

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



مقاله نویسی علوم انسانی



اصول تنظیم قراردادها



آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله

مطالعه مروری استفاده از زئولیت های مصنوعی برای برداشت آرسنیک از آب های آلوده

*مهران احمدپور^۱، حکیمه سرگزی^۲، محمد فرهنگی^۲

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت آبزیان، دانشگاه تهران

چکیده

آرسنیک، آلاینده ای خطرناک در آب های آشامیدنی است که باعث التهاب پوست و سرطان سینه می شود. در تحقیق موجود استفاده از انواع زئولیت های مصنوعی برای حذف آرسنیک از آب به روش EPA MCL دردمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایشات بمنظور برداشت آرسنیک باعمل کرد pH صورت گرفت. تأثیر غلظت مقدماتی آرسنیک و نسبت مایع به جامد در واکنش مورد بررسی قرار گرفته است. زئولیت $[NH_4^+ / H]$ (NY6) نشان داد، ظرفیت برداشت آرسنیک بطورمعنی داری در محدوده pH اولیه ۱۲-۲ صورت می گیرد. زئولیت NY6 با بافری کردن pH اولیه تا $3.5 < pH < 7$ به این عملکرد دست یافت. میزان بالای آلومینیم NY6 (نسبت پایین Si : Al)، عاملی مهمی بر کارایی این زئولیت نسبت به زئولیت های دیگر (نسبت بالا Si : Al) است. ظرفیت بافری مناسب NY6 عامل مهمی در کاهش هزینه مصرف و صرفه جویی در زمان فرآیند برای تصفیه پساب صنعتی می باشد.

واژه های کلیدی: آرسنیک، زئولیت مصنوعی، جذب، آب آلوده، pH.

۱- مقدمه

وجود آرسنیک در آب، به خاطر رسوب مواد معدنی از قشر زیرزمینی و یا از مبدأ مربوط به تکامل انسان مثل استخراج ترکیبات آرسنیک مصنوعی از تصفیه خانه های فلزی، آفت کش های کشاورزی، خشک کننده ها و نگه دارنده های چوبی می باشد. وجود آرسنیک در ذخایر آب، باعث التهاب پوست آرسنیک، سرطان سینه، تأثیرات عصب شناسی، رشد بیش از حد کبد، بیماری قلبی و سرطان های داخلی شود. برای برداشتن آرسنیک از آب، چندین روش توسعه یافته است. جذب سطحی، تبادل آنیون، اسموز معکوس و فرآیندهای انعقاد، نمونه هایی از این تکنیک های معمول هستند. از آلومینا (اکسیدهای آلومینوم) و اکسیدهای آهن هیدرید، به طور معمول برای برداشتن آرسنیک در متدهای جذب سطحی و انعقاد استفاده شده است. زئولیت ها به خاطر ظرفیت تبدالی شان شناخته شده هستند. نقش زئولیت ها در تبدیل فضولات خطرناک مایع و فلزات جامد سمی به محصولات قابل قبول محیطی شناخته شده است. چند زئولیت طبیعی و مصنوعی همچون SZpl, Chabazite, Clinoptilolite, 5 A و 13 X به عنوان نمونه های موجود برای برداشتن آرسنیک از آب استفاده شده اند. زئولیت های مصنوعی مانند زئولیت های طبیعی به خاطر خواص فیزیکی - شیمیایی شناخته شده برای جذب آرسنیک موثر هستند. مطالعه حاضر به منظور تأثیر زئولیت های مصنوعی Y, Ferrierite, ZSM-5 و Beta با توجه به فرمهای H^+ و NH_4^+ آنها، برای برداشتن آرسنات از آب در دامنه وسیعی از pH صورت گرفت. در گزارشات منتشر شده درباره ی برداشتن آرسنیک با استفاده از آلومینای فعال شده، جذب سطحی از طریق تبادل و جایجایی بیان شده است. این پدیده برای مواد معدنی فیلسیلیکات ها نیز مشاهده شده است مشاهده شده است که شکل های H^+ و NH_4^+ زئولیت های مصنوعی ظرفیت برداشتن آرسنات را تا ۵۰ ppt < در عرض ۱۵ دقیقه داشتند. این جذب ماکزیمم سطح آلاینده قابل قبول MCL موجود

*m_ahmadpor66@ut.ac.com



برای آرسنیک در ایالات متحده آمریکا است. در اینجا توجه خاص به توانایی زئولیت در برداشتن آرسنیک تا غلظت زیر ۱۰ ppb شده است وقتی که MCL از سال ۲۰۰۶ توسط آژانس حفاظت محیطی ایالات متحده آمریکا به ثبت رسید.

۲- مواد و روش ها

نمونه های متفاوت تجاری زئولیت (Y، ZSM-5، BETA، Ferrierite) براساس H^+ و NH_4^+ شان (USA zeolite International) آماده شدند. محلول های آرسنیک از حل کردن $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ در آب مقطر بدست آمد. یک محلول مایع (۲۰ ml) از آرسنات حل شده با نمونه ی زئولیت ۲ گرم در یک بطری ترکیب شده و در دمای اتاق نگه داری شدند. درآزمایشات مقدماتی عملکرد همه ی زئولیت ها را در غلظت ثابت A_5 (آرسنات)، pH و نسبت مایع به جامد برای دوره ی ۳ ساعته بررسی شد. تحقیقات بعدی، با زئولیت NY6 انجام شد. یک دوره ی واکنش ثابت ۳۰ دقیقه ای برای مطالعات به کار گرفته شد. در این دوره pH و تأثیرات نسبت مایع به جامد مورد بررسی قرار گرفت. بعداز انجام واکنش، از سوسپانسیون (تعلیق) فوق به منظور جداسازی فاز جامد از مایع عمل سانتریفوژ صورت گرفت (5 min, 3600 rpm, Beckman CS-6KR Centrifuge). سپس از صافی رد شدند (0.2 mm nylon syringe filter). pH واکنش با زئولیت قبل و بعداز آزمایش اندازه گیری شد. برای احیاء زئولیت از محلول ۰/۱ نرمال سود (NaOH) با $pH = 12.5$ و محلول ۰/۱ نرمال اسیدکلریدریک (HCL) با $pH = 0.8$ استفاده شد. بعد از عکس العمل زئولیت در برداشتن آرسنیک از محلول، زئولیت ها به مدت ۱۵ ساعت درمحلول اسید و قلیا قرار گرفته و نهایتاً شسته شدند. زئولیت احیاء شده مجدداً به محلول آرسنیک آغشته شد. تجزیه شیمیایی آرسنیک با استفاده از طیف نمایی اتمی به روش اسپکتروسکوپی (Perkin Elmer ICP-AES) Elmer Optima 3300DV و یا طیف سنج اتمی گرافیکی به روش Perkin Elmer 5100ZL (GFAAS) انجام شد. حد آشکارسازی آرسنیک برای ICP-AES و GFAAS به ترتیب، ۳۳ و ۲ ppb بود. زئولیت ها با کمک اشعه ی X (Rigaku Miniflex) با استفاده از پرتوافکنی $Cu K\alpha$ (30 Kv, 15 mA) بین 2θ - ۶۰ در سرعت $4\theta / min$ مشخص شد. تغییرات ظرفیت بافری pH برای نمونه های زئولیت NY6 واکنش یافته و واکنش نیافته، از طریق تیتراسیون با NaOH صورت گرفت. ذرات زئولیتی قبل از تیتراسیون، با آب مقطر شسته شدند، تا زمانی که هیچ تغییری در رسانایی خاص محلول مشاهده نشد ($< 50 \mu S/cm$). شدت بافری تجربی سوسپانسیون به عنوان یک کارکرد pH با استفاده از معادله ی زیر محاسبه شد:

$$(1) \text{ شدت بافر} = \frac{[pH_i - pH_{i-1}]}{[(mole NaOH)_i - (mole NaOH)_{i-1}]}$$

شدت بافری، ارزیابی ظرفیت زئولیت برای کاهش تغییرات pH در طی افزودن قلیا را ارائه می دهد.

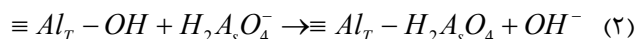
۳- نتایج

۳-۱- تأثیر زمان بر انواع زئولیت

۴ زئولیت مختلف (Y، ZSM-5، Ferrierite و Beta) برای مطالعات مربوط به حذف آرسنیک انتخاب شدند. هدف از انتخاب این زئولیت ها، بررسی تأثیر ساختار زئولیت و ترکیب شیمیایی (نسبت Al:Si) بر روی واکنش برداشتن آرسنیک بود. نتایج واکنش آرسنیک توسط زئولیت های متفاوت در شکل ۱ نشان داده می شود. واکنش به مدت ۳ ساعت با غلظت اولیه ی آرسنیک ۵ میلیگرم درلیتر آرسنیک انجام شد. H^+ / Y (NY6)، NH_4^+ / Y (HY6) و $H^+ / Beta$ (HB) برداشتن آرسنات بطور معنی داری موثر بودند. در واقع، H^+ / Y (NY6)، آرسنات را تا غلظت زیر ۵۰ ppb کاهش داد. این ظرفیت برداشت آرسنیک توسط USEPA مورد تایید است. واکنش ها با این زئولیت ها در مدت ۱۵ انجام شد. زئولیت های $H^+ / Ferrierite$ (NFER)، $H_4^+ / ZSM-5$ (NZ)، H^+ / Y (HYLO) و H^+ / Y (HYLO) در واکنش برداشت آرسنیک موثر نبودند.



ظرفیت متفاوت آرسنیک زئولیت های مدل Y در برداشت آرسنیک نشان داد که این درساختار آنها نسبت Si/Al نقش مهمی درعمل زئولیت ها دارند. واکنش مبادله ی لیگاند فرضیه ای برای $H_2A_5O_4^-$ به صورت زیر نشان داده می شود:



برای بیان این واکنش، گروه آلومینول ترمینال زئولیت، با نماد $\equiv Al_T - OH$ مشخص می شود.

۲-۲- تأثیر pH

آزمایشاتی انجام شده در دامنه pH مختلف برای بیان تاثیر زئولیت NH_4^+ / Y (NY6) در برداشتن آرسنیک صورت گرفت. میزان pH اولیه ی آزمایش $13/2 - 0/76$ بود. توصیف اشعه ی X، قبل و بعد از واکنش برداشت آرسنیک انجام شد تا تغییرات ساختاری را در مواد زئولیت در نتیجه تغییر pH بررسی کند (شکل ۳). غلظت آرسنیک اولیه ی محلول، ۵ ppm بود و زمان واکنش ۳۰ دقیقه بود. زئولیت NH_4^+ / Y (NY6) بیشترین ظرفیت را برای برداشتن آرسنیک بر روی دامنه ی pH اولیه ی ۱۲-۲ نشان داد (شکل ۲). در دامنه ی مشخص شده pH، غلظت آرسنیک بعد از واکنش توسط (ICP-AES) زیر ۳۳ ppb بیان شد. ساختار این زئولیت بر روی این دامنه ی pH، ثابت باقی ماند که در الگوهای XRD مشخص است (شکل ۳). با این وجود در pH اولیه ی ۱۳/۲ ساختار زئولیت ناپایدار بود که عمدتاً باعث تغییر به آلومینوسیلیکات متبلور ضعیف می شود. غلظت های محلول Al و Si نشان داد که کمتر از ۱٪ زئولیت قابل حل بود که نشان می دهد که فقدان مکان های جذب آرسنات به خاطر حل جامد، منبع قابلیت جذب کاهش یافته نبود.

سری دوم آزمایشات جذب گروهی را نشان داد که در شکل ۴A نشان داده می شود. در pH اولیه بالا (۱۳/۲)، ساختار زئولیت مجدداً ناپایدار بود که این عمل باعث شکل گیری آلومینوسیلیکات متبلور ضعیف در آنها شد. بدلیل آنکه آلومینوسیلیکات هنوز در این pH موجود بود، نتایج نشان می دهند که جذب آرسنات به خاطر رقابت با OH^- مایع در pH آزمایش نهایی کاهش یافت (معادله ۲). در پایین ترین pH اولیه (۰/۷۶)، ساختار زئولیت سالم ماند، اما قابلیت برداشت آرسنات حدود ۳٪ کاهش یافت. علت کاهش ظرفیت برداشت تبدیل آرسنات از $H_2A_5O_4^-$ به $H_3A_5O_4^0$ در pH مربوطه است. این کاهش جذب آرسنات در مواد معدنی رسی نیز مشاهده می شود، زمانی که pH به زیر ۳ می رسد.

در تحقیق مربوط به pH، مشاهده شد که زئولیت قابلیت زیادی برای بافری کردن محلول های قلیایی و اسیدی بالا دارد. آزمایشات تیتراسیون با نمونه های زئولیت NY6 واکنش یافته و واکنش نیافته با آرسنات انجام شد تا قابلیت بافری pH زئولیت را نزدیک نقطه ی انتقال قلیایی ارزیابی کند (شکل ۲ و ۴A). افزایش قلیا و شدت بافری ۳ نمونه زئولیت در شکل ۵A نشان داده می شود. زئولیت تصفیه نشده و زئولیتی که در یک pH اولیه ۱۲-۲ واکنش داده است (pH نهایی ۷/۳) سوسپانسیون موازنه از pH را برابر $5/5 \pm 0/2$ ($n=3$) و ۷/۵ به ترتیب نشان داد. نتایج تأثیر تغییر شکل ساختاری مشاهده شده در زئولیت بالای یک pH اولیه ی ۱۳ را تأیید می کنند و نشان می دهند که محافظت بافت زئولیت برای بافری pH کافی در دستیابی به برداشت موثر آرسنات تحت شرایط این آزمایشات امر مهمی است.

۳-۳- اثرات غلظت آرسنیک اولیه

تأثیر غلظت اولیه ی آرسنیک در واکنش های مختلف در زئولیت (NY6) NH_4^+ / Y برای یک دوره ۳ ساعته مورد بررسی قرار گرفت. غلظت آرسنیک اولیه ۱۰۰ و ۵۰، ۵، ۱، ۰/۵ ارزیابی شد و نتایج در شکل ۶ نشان داده می شود. همه آزمایشات کاهش غلظت آرسنیک را به عنوان یک کارکرد زمانی نشان داد. غلظت های اولیه آرسنیک ۱ و ۰/۵ ppm، درمدت زمان ۱۵ دقیقه، غلظت تا زیر ۲ ppb ($0/02$ ppm) کاهش یافت. غلظت آرسنیک اولیه ۵ ppm تا زیر ۳۳ ppb ($0/03$ ppm) تا زیر ۳۳ ppb



۰۰۳۳) در همان دوره ی زمانی کاهش یافت. بیش از ۹۰٪ جابجایی آرسنیک در مدت ۱۵ ساعت، برای غلظت های اولیه ی ۱۰۰ ppm و ۵۰ ppm بدست آمد.

۳-۴- اثرات نسبت مایع به جامد

اثرات نسبت مایع به جامد در واکنش گروهی برای مشخص کردن کمیت مطلوب زئولیت جامد برای برداشتن آرسنیک تا زیر سطح مطلوب مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). نسبت های مایع به جامد بین دامنه های ۵-۱۰۰۰ ml/g مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات نشان داد، نسبت های ۵ ml/g و ۱۰ ml/g برای برداشتن آرسنیک تا غلظت زیر ۵۰ ppb (۵۰ ppm) ۰۰۵) بی نهایت موثر بودند. برداشت آرسنیک در نسبت های بالاتر مایع به جامد به آن اندازه موثر نبود. شاید این به خاطر قابلیت کم تبادل لیگاند در زئولیت NH_4^+ / Y (NY6) در زمان واکنش ۳۰ دقیقه باشد.

۳-۵- ترمیم زئولیت ها

مطالعات مربوط به احیاء بر روی زئولیت NH_4^+ / Y (NY6) انجام شده است. در احیاء زئولیت با اسیدکلریدریک N ۰/۱، تنها ۱٪ آرسنیک جذب شده توسط زئولیت، احیاء شد. با این حال قابلیت برداشت آرسنیک بدون تغییر بود. در ترمیم قلیایی با سود N ۰/۱، ۳۰٪ آرسنیک جذب شده توسط زئولیتی احیاء یافت. این نتایج نشان می دهند که طراحی محلول های موثر تر برای احیاء زئولیت باید از شرایط پایه ای اجتناب کند.

۴- بحث

زئولیت های NH_4^+ / Y (NY6)، H^+ / Y (NY6) $H^+ / Beta$ (H^B)، برای برداشتن آرسنیک در یک زمان خیلی کوتاه (۱۵ دقیقه)، بی نهایت موثر بودند. نتایج بدست آمده از مطالعات پیشین با نتایج فوق برای زئولیت NY6 در جدول ۲ مقایسه شده است. زئولیت NY6 در دامنه pH اولیه ۱۲-۲ پایدار بود و برداشت آرسنیک در این محدوده خیلی بود. عملکرد خوب زئولیت NY6 در دامنه pH اولیه را می توان به قابلیت بافری pH این زئولیت نسبت داد. بطور کلی زئولیت هایی با نسبت پایین تر Si:Al از نظر ساختاری، قابلیت بیشتر برای برداشت آرسنیک، در نتیجه غلظت های گروه های سطحی آلومینول نشان دادند. این نتایج برای استفاده زئولیت های مصنوعی موجود تجاری برای تصفیه آبهای آلوده و پساب فصولات صنعتی امیدوار کننده هستند. این مواد ظرفیت (قابلیت) مبادله ی کاتیون، جذب آنیون و هیدرولیز اسید آلاینده های ارگانیک را دارند.

منابع

- 1- Gul, A.; Yilmaz, M. and Isilak, Z. 2009. Acute Toxicity of Zinc Sulphate ($ZnSO_4.H_2O$) to Guppies (*Poecilia reticulata*). Journal of Science, 22(2), 59-65.

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



مقاله نویسی علوم انسانی



اصول تنظیم قراردادها



آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله