



بررسی جذب رقابتی روی، کادمیوم و سرب توسط زئولیت طبیعی سمنان

فاطمه بابائی¹، عادل ریحانی تبار²، شاهین اوستان³ و محمد حسین رسولی فرد⁴

1- دانشجوی دکتری رشته خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه زنجان

2 - استادیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

3-دانشیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

4- استادیار گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه زنجان

Fbabaei_a@yahoo.com

چکیده

یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی استفاده از مواد شیمیایی جاذب است. در این تحقیق جذب منفرد و رقابتی فلزات سنگین روی، کادمیوم و سرب از محلول‌های حاوی دو غلظت 10 و 100 پی‌پی‌ام این سه فلز توسط زئولیت معدن سمنان مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD نشان دهنده حضور کلینوپتیلولیت به عنوان کانی غالب در زئولیت مورد مطالعه بود. نتایج نشان داد که در غلظت 10 پی‌پی‌ام رقابت جذب کادمیوم را در مقایسه با دو فلز دیگر بیشتر کاهش داد و جذب روی و سرب یکسان بود. در غلظت 100 پی‌پی‌ام جذب سرب بیشتر از روی و آن نیز بیشتر از کادمیوم شد. لذا به نظر می‌رسد که ترتیب جذب فلزات سنگین توسط زئولیت تابعی از غلظت اولیه این فلزات باشد.

کلمات کلیدی: زئولیت طبیعی، فلزات سنگین، کلینوپتیلولیت، جذب رقابتی

مقدمه

فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست به شمار می‌آیند (آلووی، 1995). این فلزات علاوه بر تأثیر منفی که بر کیفیت خاک دارند، بر تولیدات کشاورزی و کیفیت آب و به تبع آن بر سلامت موجودات زنده تأثیرگذارند (آدریانو، 2001). یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین از آب‌ها و پسابها استفاده از مواد شیمیایی جاذب است. این مواد باید ارزان قیمت، سهل الوصول و از نظر زیستی غیر مضر بوده و توانایی مناسبی برای جذب فلزات سنگین داشته باشند. یکی از مواد مورد استفاده زئولیت‌های طبیعی می‌باشند (آردم و همکاران، 2004). زئولیت‌ها دارای ساختارهای آلومینوسیلیکاتی شامل چهاروجهی‌های $[SiO_4]^{4-}$ و $[AlO_4]^{5-}$ هستند که در همه گوشه‌ها با اشتراک O به یکدیگر متصل شده‌اند. حضور Al در ساختار زئولیت موجب ایجاد بار منفی در شبکه زئولیت می‌شود که توسط کاتیون‌های قلیائی یا قلیائی خاکی خنثی می‌گردد (سیولو، 1996). مهم‌ترین مکانیسم جذب فلزات سنگین توسط زئولیت، تبادل یونی و در درجه بعد رسوب فازهای نامحلول است (مورنو همکاران، 2001). چندین فاکتور موثر بر تبادل یونی توسط زئولیت‌ها عبارتند از غلظت و ماهیت کاتیون‌ها، pH و ساختار بلور زئولیت‌ها (اسپرینسکی و همکاران، 2006). سری‌گزینش پذیری سه فلز سنگین مورد بررسی توسط تستیشویلی و همکاران (1992) به صورت $Cd^{2+} < Zn^{2+} < Pb^{2+}$ ارائه شده است. اوکی و کاوانگ (1997) نیز این ترتیب را به صورت $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$ گزارش کرده‌اند. هدف این تحقیق بررسی جذب منفرد و رقابتی سه فلز سنگین Pb^{2+} ، Zn^{2+} و Cd^{2+} توسط زئولیت طبیعی سمنان در دو غلظت اولیه بود.

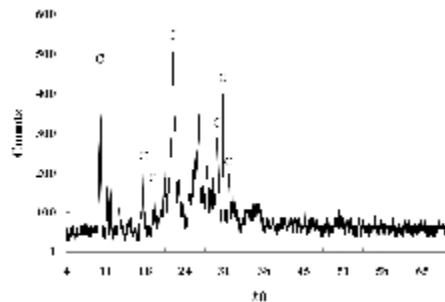


مواد و روشها

نمونه زئولیت طبیعی از معدن سمنان تهیه و در آزمایشگاه با هاون چینی خرد و از غربال 250 مش عبور داده شد. از آنالیز XRD به روش پودری برای تعیین ماهیت کانی‌های تشکیل دهنده زئولیت استفاده شد. تغییرات زمانی جذب فلزات سنگین Zn^{2+} ، Cd^{2+} و Pb^{2+} از منبع نیترات این فلزات در محلول زمینه نیترات کلسیم 0/01 مولار، به صورت منفرد و رقابتی در دو غلظت‌های اولیه 10 و 100 پی‌پی‌ام مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور 1 گرم زئولیت با 20 میلی لیتر محلول نیترات کلسیم 0/01 مولار حاوی غلظت‌های یاد شده فلزات مخلوط شده و پس از تکان دادن در زمان‌های 0/5، 2، 6، 10 و 24 ساعت فیلتر شده و غلظت فلزات در محلول زلال رویی توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

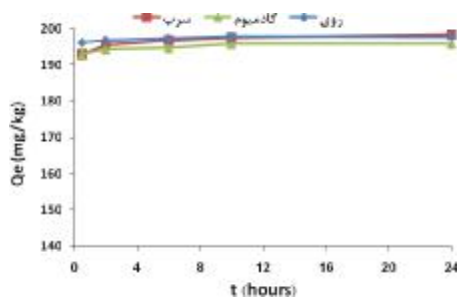
نتایج و بحث

دیفرکتوگرام نشان داده شده در شکل 1 بیانگر حضور کانی کلینوپتیلولیت به عنوان فراوانترین زئولیت در این نمونه است.

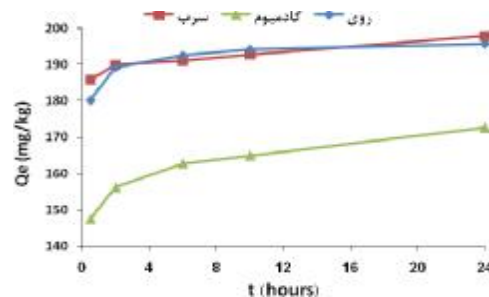


شکل 1- دیفرکتوگرام پراش پرتو ایکس زئولیت طبیعی سمنان

شکل 2 الف و ب به ترتیب تغییرات زمانی جذب سه فلز با و بدون حضور یکدیگر را در غلظت اولیه 10 پی‌پی‌ام نشان می‌دهد. با افزایش زمان، جذب سه فلز در هر دو حالت توسط زئولیت افزایش می‌یابد. بیشترین جذب فلزات سنگین قبل از زمان نیم ساعت رخ می‌دهد که احتمالاً به دلیل جذب این فلزات در سطح خارجی ذرات زئولیت است. بعد از آن پخشیدگی به درون منافذ و کانال‌های زئولیت اتفاق می‌افتد. ترتیب جذب سه فلز در حالت منفرد تقریباً به صورت $Cd^{2+} = Zn^{2+} = Pb^{2+}$ و در حالت رقابتی به صورت $Cd^{2+} < Zn^{2+} = Pb^{2+}$ بود. درصد جذب Pb^{2+} در حالت منفرد به طور تقریبی 0/5-3/5% بیشتر از حالت رقابتی بود. این مقادیر برای Zn^{2+} و Cd^{2+} به ترتیب برابر 8 تا 11/5% و 23 تا 23% بود.



الف

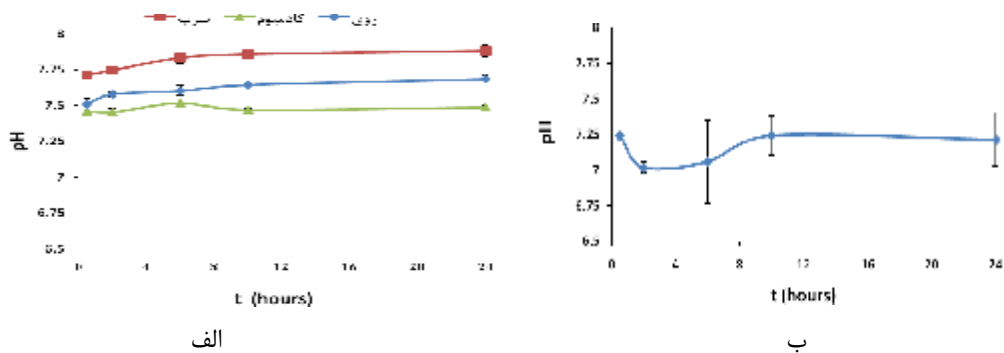


ب



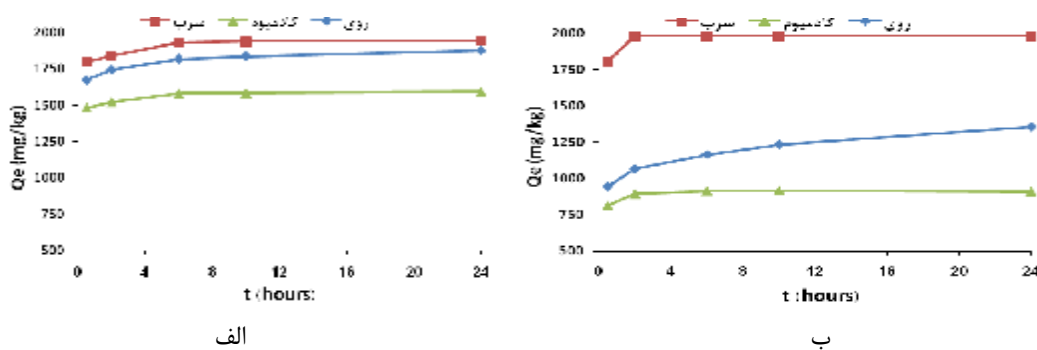
شکل 2- تغییرات زمانی جذب منفرد (الف) و رقابتی (ب) سه فلز Zn^{2+} ، Cd^{2+} و Pb^{2+} در غلظت اولیه 10 پی پی ام توسط زئولیت سمنان

برخلاف Pb^{2+} و Zn^{2+} ، جذب Cd^{2+} در حالت منفرد متفاوت از حالت رقابتی بوده و کاهش بیشتری از خود نشان داد تغییرات زمانی pH محلول در دو حالت جذب منفرد و رقابتی در شکل 3 نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می شود در حالت جذب منفرد pH با زمان قدری افزایش یافته در حالی که در جذب رقابتی در ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش می یابد. pH محلول در جذب منفرد از توالی $Pb^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+}$ پیروی می کند. با افزایش زمان، جذب فلزات سنگین توسط زئولیت افزایش می یابد و لذا با کاهش حضور این فلزات در محلول pH افزایش می یابد. ملاحظه می شود که در سطح غلظت اولیه 10 پی پی ام تفاوت کم در مقادیر جذب فلزات سنگین تفاوت های قابل ملاحظه ای را در مقادیر pH ایجاد کرده است.



شکل 3- تغییرات زمانی pH محلول در دو حالت جذب منفرد (الف) و رقابتی (ب) سه فلز Zn^{2+} ، Cd^{2+} و Pb^{2+} در غلظت اولیه 10 پی پی ام توسط زئولیت سمنان

شکل 4 الف و ب به ترتیب نشان دهنده تغییرات زمانی جذب سه فلز با و بدون حضور یکدیگر در غلظت اولیه 100 پی پی ام است.



شکل 4- تغییرات زمانی جذب منفرد (الف) و رقابتی (ب) سه فلز Zn^{2+} ، Cd^{2+} و Pb^{2+} در غلظت اولیه 100 پی پی ام توسط زئولیت سمنان

ترتیب جذب سه فلز در دو حالت منفرد و رقابتی به صورت $Pb^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+}$ بود. به طوری که ملاحظه می شود افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین منجر به افزایش جذب سرب در مقایسه با روی گردید. با توجه به نتایج به دست آمده به نظر می رسد که ترتیب عمومی برای تمایل به جذب فلزات سنگین توسط زئولیت وجود ندارد و این ترتیب



حداقل تحت تاثیر غلظت اولیه فلزات سنگین است. روند جذب Pb^{2+} در هر دو غلظت در هر دو حالت مشابه هم است که با گزارش اسپرینسکی و همکاران (2006) در مورد جذب این فلز از محلول تک جزئی و چند جزئی حاوی Ni^{+} ، Cu^{2+} و Cd^{2+} مطابقت دارد. سری گزینش پذیری فلزات سنگین مختلف به عوامل فیزیکوشیمیایی و استریوشیمیایی (شیمی آرایش فضائی اتمها) مانند شعاع آبپوشی، آنتالپی آبپوشی و فضای مورد نیاز آنها در میکروپورهای کلینوپتیلولیت بستگی دارد (ینگلزاکیس و همکاران، 2005). مقدار عددی آنتالپی آبپوشی Pb^{2+} (1480- کیلوژول بر مول) دلیل خوبی برای گزینش بیشتر آن توسط کلینوپتیلولیت به شمار می‌رود، این مقدار برای Zn^{2+} و Cd^{2+} به ترتیب برابر 2044- و 1806- کیلوژول بر مول است. بعلاوه، با در نظر گرفتن شعاع آبپوشی کوچک Pb^{2+} (40/1 نانومتر) نسبت به Zn^{2+} (43 نانومتر) و Cd^{2+} (42/6 نانومتر)، توانایی پخشیدگی آن به درون کانالهای کلینوپتیلولیت بیشتر است. احتمالاً دلیل جذب بیشتر Zn^{2+} نسبت به Cd^{2+} این است که Zn^{2+} در محدوده پایین تری از pH (5/2-8/3) نسبت به Cd^{2+} (8-9/5) با گروههای هیدروکسیل تشکیل رسوب می‌دهد که ممکن است به حساب جذب توسط زئولیت گذاشته شود. برای روشن تر شدن موضوع پیشنهاد می‌شود که این آزمایش در pHهای بافر شده انجام شود. از آنجایی که در پسابهای صنعتی غالباً بیش از یک فلز سنگین حضور دارد لذا بررسی بیشتر جذب رقابتی این فلزات از اهمیت زیادی برخوردار است. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که زئولیت طبیعی سمنان در غلظت‌های بالای فلزات سنگین کارایی بیشتری برای حذف سرب در مقایسه با روی و کادمیوم از پسابهای صنعتی دارد.

منابع

- Adriano DC, 2001. Trace elements in terrestrial environments biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- Alloway BJ, 1995. Heavy metals in soils. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Erdem E, N Karapinar, and R Donat, 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Colloid Interface Sci 280: 309–314.
- Inglezakis VJ, AA Zorpas, MD Loizidou, HP Grigoropoulou, 2005. The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals. Separation and Purification Technology 46: 202–207.
- Moreno, N., X. Querol, A. Alastuey, A. Garcia-Sanchez, A.L. Soler, and C. Ayora. 2001. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic materials synthesized from coal fly ash. International symposium, center for applied energy research, university of Kentucky, 28.
- Ouki SK, and M Kavannagh, 1997. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal contaminated effluents, Waste Manage. Res 15: 383–394.
- Sprynsky M, Buszewski B, AP Terzyk, and JN snik, 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. Journal of Colloid and Interface Science 304: 21–28.
- Tsitsishvili G, T Andronikashvili, G Kirov, and L Filizova, 1992. Natural zeolites. Ellis Horwood (Edt). New York.