت طبیعی استان

آذربایجان غربی گرفته شده، آورده شده است را شکل شماره ۱ مشاهده می شود:

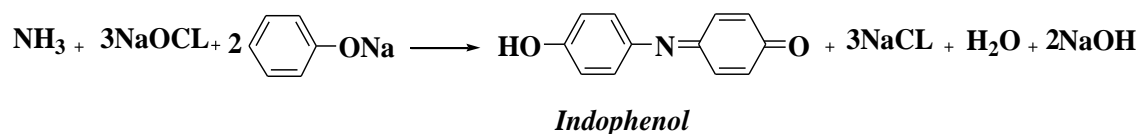


شکل ۱: تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی (SEM) زئولیت طبیعی استان آذربایجان غربی

نمونه های های جمع آوری شده از معدن ابتدا به وسیله سنگ شکن های فکی و آسیایی به قطعات ریز تبدیل می شوند سپس با استفاده از الک های مخصوص نمونه های خود را در سه اندازه ی ۰/۵، ۱ و ۲ میلی متر دسته بندی می کنیم. به منظور آماده سازی نمونه ها برای انجام آزمایش و از بین بردن ذرات ریز و نمک ها ابتدا آن ها را با آب مقطر می شوریم این فرایند را ۳ بار انجام می دهیم سپس نمونه ها را داخل oven و در حرارت بالای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار می دهیم. تا رطوبت از بین حفرات درونی آن خارج شده و فضا برای ورود کاتیون ها از درون پساب ها به درون کانی مهیا شود. به منظور تبدیل کلینوپتولولایت به بهترین و موثرترین فرم خود برای حذف املاح، یعنی فرم سدیمی (Na) نمونه ها را با محلول 0.1mol/L کلرید سدیم مخلوط کرده و به مدت ۱۲ ساعت و در دمای اطاق روی همزن مکانیکی قرار میدهم و در انتها با شستن و خشک کردن نمونه در دمای بالای ۱۰۰ درجه سانتیگراد نمونه خود را به طور کامل احیا کرده ایم.

روش اندازه گیری یون آمونیوم و فلزات سنگین در محلولهای آبی

روش های متعددی برای اندازه گیری یون آمونیوم در محلولهای آبی وجود داشته که چندروش بوسیله انجمن حفظ بهداشت عمومی آمریکا (APHA) مورد تأیید قرار گرفته است که عبارتند از: ۱-روش نسلر ۲-روش فنات ۳-الکتروود یون گزین ۴ روش نسلر پرکاربردترین روش برای اندازه گیری غلظت یون آمونیوم موجود در محلول می باشد اما به دلیل حضور جیوه و اثرات زیان بار آن از روش فنات به عنوان روش جایگزین استفاده می شود.^{۱۴} اساس روش فنات بر پایه رنگ سنجی استوار است و بر طبق واکنش زیر پیش میرود.^{۱۵}



در این تحقیق فلزات کبالت، کادمیم، منگنز و سرب مورد مطالعه قرار گرفتند. که هر یک با استفاده از نمک های نیتراتشان و در محدوده ی غلظت ۱ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) تهیه شد و اندازه گیری غلظتشان هم با استفاده از جذب اتمی صورت گرفت.

روش ناپیوسته برای اندازه گیری فلزات سنگین

در این مطالعه بررسی فرایند تبادل یون برای فلزات سنگین به کمک روش ناپیوسته (Batch) انجام گرفت. بدین ترتیب که در هر مرحله از این فرایند مقدار ۱۰ گرم از کلینوپتولولایت به فرم سدیمی و در ابعاد ۰/۵ تا ۱ میلی متر را به ۱۰۰ میلی لیتر محلول سنتزی حاوی غلظت هایی معلوم از فلزات سنگین اضافه کرده و درون ارلن های ۵۰۰ میلی لیتری ریخته و در دمای اطاق روی همزن مکانیکی قرار می دهیم. زمان تکان دادن محلول روی همزن مکانیکی را ۱۰ ساعت انتخاب می کنیم بعد از گذشت این زمان دو فاز را با اعمال سانتریفیوژ از یکدیگر جدا کرده و در انتها با استفاده از دستگاه جذب اتمی (که هر یون در طول موج خاصی جذب داشته) غلظت های موجود در پساب نهایی را محاسبه کرده و با قرار دادن در رابطه زیر به راندمان حذف می رسیم

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

که در رابطه ی فوق C_0 و C_e به ترتیب غلظت های اولیه و تعادلی (میلی گرم بر لیتر) گونه های موجود در محلول هستند.

روش ناپیوسته برای اندازه گیری یون آمونیوم

در فرایند ناپیوسته تبادل گر یا رزین با محلولی سنتزی از آلاینده های مورد نظر در تماس بوده و درون ظرفی روی همزن مکانیکی قرار می گیرد. در این روش فرایند تبادل یون در یک سیستم بسته صورت گرفته و تا رسیدن به تعادل پیش می رود. بعد از رسیدن به تعادل دو فاز با اعمال سانتریفیوژ از یکدیگر جدا شده و غلظت یون مورد نظر در پساب نهایی مورد آنالیز قرار می گیرد.^{۱۶} در فرایند ناپیوسته برای اندازه گیری یون آمونیوم اثر پارامترهایی از قبیل غلظت اولیه آمونیوم (۱-۵۰ میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس (۲-۹۰ دقیقه)، pH (۴-۹) و مقدار جاذب (۱-۱۰ گرم کلینوپتولولایت به ازای هر ۱۰۰ میلی لیتر) روی بازده حذف مورد بررسی قرار گرفت.

شستن نمونه ها با اسید

به منظور افزایش راندمان حذف کاتیون ها از پساب بعد از شستن نمونه ها با آب مقطر و خشک کردن و خارج کردن مولکول های آب موجود در ساختار کلینوپتولولایت، نمونه های خود را درون اسید رقیق (0.005M HNO₃) ریخته و به

حذف فلزات سنگین دو ظرفیتی (کادمیم، کبالت، روی و سرب) و آمونیوم ...

مدت ۴ ساعت روی shaker قرار میدهم. در نتیجه اسید شویی نمونه زئولیت به فرم H^+ یا زئولیت فعال تبدیل می شود در ضمن با شستشوی رزین با اسید می توان ظرفیت جذب کاتیون ها را تا حد قابل ملاحظه ای افزایش داد.^{۱۷}

فرایند احیا نمونه

بهترین و موثرترین نوع کلینوپتولولایت برای حذف املاح معدنی، فرم سدیمی آن می باشد^{۱۸} لذا مقداری از نمونه شسته و خشک شده را با 0.1M NaCl درون ارلن قرار داده و به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مکانیکی قرار می دهیم پس از این مدت به منظور از بین بردن باقیمانده کلرید سدیم روی سطح رزین آن را با آب مقطر شده و در حرارت ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک می کنیم.

ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

مهمترین ویژگی کلینوپتولولایت، ظرفیت تبادل کاتیونی آن می باشد. ظرفیت تبادل کاتیون مقدار کاتیونهایی را نشان می دهد که بوسیله رزین می توانند جذب و در خود جای داده شوند^{۱۹}. رای تعیین این فاکتور بدین صورت عمل می شود که ابتدا ۱۰ گرم از نمونه تبدیل شده به فرم سدیمی را به درون ستون تزریق کرده و در ادامه ۱۰۰ میلی لیتر کلرید پتاسیم با غلظت ۰/۱ مولار را به آن می افزاییم. تزریق محلول به درون ستون با سرعت جریان ۰/۵ میلی لیتر بر دقیقه صورت می گیرد. از آنجایی که گزینش پذیری K^+ به مراتب بیش از Na^+ می باشد لذا این دو یون جای خود را با یکدیگر تعویض می کنند و پس از خارج شدن تمام محلول از ستون با اندازه گیری غلظت Na^+ موجود در محلول کلرید سدیم با فتومتر شعله ای، به ظرفیت تبادل کاتیونی کانی می رسیم. ظرفیت تبادل کاتیونی به طبیعت کاتیون (اندازه و حجم آن)، دما، غلظت کاتیون موجود در محلول و خصوصیات ساختاری زئولیت ها بستگی دارد.

آنالیز شیمیایی و حرارتی

آزمایشات شیمیایی زئولیت ها برای تشخیص خواص کاربردی و همچنین برای مطالعات علمی و پایه ای زئولیت ها مهم می باشد. تعیین عناصر موجود در ساختمان زئولیت ها برای مصارف حساس مانند خوراکی و داروئی از یک طرف و برای تعیین میزان کارائی زئولیت ها پس از کاربرد این مواد در صنایع نظیر تصفیه و محیط زیست از طرف دیگر بکار برده می شود. در این آزمایشات می توان مقدار آب از دست داده زئولیت در دماهای مختلف و همچنین درصد آب شیمیایی از دست داده نمونه در دماهای مختلف به حداکثر آب از دست داده را بدست آورد. نتایج حاصل نشان می دهد که این مقادیر ارتباط مستقیمی با خاصیت غربال مولکولی و آگیری مجدد زئولیت ها داراست.

اساس کار در روش آنالیز حرارتی به این صورت است که نمونه پس از آماده سازی های لازم در کوره قرار گرفته و تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با افزایش ۳۰ درجه در هر هر دقیقه حرارت داده می شود. وقتی نمونه تحت چنین روندی حرارت ببیند، طی سه مرحله با کاهش وزن روبرو می شود. مرحله اول از دست دادن آب فیزیکی در دمایی تا حدود ۱۱۰ درجه سانتیگراد مرحله دوم از دست دادن آب شیمیایی یا ساختمانی در دمایی تا حدود ۶۰۰ درجه سانتیگراد مرحله سوم از دست دادن دی اکسید کربن در حرارتی حدود ۹۰۰ درجه سانتیگراد آزمایشات انجام شده تلفیقی از مطالب فوق با روش تعیین آب ساختمانی مواد در آزمایشگاه است. روند آزمایشات به این ترتیب است که ۱ گرم از نمونه (کلینوپتولولایت به فرم سدیمی) را به مدت یک ساعت، در کوره با دماهای ۷۰۰، ۶۰۰، ۵۰۰، ۴۰۰، ۲۷۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده می شود. بعد از اتمام هر زمان در دمای ثابت کاهش وزن نمونه اندازه گیری می شود چنانچه تغییر محسوسی دیده شود مجددا در همان دما گذاشته می شود. این عمل تا زمانی تکرار خواهد شد که تغییرات قابل چشم پوشی باشند، سپس در دمای بالاتر قرار می گیرند.

بحث و نتایج:

روش ناپیوسته در بررسی حذف فلزات سنگین

نتایج حاصل از بررسی های انجام شده نشان می دهد که پدیده حذف فلزات سنگین ارتباط مستقیم با غلظت های اولیه آنها در محلول، چگالی بار و قطر یون آب پوشیده داشته. هم چنین سعی بر آن شد تا pH محیط اندکی قلیایی باشد. کاتیون های فلزات سنگین در محلول های آبی تشکیل کمپلکس های ۶ آبه را می دهند و با این فرم به درون حفرات درونی ژئولیت نفوذ کرده و جایگزین می شوند از انجائیکه پدیده جذب به چگالی بار بستگی دارد لذا قطریون آب پوشیده شده تعیین کننده ی بازده حذف می باشد. بار کاتیون ها که همگی یکسان بوده (+۲) حال شعاع اتمی تعیین کننده بازده حذف بوده و Pb^{2+} با دارا بودن کمترین شعاع اتمی بالاترین جذب و Mn^{2+} با بیشترین شعاع اتمی حداقل جذب را خواهد داشت.

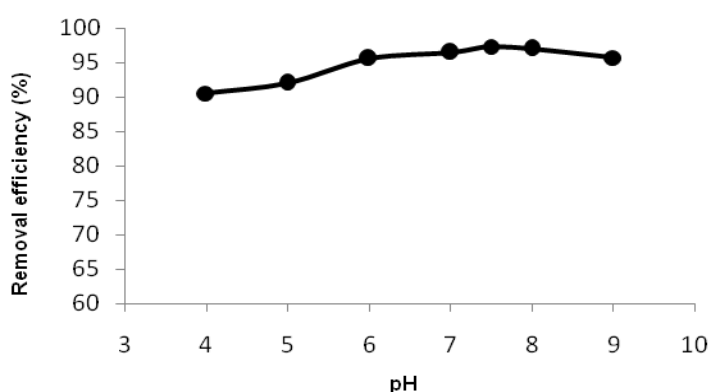
جدول ۲: نتایج حاصل از بررسی های حذف فلزات سنگین

Type of cation	Co	Cd	Mn	Pb
Removal Efficiency (%)	41-52%	43-50%	30-33%	70-76 %

روش ناپیوسته در بررسی حذف یون آمونیوم

اثر pH

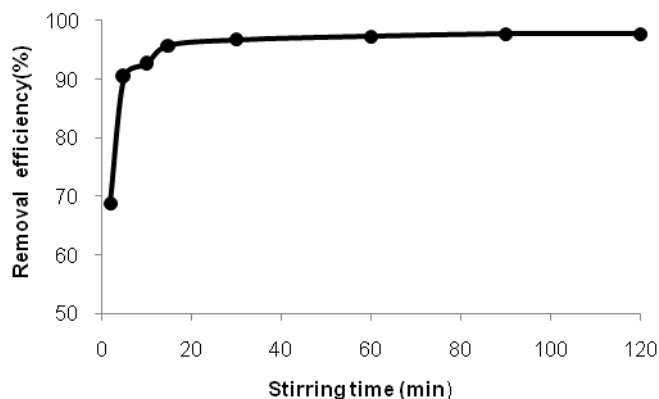
فاکتور pH به دلیل تاثیر روی ویژگی های جاذب ورزین یک فاکتور بسیار مهم در حذف یون آمونیوم می باشد^{۲۰} با پیش رفتن pH از ۴ تا ۷/۵۰ به تدریج بازده حذف افزایش پیدا کرد تا اینکه در این مقدار به ماکزیمم مقدار راندمان حذف می رسیم در ادامه با افزایش pH از ۷/۵۰ تا ۹ به تدرج pH کاهش پیدا کرد که علت این کاهش بازده در pH های بالاتر از ۷/۵۰ را به دو عامل می توان نسبت داد: (۱) انحلال جزئی زئولیت (۲) احتمال تبدیل NH_4^+ به NH_3



نمودار ۱: اثر pH روی بازده حذف یون آمونیوم

اثر زمان تکان دادن

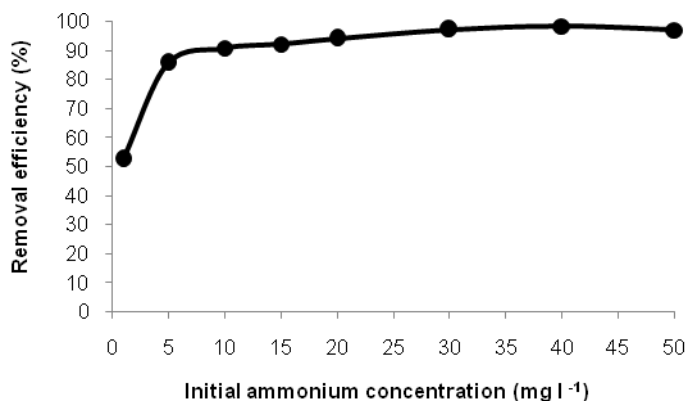
همان گونه که در نمودار ۲ مشاهده می شود ۹۵٪ از حذف یون آمونیوم در عرض ۱۵ دقیقه آغازین صورت می گیرد و بعد از گذشت ۲۵ دقیقه راندمان حذف به ۹۶/۸٪ می رسد و تا رسیدن به زمان تعادل بازده به کندی افزایش می یابد تا نهایتاً بعد از ۱۲۰ دقیقه به ۹۷/۷۲٪ خواهد رسید. علت این تغییرات در سرعت حذف یون آمونیوم می تواند ناشی از آن باشد که در ابتدای واکنش و در مدتی کوتاه مکان های جذب درون و روی سطح زئولیت به وسیله یون های آمونیوم اشغال شده و خیلی سریع تعادل حاصل می شود و برای ورود کاتیونهای دیگر جایی باقی نمی ماند.^{۲۱}



نمودار ۲: اثر زمان تکان دادن در بازده حذف یون آمونیوم

اثر غلظت اولیه یون آمونیوم

نمودار شماره ۳ به خوبی نشان می دهد که بازده حذف یون آمونیوم با افزایش غلظت آن در محلول افزایش پیدا می کند. به گونه ای که تا غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر روند صعودی داشته ولی بعد از این غلظت راندمان اندکی کاهش خواهد یافت. علت بازده بالای حذف یون آمونیوم در غلظت های بالا رami توان به این عامل نسبت داد که در غلظت های بالایی از یون آمونیوم موجود در محلول، نیروی محرکه مناسبی پدید آمده که باعث می شود تا یون های آمونیوم جایگزین کاتیون های موجود در سطوح داخلی ژئولیت در زمان تماس شوند.^{۲۲}



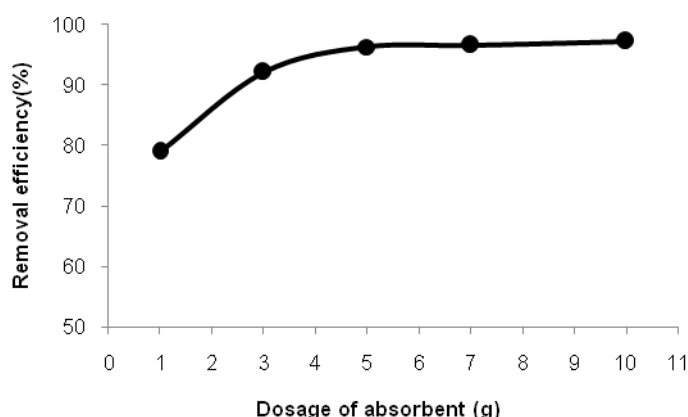
نمودار ۳: اثر غلظت اولیه بر بازده حذف یون آمونیوم

اثر مقدار جاذب و اندازه ی ذرات کلینوپتولولایت

در این مطالعه مقدار ماده جاذب در محدوده ی ۱ تا ۱۰ گرم کلینوپتولولایت به ازای ۱۰۰ میلی لیتر محلول سنتزی اختیار شد. مشاهده شد که با افزایش مقدار جاذب بازده حذف هم افزایش پیدا خواهد کرد اما همانگونه که در شکل شماره ۷ مشاهده می کنیم در مقادیر بالا از جاذب حالتی پایا ایجاد خواهد شد لذا تفاوت چندانی در بازده حذف در مقادیر

حذف فلزات سنگین دو ظرفیتی (کادمیم، کبالت، روی و سرب) و آمونیوم ...

بالتر از ۷ گرم وجود ندارد. همچنین نتایج حاصل از تحقیق نشان میدهد که با کاهش اندازه ذرات کلینوپتولولایت، گنجایش جذب و سطح گونه و به دنبال آن راندمان حذف افزایش خواهد یافت.^{۲۳} با این حال هرچه اندازه ذرات کمتر شود با مشکل تولید و جداسازی دو فاز مواجه خواهیم بود



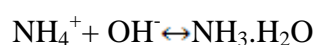
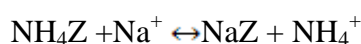
نمودار ۴: اثر مقدار جاذب روی بازده حذف یون آمونیوم

شستن نمونه ها با اسید

همان طور که اشاره شد به منظور تبدیل جاذب به زئولیت فعال شده، زئولیت را با اسید نیتریک رقیق شده می شوریم. علت این امر آن است که در منافذ سنگ های زئولیتی گونه های بی شکلی وجود داشته که از عبور یون ها ممانعت به عمل می آورند که این گونه ها با شستشو با اسید زدوده می شوند. همچنین اسید می تواند به حرکت برخی کاتیون ها نیز کمک کند.

فرایند احیا نمونه

فرایند احیا به کمک محلول کلرید سدیم صورت می گیرد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که محلول احیاکننده نه تنها هیچگونه اثر تخریبی نداشته بلکه ظرفیت تبادل کاتیون کلینوپتولولایت را هم افزایش می دهد. در نتیجه فرایند احیا pH محلول کاهش پیدا کرده که این رویداد را می توان بر پایه معادلات زیر به کاهش یون های هیدروکسید ربط داد که به حذف یون آمونیوم بوسیله کلینوپتولولایت هم کمک می کند



ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

بیان شد که مهمترین ویژگی زئولیت ها ظرفیت تبدالی آنها می باشد که که بوسیله این شاخصه می توان توانایی یک کانی را در جذب و حذف املاح از پساب ها برآورد کرد. که پس از تعیین غلظت Na^+ موجود در پساب خروجی محلول کلریدپتاسیم با فتو متری شعله ای، محاسبه آن به صورت تئوری از طریق رابطه زیر صورت می گیرد.^{۲۴}

$$\text{CEC (meq. g}^{-1}\text{)} = V_{\text{KCl}} \times C / M_Z$$

V_{KCl} : حجم محلول KCl که زئولیت به فرم سدیمی را در آن قرار دادیم (لیتر) M_Z : جرم کلینوپتولولایت موجود در محلول (گرم)

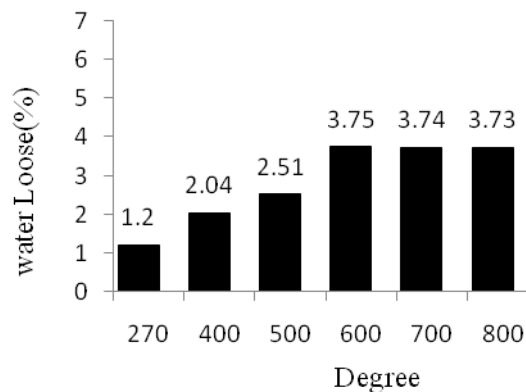
C: غلظت Na^+ موجود در محول KCl که بدلیل گزینش پذیری بیشتر K^+ نسبت به Na^+ به درون محلول رفته (meq.L^{-1})
با توجه به رابطه فوق ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت طبیعی آذربایجان غربی محاسبه شد و $1/79 \text{ meq.gr}^{-1}$ بدست آمد.

آنالیز شیمیایی و حرارتی

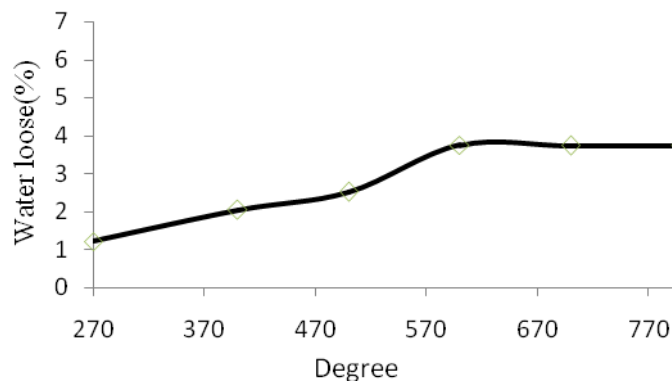
بطور کلی با توجه به نوع کانی معدنی، عامل موثر در ارزیابی بیشتر ترکیب مینرالوژی، نوع کانی ها و درصد آنها می باشد. به عبارت دیگر نوع کانی و خواص فیزیکی است که بهره وری و کاربرد این نوع ماده معدنی را مشخص می نماید. با مقایسه نتایج بدست آمده می توان میزان قابلیت جذب نمونه و میزان کرائی آن را در صنعت بدست آورد. همچنین با توجه به رفتار حرارتی و تاثیر حرارت در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کانی ها، می توان روابطی بین شدت این تاثیرات و محتوی نسبی کانی موجود برقرار کرد که در صورت وجود استاندارد معرف قابلیت کمی سازی فراهم می آید. حدود ۷۰ تا ۸۰ درصد از حداکثر آب موجود در نمونه در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، از آن خارج می شود..

با توجه به اینکه زئولیت ها جز کانی های آبدار هستند لذا، کاهش وزن در اثر حرارت متناسب با آب موجود در شبکه و نهایتا محتوای زئولیت است. یکی از ویژگی های ممتاز و متمایز کننده قابلیت برگشت پذیری آب می باشد. هرچه میزان از دست دادن آب شیمیایی نمونه بیشتر باشد به مراتب کاربرد بیشتری در صنعت خواهد داشت.

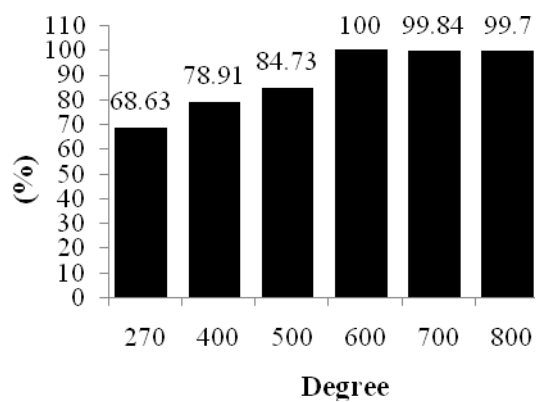
حذف فلزات سنگین دو ظرفیتی (کادمیم، کبالت، روی و سرب) و آمونیوم ...



نمودار ۵: تغییرات آب شیمیایی از دست داده زئولیت آذر بایجان غربی در دماهای مختلف (% روش ناپیوسته)



نمودار ۶: تغییرات آب شیمیایی از دست داده زئولیت آذربایجان غربی در دماهای مختلف (%)



نمودار ۷: درصد آب شیمیایی از دست داده زئولیت آذربایجان غربی در دماهای مختلف به حداکثر آب از دست داده

نتیجه گیری کلی:

(۱) به منظور کاربرد در صنعت زئولیت طبیعی استان آذربایجان غربی دارای نتایج مطلوب به معنای دارا بودن بیشترین میزان از دست دادن آب شیمیایی، هستند

(۲) به منظور دستیابی به بیشترین میزان از دست دادن آب شیمیایی نمونه نگه داری در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد توصیه می شود.

(۳) ۷۰٪ و گاه تا ۹۰٪ از حداکثر آبی که در نهایت نمونه از دست خواهد داد، در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد رخ می دهد.

شواهد زیر را می توان به عنوان نتایج حاصل از آزمایشات و بررسی های انجام گرفته در این تحقیق بیان کرد:

- زئولیت طبیعی استان آذربایجان غربی با دارا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی بالا از پتانسیل بالایی برای پاکسازی آب و پساب ها برخوردار بوده به گونه ای که با استفاده از این جاذب فراوان و ارزان قیمت، یون آمونیوم و اکثر فلزات سنگین رامی توان از پساب ها با راندمان بسیار بالائی حذف کرد.
- اثر غلظت اولیه در راندمان حذف برای یون آمونیوم و کاتیون فلزات سنگین دقیقا برعکس هم بوده به گونه ای با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین کاهش راندمان حذف را خواهیم داشت ولی در مورد یون آمونیوم افزایش جذب را خواهیم داشت که این نتیجه را می توان به نیروی هیدرولیکی حاصل از آبپوشی یون ها نسبت داد.
- هر دو فرایند ستونی و ناپیوسته برای بررسی حذف یون آمونیوم از پساب ها صورت گرفت که مشاهده شد که در فرایند ستونی راندمان حذف اندکی بهتر از فرایند ناپیوسته (Batch) خواهد شد.
- در نتیجه فرایند احیا و تبدیل کلینوپتولولایت به فرم سدیمی، می توان راندمان حذف کاتیون ها از پساب ها را به میزان قابل توجه افزایش داد.
- pH به دلیل تاثیر روی ویژگی های فرایند تبادل یون و رزین یک فاکتور بسیار مهم در حذف یون آمونیوم می باشد.
- مشاهده شد که با افزایش مقدار جاذب بازده حذف یون آمونیوم هم افزایش پیدا خواهد کرد به این دلیل که هر چه مقدار جاذب بیشتر باشد سطح تماس بین جاذب و محلول افزایش پیدا می کند و سایت های بیشتری برای ورود یون های آمونیوم موجود مهیا خواهد شد.
- یکی از ویژگی های ممتاز و متمایز کننده قابلیت برگشت پذیری آب می باشد. هرچه میزان از دست دادن آب شیمیایی نمونه بیشتر باشد به مراتب کاربرد بیشتری در صنعت خواهد داشت.

مراجع:

- 1- E. Erdem, N. Karapinar and R. Donat, *J. Colloid Interface. Sci.*, 2004, **280**, 309.
- 2- Ö. Can, D. Balköse and S. Ülkü. *Desalination*. 2010, **259**, 17.
- 3- R. Juan, S. Hernández, J.M.Andrés And C. Ruiz. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **161**, 781.
- 4- J.B. Park, S.H. Lee, J.W. Lee and C.Y. Lee. *J. Hazard. Mater.* 2002., **95**, 65.
- 5- M. Turan and M.S. Celik. *J. Water Supply Res. Technol. Aqua*. 2003., **52**, 159.
- 6- R. Cintoli, B.D. Sabatino, L. Galeotti and G. Bruno. *Water Sci. Technol.* 1995, **32**, 73.
- 7- N.A. Booker and E.L. Priestley, *A.J. Priestley. Water Sci. Technol.* 1996, **34**, 17.
- 8- H. Kurama, C. Karagüzel, T. Mergan and M. S. Çelik. *Desalination*. 2010, **253**, 147.
- 9- D. Karadag, Y. Koc, M. Turan and B. Armagan. *J. Hazard. Mater.* 2006, **B136**, 604.
- 10- L.C. Lei, X. J. Li and X. W. Zhang. *Sep. Purif. Technol.* 2008, **58**, 359 .
- 11- E. L. Cooney, N. A. Booker, D. C. Shallcross and G. W. Stevens. *Sep. Sci. Technol.*, 1999, **34**, 2307.
- 12- M. Bahram and S. Khezri andner. *New Zeal. J. Agr. Res.* 1998, **41**, 427.
- 14- APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 20th Edition (1998).
- 15- G. Park, H. Oh and S. Ahn. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, **30**, 2032.
- 16- P. Vassileva and D. Voikova, *J. Hazard. Mater.* 2009,**170**, 948.
- 17- Inel and O. Tr. *J.Chem.* 1995, **19**, 323.
- 18- Q. Du, S. Liu, Z. Cao and Y. Wang, *Sep. Purif. Technol.* 2005, **44**, 229.
- 19- M.J. Semmens and W.P. Martin. *Water Res.* 1988, **22**, 537.
- 20- K. Saltali, A. Sari and M. Aydin, *J. Hazard. Mater.* 2007, **141**, 258.
- 21- Y.Q. Wang, S.J. Liu, Z. Xu, T.W. Han, S. Chuan and T. Zhu, *J. Hazard. Mater.* 2006, **136**, 735.
- 22- J. Hlavay, G. Vigh and V. Olaszi, *J. Inczedy, Water Res.* 1982, **16**, 417.
- 23- D. Karadag, Y. Koc, M. Turan and M. Ozturk, *J. Hazard. Mater.* 2007, **144**, 432.
- 24- M. Sarioglu. *Sep. Purif. Technol.* 2005, **41**, 1.