

# سینتیک و ترمودینامیک جداسازی روی از یک نمونه پساب صنایع آبکاری با استفاده از زئولیت فیروزکوه

سعید حجتی<sup>۱\*</sup>، احمد لندی<sup>۲</sup>

۱. استادیار گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

foahmad@yahoo.ca

۲. دانشیار گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۰۵/۲۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۳/۰۲/۱۳

## چکیده

کانی زئولیت از جمله کانی‌های فراوان و ارزان قیمت در مناطق خشک دنیاست که به علت ویژگی‌های ساختاری، قدرت جذب‌کنندگی بسیار زیادی دارد. این مطالعه به منظور بررسی کارایی کانی زئولیت فیروزکوه در حذف آلایندگی عنصر روی از یک نمونه پساب صنایع آبکاری و بررسی تأثیر عوامل مختلفی مانند مدت زمان تماس بین جاذب و آلاینده (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه)، دمای محلول (۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد)، مقدار (۲، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ گرم در لیتر) و اندازه ذرات (کوچک‌تر از ۲، ۲ تا ۲۰ و ۲۰-۵۰ میکرون) جاذب انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس بین جاذب و آلاینده و کاهش دمای محلول از ۴۰ به ۲۰ درجه سانتی‌گراد، میزان جذب روی از طریق کانی زئولیت افزایش می‌یابد. بر این اساس، حداکثر ظرفیت جذب کانی زئولیت برای عنصر روی ۱۷/۹ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. همچنین، مشاهده شد که بیش از ۸۰ درصد جذب روی از طریق کانی زئولیت در همان ۲ ساعت ابتدایی از شروع آزمایش صورت می‌گیرد. علاوه بر این، برازش داده‌های آزمایشی بر مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم کاذب نشان داد که فرایند جذب روی از طریق کانی زئولیت از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند. بررسی ترمودینامیک جذب عنصر روی از طریق کانی زئولیت نشان داد که فرایند جذب این عنصر فرایندی اگزوترمیک، فیزیکی و برگشت‌پذیر است. همچنین، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد در شرایط یکسان، افزایش مقدار جاذب به بیش از ۱۲ گرم در لیتر و کاهش اندازه ذرات کانی زئولیت از ۲۰-۵۰ میکرون به کوچک‌تر از ۲ میکرون راهکار مناسبی برای افزایش بازده حذف روی از پساب مورد مطالعه خواهد بود.

## کلیدواژه

پساب، ترمودینامیک، جذب، زئولیت، سینتیک.

## ۱. سرآغاز

در سال‌های اخیر رفع آلودگی از محیط‌زیست مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. بر اساس اطلاعات سالانه بیش از ۱۰ میلیون کودک در سراسر جهان در اثر بیماری‌هایی که در نتیجه آلودگی منابع آب و خاک به وجود می‌آیند جان خود را از دست می‌دهند (شایگان و افشاری، ۱۳۸۳). پساب صنایع مختلف معمولاً حاوی مقادیر قابل توجهی فلزات سنگین‌اند. از جمله این صنایع

می‌توان به صنایع تولید کودهای شیمیایی، کارخانه‌های تولید باتری، صنایع تولید وسایل الکترونیکی، صنایع آبکاری فلزات، صنایع دارویی، صنایع رنگرزی و فعالیت‌های معدن‌کاری اشاره کرد (Potgieter et al., 2006).

روی در صنعت اهمیت زیادی دارد و در صنایعی مانند اتومبیل‌سازی و تهیه لوازم الکترونیکی، ماشین‌آلات سبک، خمپاره‌ها و فشنگ‌ها، باتری‌سازی، کشتی‌سازی و پوشش

آلومینوسیلیکات سدیم و کلسیم هیدراته با فرمول شیمیایی  $[(AlSi)O_{22}]n \cdot mH_2O$  (Na<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Ca, Ba) است. اندازه منافذ کانی زئولیت ۳ تا ۱۰ آنگستروم است و این کانی می‌تواند طیف متنوع و وسیعی از کاتیون‌ها مانند سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم را در خود جای دهد و آن‌ها را به طور سریع با سایر کاتیون‌های در محلول تبادل کند. بر این اساس، زئولیت‌ها کاربرد وسیعی در تبادل یونی، فیلتراسیون، گندزدایی، بوزدایی، غربال‌گری شیمیایی، تصفیه آب، جذب گاز، پاک‌سازی فاضلاب‌ها، تنظیم pH خاک و تصفیه پساب‌های آلوده شهری برای آبیاری مزارع و باغات دارند (Hamidpour et al., 2010). به‌رغم اطلاعات زیادی که در خصوص توانایی جذب فلزات سنگین از طریق کانی‌های رسی سیلیکاتی وجود دارد، اغلب این مطالعات در شرایط مصنوعی و با استفاده از محلول‌های دست‌ساز صورت پذیرفته و امکان‌سنجی حذف فلزات سنگین در شرایط طبیعی و پساب‌های آلوده کمتر مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین، مطالعه حاضر با اهداف بررسی تأثیر عواملی مانند دمای محلول، اندازه ذرات جاذب و مقدار جاذب در روند جذب روی از یک نمونه پساب صنایع آبکاری انجام شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱. نمونه‌برداری از پساب و تعیین خصوصیات آن

پساب استفاده‌شده در پژوهش حاضر از یکی از واحدهای آبکاری در تهران تهیه و در نمونه مورد مطالعه پارامترهای pH، هدایت الکتریکی (بر حسب دسی‌زیمنس بر متر) و غلظت کل املاح محلول (TDS)، کدورت و غلظت فلزات سنگین شامل روی، آهن، منیزیم، سرب و کادمیوم تعیین شد. تعیین غلظت فلزات سنگین با استفاده از دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savaant AA (ساخت استرالیا) صورت گرفت. حدود تشخیص دستگاه مذکور برای عناصر روی، آهن، منیزیم، سرب و کادمیوم به ترتیب ۵۰، ۳، ۶۰ و ۹ میکروگرم در لیتر است.

سقف‌ها استفاده می‌شود. بدن انسان حاوی ۲ گرم روی است که ۶۵ درصد آن در بافت‌های عضلانی و حدود ۲۰ درصد در استخوان قرار دارد. روی در مجموع در بیش از ۳۰۰ فعالیت آنزیمی و هورمونی شرکت دارد. کمبود آن سبب بی‌اشتهایی، اختلال در فعالیت متالوآنزیم‌ها، کمبود رشد، اعمال بینایی، تأخیر در بهبود زخم‌های بدن، هضم غذا، تولیدمثل، تنفس، اعمال کلیه و تنظیم قندخون می‌شود. زیاده‌بودن روی در بدن انسان معمولاً با سردرد، تهوع، دردهای مزمن و اسپاسم گوارشی همراه است (اسماعیلی‌ساری، ۱۳۸۱).

جذب سطحی از مهم‌ترین روش‌ها برای برداشت فلزات سنگین از پساب است و کارایی زیادی دارد (Sari et al., 2007). علاوه بر این، جذب سطحی از کارآمدترین روش‌ها برای برداشت رنگ، طعم و آلاینده‌های آلی و غیرآلی از مواد خروجی صنعتی است (Wang et al., 2003). با این حال جذب سطحی فرایندی بسیار پیچیده و بیش از یک تبادل یونی روی سطح ماده معدنی است. از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر بر بازده و کارایی فرایند جذب سطحی می‌توان به مواردی مانند نوع جاذب، pH، درجه حرارت، اندازه ذرات (سطح ویژه)، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون‌های فلزی، قدرت یونی و حضور یون‌های رقیب اشاره کرد (Unuabano et al., 2007).

استفاده از رس‌ها و کانی‌های رسی به‌منزله جاذب در حذف آلودگی فلزات سنگین معمولاً کارایی قابل قبولی دارد و از این حیث مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. هزینه کم و حداقل آموزش در خصوص کاربرد مواد جاذب از مهم‌ترین دلایلی است که علاقه‌مندی به استفاده از کانی‌های رسی را در زمینه حذف آلاینده‌های آلی و معدنی ترویج داده است (Potgieter et al., 2006). کانی زئولیت از گروه کانی‌های سیلیکاته آبدار است که لایه تراهدرال آن متشکل از یک اتم سیلیس در مرکز و چهار اتم اکسیژن در گوشه‌هاست. از فراوان‌ترین انواع این کانی، می‌توان به زئولیت کلینوپتیلولیت اشاره کرد که یک کانی

استفاده از دستگاه جذب اتمی تعیین شد (شکل ۱. الف). در مرحله بعد میزان جذب شده هر عنصر از طریق کانی زئولیت ( $Q_e$ ) با استفاده از رابطه ۱ تعیین شد:

$$Q_e = \frac{[(C_0 - C_e)] \cdot V}{M} \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه  $C_e$  عبارت است از: غلظت تعادلی فلزات سنگین بر حسب میلی گرم در لیتر،  $C_0$  عبارت است از: غلظت اولیه فلزات سنگین در پساب های مورد مطالعه بر حسب میلی گرم در لیتر،  $V$  عبارت است از: حجم عصاره بر حسب لیتر و  $M$  نیز عبارت است از مقدار کانی استفاده شده بر حسب گرم.

## ۲.۴. تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب فلزات سنگین

به منظور بررسی تأثیر مقدار جاذب (۲، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ گرم در لیتر) در حذف روی از پساب مورد مطالعه مقادیر مختلف کانی زئولیت (۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ گرم) با توزیع اندازه ذرات ۲۰-۵۰ میکرون به حجم ۵۰ میلی لیتر پساب های مورد مطالعه افزوده شد. سوسپانسیون نیز پس از اینکه pH آن روی عدد ۵ تنظیم شد به مدت ۴۸ ساعت روی شیکر در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد با شدت ۱۷۵ دور در دقیقه مخلوط و نهایتاً غلظت روی در عصاره صاف شده از مرحله قبل با کمک دستگاه جذب اتمی اندازه گیری و مقدار جذب روی از طریق کانی تعیین شد (شکل ۱. ب).

## ۲.۵. تأثیر اندازه ذرات جاذب در میزان جذب فلزات سنگین

به منظور بررسی تأثیر اندازه ذرات کانی زئولیت (جاذب) در حذف روی، مقدار ۰/۱ گرم کانی زئولیت (۲ گرم در لیتر) با اندازه های مختلف (کوچک تر از ۲ میکرون، ۲ تا ۲۰ میکرون و ۲۰ تا ۵۰ میکرون) به حجم ۵۰ میلی لیتر پساب افزوده و سوسپانسیون بعد از اینکه pH آن روی عدد ۵ تنظیم شد به مدت ۴۸ ساعت روی شیکر در دمای ۲۰

## ۲.۲. تعیین خصوصیات زئولیت

زئولیت استفاده شده در پژوهش حاضر از معدنی در شهرستان فیروزکوه تهیه شد. پیش از مطالعات جذب و به منظور شناسایی و تعیین ناخالصی (ها) در نمونه های معدنی این کانی، از این کانی نمونه های پودری تهیه و با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس فیلیپس مدل PW1840 (ساخت هلند) در شرایط ولتاژ ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر مطالعه شد. همچنین، ترکیب عنصری نمونه معدنی کانی زئولیت مورد مطالعه با استفاده از دستگاه XRF بروکر مدل Pioneer S4 تعیین شد (جدول ۱).

توانایی جذب فلزات سنگین از طریق کانی های رسی وابسته به دو ویژگی عمده کانی ها یعنی ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه است، لذا ویژگی های بالا در نمونه زئولیت استفاده شده در مطالعات جذب تعیین شد. ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش استات آمونیوم در pH معادل ۷ (Summer & Miller, 1996) و سطح ویژه آن با استفاده از دستگاه Belsob Mini II (ساخت ژاپن) و روش  $N_2$ -BET اندازه گیری شد (Carter et al., 1996).

## ۲.۳. آزمایش های ناپیوسته جذب

در این مرحله از مطالعات، ابتدا سوسپانسیونی از نمونه های کانی و پساب حاوی روی شامل ۰/۱ گرم کانی زئولیت با اندازه ذرات ۲۰ تا ۵۰ میکرون و ۵۰ میلی لیتر پساب، pH=۵ و در سه دمای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی گراد تهیه شد و به منظور تعیین زمان لازم برای به تعادل رسیدن محلول حاوی آلاینده (پساب) با جاذب (کانی زئولیت)، سوسپانسیون های تهیه شده روی شیکر به مدت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه با شدت ۱۷۵ دور در دقیقه تکان داده شدند. سپس، سوسپانسیون تحت بررسی با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ به مدت ۲۵ دقیقه در دور ۲۵۰۰ ته نشین و پس از عبور از کاغذ صافی، عصاره صاف بالایی به ظروف پلاستیکی دیگری منتقل و غلظت عناصر مورد مطالعه در آن ها با

محلول حاوی آلایند (روی) و جاذب و حل معادلات بالا ثابت سرعت واکنش به ترتیب برای هر کدام از مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و دوم به دست می‌آید. همچنین شایان یادآوری است که در رابطه ۳ حاصل ضرب عبارت  $[K_2 \cdot Q_e^2]$  که گاهی از آن به منزله پارامتر  $h$  یاد می‌شود سرعت ابتدایی واکنش را نشان می‌دهد و هرچه این مقدار بزرگ‌تر باشد در واقع فرایند جذب از طریق جاذب سریع‌تر صورت می‌گیرد.

#### ۴. مطالعات ترمودینامیکی

##### ۴.۱. تعیین انرژی فعال‌سازی<sup>۳</sup>

این مرحله از مطالعات پس از مطالعات سینتیکی و تعیین بهترین مدل سینتیکی در برآورد میزان جذب فلزات سنگین مورد مطالعه صورت گرفت. بدین منظور در گام اول با استفاده از معادله آرنیوس (رابطه ۴) انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای جذب عنصر روی از طریق کانی ژئولیت تعیین شد.

$$k = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{رابطه (۴)}$$

که در این رابطه (رابطه ۴)  $E_a$ : انرژی فعال‌سازی جذب عنصر روی از طریق کانی ژئولیت (بر حسب کیلوژول بر مول)،  $R$ : ثابت جهانی گازها (معادل ۸/۳۱۴ ژول بر مول درجه کلوین)،  $T$ : دمای واکنش بر حسب درجه کلوین و  $k$ : نیز ثابت سرعت واکنش در بهترین مدل سینتیکی برآزش داده شده است. با ترسیم  $Lnk$  در برابر معکوس درجه حرارت  $(1/T)$  رابطه‌ای خطی به دست می‌آید که شیب این خط  $(-E_a/R)$  است و به این ترتیب میزان انرژی فعال‌سازی جذب عنصر روی از طریق کانی ژئولیت محاسبه می‌شود.

##### ۴.۲. تعیین ثابت‌های ترمودینامیکی

ثابت‌های ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس  $(\Delta G^0)$  بر حسب کیلوژول بر مول، آنتالپی  $(\Delta S^0)$  بر حسب ژول بر مول درجه کلوین و آنتروپی  $(\Delta H^0)$  بر حسب کیلوژول بر

درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۷۵ دور در دقیقه با یکدیگر مخلوط شدند. سپس، عصاره صاف رویی با استفاده از سانتریفیوژ (۲۵ دقیقه و ۲۵۰۰ دور در دقیقه) جداسازی و غلظت روی با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و مقدار جذب روی در تیمارهای مختلف با یکدیگر مقایسه شد (شکل ۱. ج).

#### ۳. مطالعات سینتیکی

پس از تعیین میزان جذب روی در زمان‌های مختلف از طریق کانی ژئولیت، داده‌های حاصل از این مرحله از مطالعات از طریق دو مدل سینتیکی مرتبه اول کاذب<sup>۱</sup> و دوم کاذب<sup>۲</sup> بررسی و تجزیه و تحلیل شدند.

##### ۳.۱. مدل سینتیکی مرتبه اول کاذب

این مدل سینتیکی اولین بار از سوی لاگرگرن (Lagergren, 1989) برای تبیین سرعت جذب یک ماده محلول از محیط آبی پیشنهاد شد که فرم خطی این معادله به صورت زیر است:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2.303} \quad \text{رابطه (۲)}$$

##### ۳.۲. مدل سینتیکی مرتبه دوم کاذب

این مدل سینتیکی اولین بار از سوی هو و مک‌کای (Ho & McKay, 1999) ارائه شد و به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{رابطه (۳)}$$

در این معادلات (روابط ۲ و ۳)،  $Q_e$  و  $Q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب روی از طریق کانی‌های مورد مطالعه در شرایط تعادل و در هر زمانی قبل از حصول به شرایط تعادل اند.  $K_1$ ،  $K_2$  و  $t$  نیز به ترتیب عبارت‌اند از: ثابت سرعت واکنش در معادله مرتبه اول (بر حسب دقیقه)، ثابت سرعت واکنش در معادله مرتبه دوم (بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه) و زمان (دقیقه).

با ترسیم  $\text{Log}(Q_e - Q_t)$  و  $t/Q_t$  در مقابل زمان تماس بین

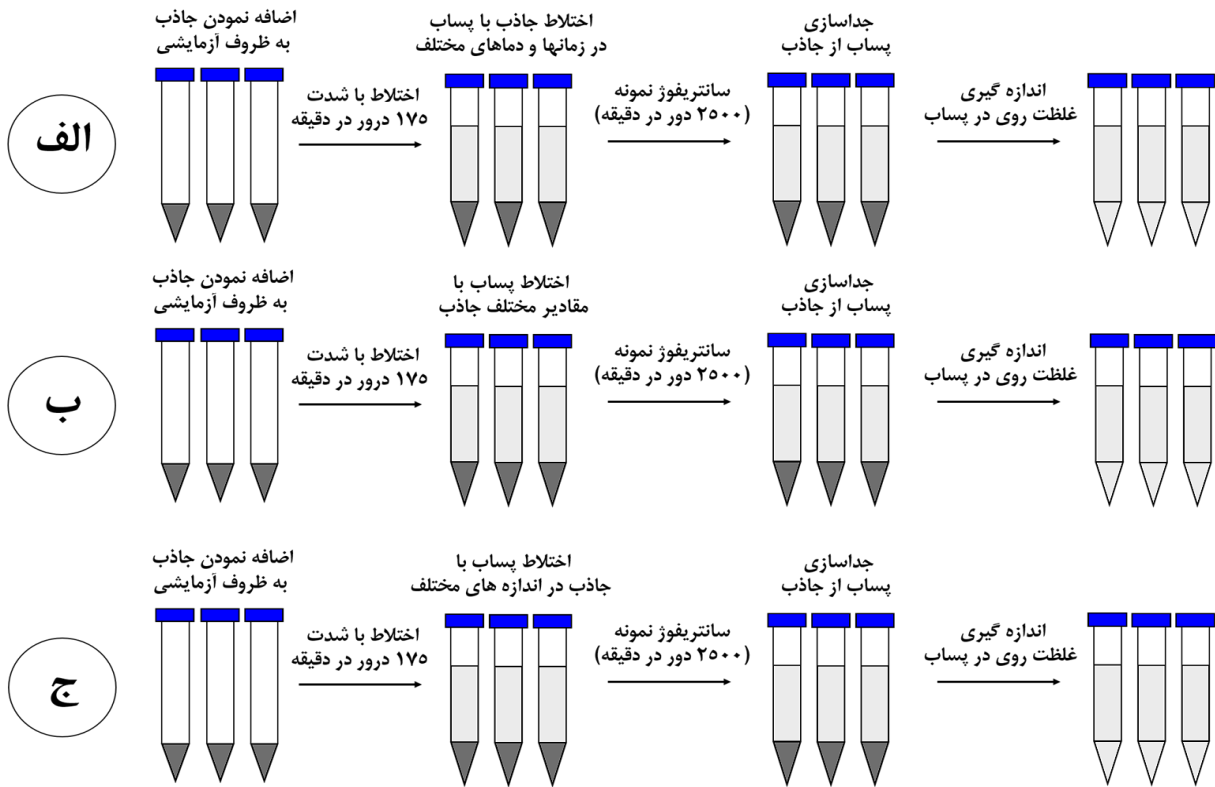
در  $LnK_0$  با ترسیم (Boparai et al., 2011). بر این اساس، به ترتیب  $LnK_0$  در برابر معکوس درجه حرارت ( $1/T$ ) رابطه‌ای خطی به دست می‌آید که شیب این خط  $(-ΔH^0/R)$  و عرض از مبدأ آن  $(ΔS^0/R)$  است. به این ترتیب با جایگزینی مقدار ثابت جهانی گازها در روابط بالا، مقادیر تغییرات آنتالپی و آنتروپی واکنش به راحتی قابل محاسبه است. با در دست داشتن تغییرات آنتالپی و آنتروپی واکنش میزان انرژی آزاد گیبس نیز با استفاده از رابطه ۶ تعیین می‌شود.

مول) فرایند جذب عنصر روی با استفاده از معادلات ۵ و ۶ تعیین شدند:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad \text{رابطه (۵)}$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \text{رابطه (۶)}$$

که در این روابط  $K_0$  (بر حسب لیتر بر گرم) ثابت ترمودینامیکی جذب عنصر روی از طریق کانی زئولیت است که از حاصل تقسیم مقدار جذب شده عنصر روی از طریق زئولیت در شرایط تعادل ( $Q_e$ ) به غلظت تعادلی این عنصر در محلول ( $C_e$ ) به دست می‌آید (Sharma, 2008)؛



شکل ۱. شماتیک پایلوت استفاده شده برای انجام مطالعات ناپیوسته جذب

مورد مطالعه ۲۸۵/۵ میلی گرم در لیتر است و سایر عناصر همراه شناسایی شده در نمونه پساب شامل آهن، سرب، کادمیوم و منیزیم در مقایسه با عنصر روی در غلظت بسیار کمتری حضور دارند.

## ۵. نتایج و بحث

### ۵.۱. خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه پساب

برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود پساب مورد مطالعه حاوی مقادیر قابل توجهی عنصر روی است؛ به گونه‌ای که غلظت روی در نمونه

جدول ۱. برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب روی مورد مطالعه (صنایع آبکاری)

مقدار	خصوصیت مورد مطالعه
۵/۰۵	هدایت الکتریکی (دسی‌زیمنس بر متر)
۳۲۳۰	کل جامدات محلول (میلی‌گرم در لیتر)
۶/۰۶	pH
۳۷/۵	کدورت (NTU)
۲۸۵/۵	روی (میلی‌گرم در لیتر)
۵/۲	آهن (میلی‌گرم در لیتر)
۷/۸	سرب (میلی‌گرم در لیتر)
۱/۱	کادمیوم (میلی‌گرم در لیتر)
۳/۲	منیزیم (میلی‌گرم در لیتر)

آزمایش) فرایند جذب روی از طریق کانی ژئولیت بسیار سریع بوده و بیش از ۸۰ درصد از کل ماده جذب شده در این مرحله جذب شده است. پس از آن، در مرحله دوم (۱۲۰ تا ۷۲۰ دقیقه) سرعت جذب روی از طریق کانی کاهش می‌یابد تا اینکه پس از طی حدود ۷۲۰ دقیقه از ابتدای آزمایش این میزان به حد ثابتی می‌رسد (مرحله تعادل). Gupta و Bhattacharyya نیز در سال ۲۰۰۸ نتایج مشابهی را گزارش و نتیجه‌گیری کردند که احتمالاً در فرایند جذب روی از طریق کانی‌های کائولینیت و مونتوریلونیت چندین مکانیسم مختلف دخالت دارند. شایان توضیح است که کاهش سرعت جذب روی در مراحل دوم و سوم احتمالاً به دلیل پرشدن مکان‌های تبادل در کانی ژئولیت است.

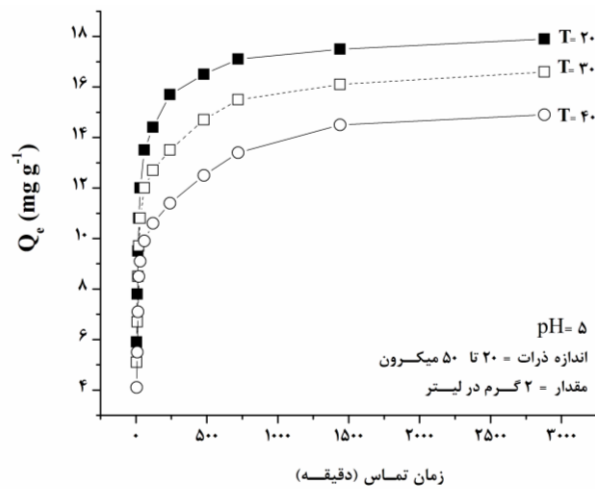
مقایسه ظرفیت جذب کانی ژئولیت برای عنصر روی با جذب‌های دیگر در جدول ۳ نمایش داده شده است. این نتایج همچنین نشان می‌دهند که ژئولیت مورد مطالعه از توانایی خوبی برای حذف روی از نمونه پساب مورد مطالعه برخوردار است. تفاوت در مقادیر مشاهده شده در این مطالعه با سایر مطالعات را از سویی می‌توان به شرایط اجرای این مطالعات (پساب واقعی در برابر محلول‌های تک‌عنصری و سنتزی) و از سوی دیگر تفاوت‌های فیزیکی و شیمیایی جذب‌ها و البته متفاوت بودن شرایط آزمایشی ارتباط داد.

## ۵.۲. برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی کانی ژئولیت

برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی ژئولیت استفاده شده در جدول ۲ نشان داده شده است. بر این اساس با کاهش اندازه ذرات جاذب، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه کانی ژئولیت افزایش و به عبارت دیگر، توانایی این کانی در نگهداشت فلزات سنگین از نمونه پساب مورد مطالعه فزونی می‌یابد. افزایش در ظرفیت تبادل کاتیونی کانی ژئولیت را احتمالاً می‌توان به افزایش بارهای الکتریکی در نتیجه ایجاد شکستگی در لبه‌های کانی پس از آسیاب کردن کانی‌ها برای کاهش اندازه آن‌ها مرتبط دانست، اما برای اثبات این ادعا به مطالعات بیشتری نیاز است.

## ۵.۳. تأثیر مدت زمان تماس بین محلول و جاذب در فرایند جذب روی

به طور کلی از مهم‌ترین مراحل مطالعات جذب، بررسی تأثیر زمان تماس در مقدار جذب است. شکل ۲ نتایج این مرحله از مطالعات را برای پساب مورد مطالعه نشان می‌دهد. بر این اساس، نمونه پساب و جاذب پس از ۱۲ ساعت (۷۲۰ دقیقه) به شرایط تعادل با یکدیگر می‌رسند و افزایش زمان تماس بین جاذب و آلاینده تأثیر معنی‌داری در افزایش جذب روی از نمونه پساب مورد مطالعه ندارد. شکل ۲ همچنین نشان می‌دهد که فرایند جذب روی شامل ۳ مرحله مختلف است. در مرحله اول (۱۲۰ دقیقه ابتدای



شکل ۲. تأثیر همزمان زمان تماس و دمای محلول در فرایند جذب روی از پساب مورد مطالعه از طریق کانی زئولیت

جدول ۲. برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی کانی‌های مورد مطالعه

زئولیت			ویژگی مورد مطالعه
۲۰-۵۰ میکرون	۲-۲۰ میکرون	<۲ میکرون	
۱۶۳/۲	۱۶۳	۱۶۵	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بر کیلوگرم)
۶۵/۸	۷۵/۳	۸۰/۴	سطح ویژه (متر مربع در گرم)
۰/۱۵۲	۰/۱۵۷	۰/۱۹۰	حجم منافذ کل (سانتی متر مکعب در گرم)

جدول ۳. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب کانی زئولیت استفاده شده با جاذب‌های دیگر در جذب روی

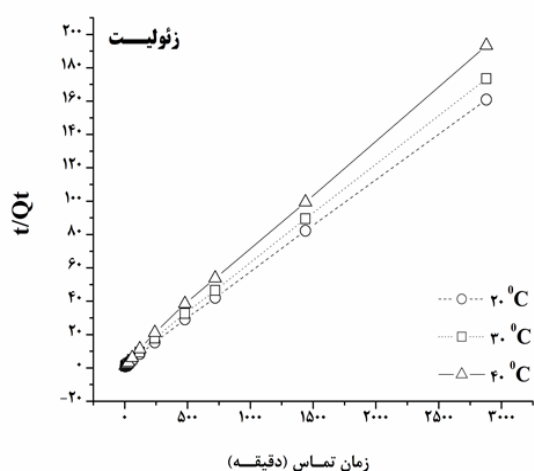
نام منبع	حداکثر ظرفیت جذب (mg g <sup>-1</sup> )	نام جاذب
(مطالعه حاضر)	۱۷/۹	زئولیت
(Al-Jarriri & Khalili, 2010)	۹/۶	بتونیت اردن
(Alvarez-Ayuso & Garcia-Sanchez, 2003)	۸/۱	سپیولیت زاراگوزا
(Kubilay, et al., 2007)	۱۷/۱	بتونیت ترکیه

زئولیت در نتیجه افزایش دمای واکنش فرایندی آگزوترمیک بوده و در نتیجه واجذب این عنصر از سطوح کانی زئولیت و انتقال آن به درون محلول اتفاق افتاده است. Sharma در سال ۲۰۰۸ نیز با بررسی ترمودینامیک حذف کادمیوم از طریق یک نمونه کانی رسی، کاهش جذب این عنصر را در نتیجه افزایش دما گزارش و نتیجه گیری کرد که در نتیجه افزایش دما و به دلیل حلالیت بیشتر یون‌های کادمیوم در محلول، بازده جذب سطحی این عنصر کاهش می‌یابد.

#### ۵.۴. تأثیر دمای محلول در فرایند جذب فلزات مورد مطالعه

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش دمای واکنش از ۲۰ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد میزان جذب روی از طریق کانی زئولیت کاهش می‌یابد. به گونه‌ای که در نتیجه افزایش دما از ۲۰ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد حداکثر ظرفیت جذب روی از طریق کانی زئولیت از ۱۷/۹ به ۱۴/۹ میلی‌گرم در گرم کانی کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که احتمالاً فرایند جذب روی از طریق کانی

است، لذا بهتر توانسته است که فرایند جذب روی را از طریق کانی ژئولیت توجیه کند. بر اساس نتایج معادله مرتبه دوم، با افزایش دما، سرعت ابتدایی واکنش جذب روی از طریق کانی ژئولیت از ۱/۰۹ میلی گرم بر گرم بر دقیقه در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد به ۰/۶۴ میلی گرم بر گرم بر دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد کاهش می یابد.



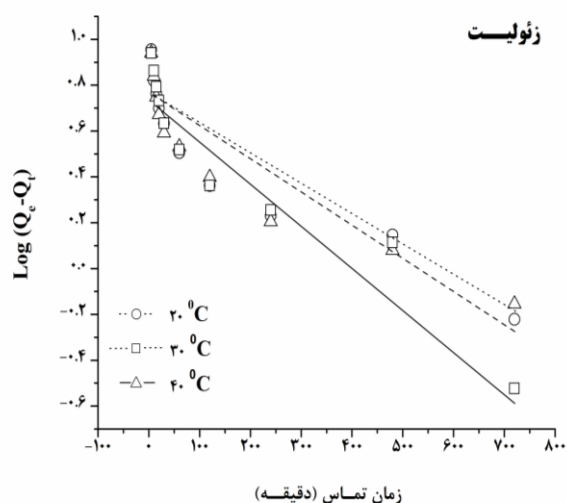
شکل ۴. نمایش سینتیکی تأثیر دمای واکنش در میزان روی جذب شده از پساب مطالعه شده از طریق کانی ژئولیت با استفاده از معادله مرتبه دوم

Sharma در سال ۲۰۰۸ با بررسی ترمودینامیک حذف کادمیوم از طریق یک نمونه کانی رسی کاهش جذب این عنصر را در نتیجه افزایش دمای فرایندی آگزوترمیک گزارش و نتیجه گیری کرد که در نتیجه افزایش دما و به دلیل حلالیت بیشتر یون های کادمیوم در محلول، بازده جذب سطحی این عنصر کاهش می یابد.

Alinnor در سال ۲۰۰۷ نیز طی مطالعه ای تأثیر درجه حرارت را در میزان جذب سرب و مس از محلول های آبی از طریق خاکستر فعال بررسی و نشان داد که میزان برداشت یون های فلزی با افزایش دما به دلیل افزایش متوسط انرژی سینتیک یون های فلزی کاهش یافته است.

بزرگی مقدار انرژی فعال سازی ( $E_a$ ) شاخصی برای

جدول ۴ و شکل های ۳ و ۴ تأثیر دما را در پارامترهای سینتیکی واکنش جذب روی از طریق کانی ژئولیت نشان می دهند. همان گونه که مشاهده می شود در مقایسه بین دو مدل سینتیکی مورد مطالعه، معادله مرتبه دوم ظرفیت جذب عنصر روی از طریق کانی ژئولیت را در مقایسه با مدل سینتیکی مرتبه اول بهتر و نزدیک تر به مقدار مشاهده شده طی آزمایش تخمین می زند و دارای ضریب تبیین بهتری



شکل ۳. نمایش سینتیکی تأثیر دمای واکنش در میزان روی جذب شده از پساب مورد مطالعه از طریق کانی ژئولیت با استفاده از معادله مرتبه اول

## ۵.۵. بررسی ترمودینامیک جذب روی از طریق کانی ژئولیت

در این مرحله جذب روی به منزله تابعی از دما و با توجه به اینکه سینتیک جذب عناصر بالا از معادله مرتبه دوم تبعیت می کند (جدول ۴) بررسی شد. جداول ۵ و ۶ نتایج این مرحله از مطالعات را نشان می دهند. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش دما انرژی آزاد گیبس افزایش یافته که نشان دهنده کاهش تمایل کانی ژئولیت برای جذب روی است. همچنین، مقادیر منفی به دست آمده برای تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) و آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) در مطالعه حاضر حاکی از آگزوترمیک بودن فرایند جذب روی از طریق کانی ژئولیت است.



کیلوژول بر مول اندازه‌گیری شد. بنابراین، به نظر می‌رسد ماهیت جذب عنصر روی از طریق کانی ژئولیت فیزیکی است. Kul و Koyunco در سال ۲۰۱۰ نیز در مطالعه‌ای سیتتیک و ترمودینامیک جذب سطحی سرب را از طریق دو نمونه بتونیت طبیعی و اسید فعال‌شده بررسی و جذب سرب را از طریق کانی‌های مذکور فرایندی فیزیکی با انرژی فعال‌سازی ۱۳/۶۶- (بتونیت طبیعی) و ۱۶/۵۱- (بتونیت اسید فعال‌شده) کیلوژول بر مول گزارش کردند.

تفکیک جذب شیمیایی از فیزیکی است. بر این اساس، در صورتی که بزرگی انرژی فعال‌سازی مقداری در محدوده ۵ تا ۴۰ کیلوژول بر مول به دست آید بیانگر فیزیکی بودن و به عبارتی برگشت پذیر بودن فرایند جذب است. حال آنکه، اگر فرایند جذب شیمیایی و برگشت ناپذیر باشد انرژی فعال‌سازی مقداری بین ۴۰ تا ۸۰۰ کیلوژول بر مول را به خود اختصاص می‌دهد (Bektas et al., 2004). شایان توضیح است که میزان انرژی فعال‌سازی ( $E_a$ ) برای جذب عنصر روی از طریق کانی ژئولیت در مطالعه حاضر ۶/۳۰-

جدول ۴. تأثیر دمای واکنش در پارامترهای سیتتیک جذب روی از پساب مورد مطالعه

درجه دوم کاذب				درجه اول کاذب			حداکثر روی جذب شده در آزمایش (میلی گرم بر گرم)	دما (سانتی‌گراد)
$R^2$	$h$ (میلی گرم بر گرم بر دقیقه)	$Q_e^*$ (میلی گرم بر گرم)	$K_2$ (گرم بر میلی گرم بر دقیقه)	$R^2$	$Q_e^*$ (میلی گرم بر گرم)	$K_1$ (بر دقیقه)		
۰/۹۹۹	۱/۰۹	۱۸/۲	۰/۰۰۳۳	۰/۸۸۲	۷/۴۸	۰/۰۰۲۳	۱۷/۹	۲۰
۰/۹۹۹	۰/۸۶	۱۶/۷	۰/۰۰۳۱	۰/۸۸۱	۷/۴۸	۰/۰۰۲۳	۱۶/۶	۳۰
۰/۹۹۸	۰/۶۴	۱۵/۲	۰/۰۰۲۸	۰/۸۷۰	۷/۲۹	۰/۰۰۲۳	۱۴/۹	۴۰

جدول ۵. تأثیر دمای محلول در تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ ) طی فرایند جذب روی از طریق کانی ژئولیت

ژئولیت	دما (کلوین)
۴/۷۳	۲۹۳/۱۵
۴/۲۴	۳۰۳/۱۵
۴/۹۴	۳۱۳/۱۵

جدول ۶. پارامترهای ترمودینامیکی جذب روی از طریق کانی ژئولیت

ژئولیت	واحد	پارامتر مورد مطالعه
-۶/۳۰	$\text{KJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	انرژی فعال‌سازی ( $E_a$ )
-۴۳/۸۳	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^0$ )
-۸/۱۷	$\text{KJmol}^{-1}$	تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^0$ )

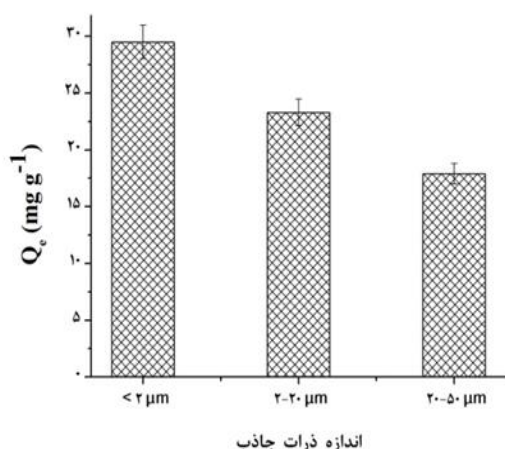
### ۵.۶. تأثیر مقدار جاذب در حذف روی

شکل ۵ تأثیر مقدار کاربرد زئولیت را در میزان حذف روی از پساب مورد مطالعه نشان می‌دهد. بر این اساس، با افزایش میزان کاربرد زئولیت میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. به گونه‌ای که در نتیجه استفاده از ۱۲ گرم کانی زئولیت در هر لیتر پساب مورد مطالعه، بازده جذب روی حداکثر مقدار است و افزایش بیش از ۱۲ گرم در لیتر زئولیت تأثیری در افزایش بازده جذب روی ندارد. در همین خصوص *Khademi* و *Hojati* در سال ۲۰۱۳ توانایی سیپولیت طبیعی منطقه فریمان را در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی بررسی و گزارش کردند که میزان ۸ گرم کانی سیپولیت در هر لیتر محلول‌های حاوی ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم به حذف تقریباً کامل کادمیوم از محیط منجر خواهد شد. *Purna Chndra Rao* و همکاران (۲۰۰۶) نیز افزایش میزان جذب یون‌های روی و کادمیوم را از محلول‌های آبی با افزایش میزان کاربرد دو نمونه کانی‌های زئولیت ۴A و ۱۳X تا ۲/۵ گرم در لیتر و در دو pH ۶ و ۶/۵ گزارش کردند. *Kara* و همکاران (۲۰۰۳) نیز افزایش میزان حذف کبالت را از محلول‌های آبی در نتیجه افزایش مقدار کاربرد کانی سیپولیت گزارش کردند.

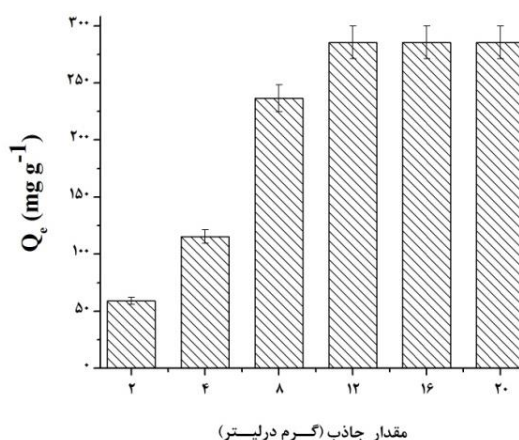
### ۵.۷. تأثیر توزیع اندازه ذرات جاذب در حذف روی

اندازه ذرات یکی از عوامل مؤثر و تعیین‌کننده در جذب عناصر به وسیله جاذب‌های مختلف است. شکل ۶ تأثیر اندازه ذرات کانی زئولیت را بر بازده حذف روی از پساب مورد مطالعه نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با کاهش اندازه ذرات جاذب بازده حذف روی افزایش می‌یابد و بیشترین بازده حذف در نتیجه کاربرد ذرات با اندازه کوچک‌تر از ۲ میکرون به دست آمده است.

*Aytas* و همکاران (۲۰۰۹) افزایش قابلیت جذب یون‌های اورانیوم را از محلول‌های آبی با کاهش اندازه ذرات بنتونیت از ۶۰۰ میکرون به ۱۲۵ میکرون گزارش کردند. *Wang* و همکاران (۲۰۰۷) نیز کاهش جذب یون‌های کادمیوم را از محلول‌های آبی با افزایش اندازه ذرات کانی پالیگورسکیت گزارش کردند. در واقع با کاهش اندازه ذرات از یک سو سطح ویژه افزایش می‌یابد (جدول ۴) و در نتیجه تمایل به شرکت در فعل و انفعالات شیمیایی بیشتر می‌شود و از سوی دیگر به دلیل ثابت بودن بار الکتریکی با کاهش اندازه ذرات جاذب، تراکم بار الکتریکی در واحد سطح کانی افزایش می‌یابد و بنابراین میزان جذب افزایش خواهد یافت.



شکل ۶. تأثیر توزیع اندازه ذرات جاذب در میزان جذب روی از پساب مورد مطالعه (pH=۵، مقدار جاذب=۲ گرم در لیتر، دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد، زمان تماس ۴۸ ساعت)



شکل ۵. تأثیر مقدار کاربرد جاذب در بازده حذف روی از پساب مورد مطالعه (pH=۵، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، زمان تماس ۴۸ ساعت)

## ۶. نتیجه گیری

در این پژوهش سینتیک و ترمودینامیک جداسازی روی از پساب صنایع آبکاری بررسی شد. نتایج حاکی از کاهش بازده حذف روی از نمونه پساب مورد مطالعه با افزایش دمای واکنش است. مطالعات ترمودینامیکی نشان دادند که فرایند حذف روی از پساب مورد مطالعه فرایندی فیزیکی، اگروترمیک و برگشت پذیر است. در این مطالعه مشاهده شد که کاهش اندازه ذرات کانی ژئولیت از ۲۰ تا ۵۰ میکرون به ذرات با اندازه کوچک تر از ۲ میکرون بازده حذف روی را از پساب مورد مطالعه به طور چشمگیری افزایش می دهد و می تواند همراه افزایش مقدار جاذب تا ۱۲ گرم در لیتر راهکار مناسبی برای جداسازی و تصفیه پساب صنایع آبکاری باشد.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (طرح پژوهشی ۹۰۰۰۱۰۶۵) و دانشگاه شهید چمران اهواز که هزینه های اجرای این پژوهش را تأمین کرده اند تشکر و قدردانی می کنند.

## یادداشت

1. Pseudo-first order kinetic model
2. Pseudo-second order kinetic model
3. Activation Energy (Ea)

## منابع

شایگان، ج. و افشاری، ع. ۱۳۸۳. «بررسی وضعیت فاضلاب های شهری و صنعتی در ایران»، مجله آب و فاضلاب، شماره ۴۹، ص ۵۸ تا ۶۹.

اسماعیلی ساری، ع. ۱۳۸۱. آلاینده ها، بهداشت و استاندارد در محیط زیست، انتشارات نقش مهر، ۷۶۷ صفحه.

Alinnor, I. J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*, 86: 853-857.

Al-Jariri, J. S., and Khalili, F. 2010. Adsorption of Zn(II), BP(II), Cr(III) and Mn(II) from water by Jordanian bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 21: 308-322.

Alvarez-Ayuso, E., and Garcia-Sanchez, A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution*, 125: 337-344.

Aytas, S., Yurtlu, M., and Donat, R. 2009. Adsorption characteristics of U(IV) ion onto thermally activated bentonite. *Journal of Hazardous Material*, 172: 667-674.

Bektas, N., Akmen, B., and Kara, S. 2004. Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 112: 115-122.

Boparai, H., Joseph, M., and O'Carroll, D. M. 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Material*, 186: 458-465.

Carter, D.L., Mortland, M. M., and Kemper, W.D. 1996. Specific surface. In Klute, A. (ed.), *Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, 413-423.

Gupta, S. S., and Bhattacharyya, K. G. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *Journal of Environmental Management*, 87 (1): 46- 58.

Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M., and Shariatmadari, H. 2010. Kinetic and isothermal studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite. *International Agrophysics*, 24: 253-259.

Ho, Y.S., and McKay, G. 1999. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *Journal Environmental Sciences and Health*, 34: 1179-1204.

Hojati, S., and Khademi, H. 2013. Cadmium sorption from aqueous solutions onto an Iranian sepiolite: Kinetics and isotherms. *Journal of Central-South University*, 20: 3627-3632.

- Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., and Celik, M. E. 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*, 37: 224-232.
- Kubilay, S., Gurkan, R., Savran A., and Sahan, T. 2007. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13: 41-51.
- Kul, A. R., and Koyunco, H. 2010. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Material*, 179: 332-339.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der Sogenannten: Adsorption Gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskaps akademis Handlingar*, 24: 1-39.
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S., and Kalibantonga, P.D. 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay, *Mineral Engineering*, 19: 463-470.
- Purna Chndra Rao, G., Satyaveni, S., Ramesh, A., Seshaiiah, K., Murthy, K. S. N., and Choudary, N. V. 2006. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *Journal of Environmental Management*, 81 (3): 265-272.
- Sari, A. Tuzen, M. and Soylak, M. 2007. Adsorption of Pb (II), and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144: 41-46.
- Sharma, Y.C. 2008. Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay. *Chemical Engineering Journal*, 145: 64-68.
- Summer, M.E., and Miller, W.P. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In Bartels, J.M., Bigham, J.M. (eds.), *Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods*. Soil Science Society of America and America Society of Agronomy, Madison, WI, USA, 1201-1231.
- Unuabonah, E. I., Olu-Owolabi, B. I., Adebowale, K.O., and Ofomaja, A. E. 2007. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated kaolinite clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering*, 292: 202-211.
- Wang, W., Chen, H., and Wang, A. 2007. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Separation and Purification Technology*, 55: 157-164.
- Wang, Y. H., Lin, S. H., and Juang, R.S. 2003. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 102: 291-302.