



سنتز نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت - پلی آکریلونیتریل به منظور حذف زیرکونیم از محلول‌های آبی: بررسی و ارزیابی عوامل تأثیرگذار بر فرایند جذب، پارامترهای سینتیکی، ترمودینامیکی و ایزوترم‌های جذبی

سعید حبیب‌اللهی^۱، مژگان ایروانی^{۲*}، علیرضا زارعان^۱

۱. گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی: ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران - ایران

۲. پژوهشکده‌ی راکتور و ایمنی هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۱۵۸۹-۸۱۴۶۵، اصفهان - ایران

*Email: mojganiravani@yahoo.com

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۷/۲۹ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۴/۱۹

چکیده

در این پژوهش کامپوزیت‌هایی با استفاده از پلی‌اکریلونیتریل و ژئولیت نانوکلینوپتیلولیت تهیه شد. کامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های SEM، DTG، FT-IR، XRF، XRD مورد شناسایی قرار گرفتند و در نهایت جذب یون زیرکونیم از محلول‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفت. در این نانوجاذب نانو ژئولیت کلینوپتیلولیت به عنوان جزء فعال برای جذب یون زیرکونیم عمل می‌کند و پلی‌اکریلونیتریل نقش متصل‌کننده را دارد. به علاوه با تغییر اندازه ذرات ژئولیت از میکرومتر به مقیاس نانو، علاوه بر افزایش ظرفیت، سینتیک فرایند جذب نیز به شدت افزایش یافت. سرعت جذب توسط نانوکامپوزیت بسیار سریع بوده و بیش از ۷۵٪ از بیشینه ظرفیت جذب برای زیرکونیم در ۵ ساعت اول به دست آمد. تصویر SEM نشان داد که ذرات ژئولیت توسط پلیمر PAN به یکدیگر متصل شده‌اند. ساختار متخلخل نانوکامپوزیت اجازه نفوذ یون‌های موجود در محلول به درون دانه‌های نانوکامپوزیت و رسیدن به جایگاه تعویض یون را فراهم کرد. اثر پارامترهای pH، دما، زمان و غلظت بر میزان جذب بررسی گردید. زمان تماس و pH بهینه به ترتیب ۲۴ ساعت و ۲ بود. بیشینه ظرفیت جذب نانو کامپوزیت 18.65 mg.g^{-1} به دست آمد. جاذب در شرایط بهینه توانایی حذف ۸۰٪ از یون زیرکونیم از یک محلول 0.1 meq.mL^{-1} را دارد. هم‌چنین پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی استخراج شد. داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضرایب همبستگی بسیار خوبی برازش شدند. به‌علاوه مقادیر تئوری به دست آمده از معادله با مقادیر تجربی توافق خوبی نشان داد. لذا می‌توان معادله سینتیکی شبه درجه دوم را مدل مناسبی به منظور تفسیر داده‌های تجربی دانست. توافق داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان داد مرحله تعیین‌کننده سرعت، مرحله تعویض یون است. به‌علاوه ثابت سرعت جذب توسط نانوکامپوزیت نسبت به کامپوزیت کلینوپتیلولیت-پلی‌اکریلونیتریل ماکرومتری مقادیر بیش‌تری را نشان داد. به عبارتی جذب یون زیرکونیم بر روی نانوکامپوزیت با سرعت قابل ملاحظه‌ای نسبت به کامپوزیت ساخته شده با ژئولیت با ابعاد ماکرو انجام شد. ΔH° مثبت و ΔG° منفی نشان داد که فرایند جذب زیرکونیم گرماگیر و خودبه‌خودی است. داده‌های تعادلی با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوچ ارزیابی شد. براساس مدل ایزوترمی دوبینین-رادشکوچ، جذب یون زیرکونیم از طریق فرایند تعویض یون انجام می‌شود. مقادیر به دست آمده برای R_L در محدوده‌ی ۰ تا ۱ بود که نشان‌دهنده‌ی ماهیت مطلوب فرایند جذب زیرکونیم می‌باشد. مقایسه مقادیر Q_0 به دست آمده برای جاذب‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت دارای بیش‌ترین ظرفیت جذبی برای یون زیرکونیم می‌باشد. این مقدار بالای Q_0 را می‌توان با توجه به ابعاد نانومتری کامپوزیت توجیه کرد.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت- پلی آکریلونیتریل، زیرکونیم، پارامترهای سینتیکی، پارامترهای ترمودینامیکی، ایزوترم‌های جذبی، بازیابی





Synthesis of Clinoptilolite-Polyacrylonitrile nano Composite for removal of zirconium from aqueous solution: Investigation and evaluation of effective parameters on sorption process, kinetic, thermodynamic and adsorption isotherms parameters

S. Habibollahi¹, M. Iravani^{*2}, A.R. Zarean¹

1. Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-4697, Tehran, Iran

2. Reactor and Nuclear Safety Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.Box: 81465-1589, Esfahan - Iran

Research Article

Received 21.10.2018, Accepted 10.7.2019

Abstract

In the present research, composite adsorbents consisting of nano clinoptilolite and polyacrylonitrile (PAN) were prepared. The synthesized composites were characterized by XRD, XRF, FT-IR, DTG and SEM analysis techniques, and finally the adsorption behavior of the composites toward zirconium was investigated. In this nano adsorbent, nano-zeolite clinoptilolite acts as an active component for the absorption of zirconium ions, and polyacrylonitrile plays a binding role. In addition, by changing the size of zeolite particles from micrometer to nanoscale, the adsorption capacity and the kinetic of the adsorption process was increased significantly. The absorption rate by nanocomposites was very rapid and more than 75% of the maximum absorption capacity for zirconium was obtained in the first 5 hours. The SEM image showed that zeolite particles are bonded to each other by a PAN polymer. The porous structure of the nanocomposite allowed permeation of the ions from solution into nanocomposite beads and reaching the ion exchange sites. The effect of pH, initial ion concentration, contact time, and temperature were examined. The optimum contact time and pH were 24 h and 2, respectively. The maximum adsorption capacity of the composite was 18.65 mg.g^{-1} and the composite was able to remove 80% of Zr^{+4} from 0.01 meq.mL^{-1} aqueous solutions. The kinetic and thermodynamic parameters were extracted. The experimental data were well fitted with a pseudo-second order kinetic model with good correlation coefficients. In addition, the theoretical values obtained from the equation showed a good agreement with experimental values. Therefore, the pseudo-second order kinetic equation can be considered as a suitable model for interpreting experimental data. The agreement of the experimental data with the Pseudo-second order kinetic model showed that overall rate constant controlled by chemical sorption. In addition, the constant rate of absorption by nanocomposites was higher than that of a clinoptilolite-polyacrylonitrile-macrometric composite. In other words, the absorption of zirconium ion on nanocomposite was significantly higher than that of a zeolite composite with macro dimensions. Positive ΔH° and negative ΔG° were indicative of the endothermic and spontaneous nature of process. The equilibrium data were analyzed by the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich isotherm models. D-R isotherm model indicated that ions were uptake through an ion exchange process. The obtained R_L values range between 0 to 1, indicating Zr adsorption was favorable. Comparison of Q_0 values for adsorbents showed that the nanocomposite has the highest absorption capacity for zirconium ion. This high Q_0 value can be explained by the nanoscale size of the composite.

Keywords: Clinoptilolite-polyacrylonitrile nano composite, Zirconium, Kinetic Parameters, Thermodynamic Parameters, Adsorption Isotherm, Recovery



۱. مقدمه

پسمان‌های رادیواکتیو یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی می‌باشند که تصفیه آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است [۱، ۲]. زیرکونیم یکی از مهم‌ترین رادیونوکلئیدهای موجود در پسمان‌های رادیواکتیو به ویژه پسمان‌های ناشی از سوخت رآکتورهای هسته‌ای به شمار می‌رود و تصفیه آن مورد توجه ویژه قرار گرفته است. طی سال‌های گذشته، پژوهش‌های مختلفی برای حذف زیرکونیم با استفاده از انواع جاذب‌ها صورت گرفته است. ژانگ به بررسی جداسازی Zr موجود در پساب‌های هسته‌ای توسط سلیکاژل پرداخت [۳]. لیانگ اندازه‌گیری غلظت‌های ناچیز فلزات شامل Zr را با استفاده از ICP-MS مورد مطالعه قرار داد [۴]. اونیشی از پلیمر ژل آلزینات برای حذف Zr از محلول سوخت مصرف شده، استفاده کرد [۵].

گسترش روزافزون کاربردهای زیرکونیم در عرصه‌های گوناگون علم و فن‌آوری و صنایع پیشرفته امروزی، پژوهش‌گران را بر آن داشته است تا روش‌های بی‌شماری برای اندازه‌گیری این کاتیون ارائه دهند که بیش‌تر آن‌ها نیازمند مراحل جداسازی و پیش‌تغلیظ می‌باشند. برخی از این روش‌ها شامل طیف‌سنجی و پرتو ایکس [۶]، رادیومتری [۷-۸]، فعال‌سازی نوترونی [۹] و فتومتری [۱۰، ۱۱] می‌باشند که استفاده از جاذب‌های معدنی نظیر زئولیت‌ها به‌ویژه زئولیت طبیعی بسیار مورد توجه است [۱۲]. استفاده از جاذب‌های معدنی و به ویژه زئولیت‌ها به علت پایداری بالا در برابر پرتو و دمای بالا، ظرفیت جذبی و گزینش‌پذیری مناسب مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. کلینوپتیلولیت نسبت به سایر زئولیت‌های سنتزی پایداری بیش‌تری در برابر پرتوهای رادیواکتیو دارد. به علاوه با تغییر اندازه جاذب‌ها از میکرومتر به مقیاس نانو، علاوه بر افزایش ظرفیت، سینتیک فرایند جذب نیز به شدت قابل افزایش است [۱۳]. اما یکی از مشکلات اساسی در کاربرد نانوجاذب‌ها، جداسازی آن‌ها از محیط پس از سنتز و هم‌چنین تکمیل فرایند جذب است. در روش پیمانه‌ای، جداسازی نانوزئولیت‌ها از محیط زمان‌بر و مشکل است و در فرایند ستونی، به علت استحکام مکانیکی پایین و عدم شکل‌گراولی مناسب، منجر به انسداد ستون می‌شوند. سنتز و استفاده از جاذب‌های نانوکامپوزیتی با پلی‌مرهای متصل‌کننده می‌تواند راه‌حل این مشکل باشد [۱۴، ۱۵]. در این جاذب‌ها ماده معدنی به عنوان جزء فعال برای جذب رادیونوکلئیدها عمل می‌کند و ترکیب آلی نقش متصل‌کننده را دارد. یکی از پلی‌مرهای

مرسوم که به عنوان متصل‌کننده در ساخت کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، پلی‌آکریلونیتریل است. از جمله ویژگی‌هایی که این پلی‌مر را برای سنتز کامپوزیت‌ها مناسب می‌سازد، سختی و مقاومت این پلی‌مر در بیش‌تر حلال‌ها و محیط‌های شیمیایی و پایداری آن در برابر پرتوهای رادیواکتیو، نور خورشید، گرما و میکروارگانیسم‌ها است [۱۶].

در این پژوهش به منظور بالا بردن سرعت و ظرفیت جذب زیرکونیم، یک تعویض‌گر یونی کامپوزیتی جدید براساس پلی‌مر پلی‌آکریلونیتریل و نانوزئولیت کلینوپتیلولیت سنتز گردید. کارایی نانوکامپوزیت سنتز شده در جذب یون زیرکونیم مورد ارزیابی قرار گرفت. تاکنون هیچ مقاله‌ای در زمینه استفاده از نانوزئولیت کلینوپتیلولیت به منظور جذب یون زیرکونیم منتشر نشده است. هم‌چنین با توجه به معضلات استفاده از زئولیت‌ها در ابعاد نانو در سیستم‌های بچ یا پیوسته، تبدیل این نانوذرات به دانه‌های کامپوزیتی و استفاده از آن‌ها برای جذب یون زیرکونیم برای اولین بار انجام شده که به طور هم‌زمان از قابلیت‌های جذبی یک نانو زئولیت ولی در ابعاد میکرومتری استفاده شده است. از اطلاعات به دست آمده جهت مطالعات سینتیکی، ترمودینامیکی و رسم ایزوترم‌های جذبی استفاده شد.

۲. تجربی

۲.۱ مواد شیمیایی مورد استفاده

زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی (CP) از معادن واقع در شهر سمنان تهیه شد. پلی‌آکریلونیتریل (PAN) از شرکت پلی‌اکریل اصفهان تهیه شد. کلریدریک اسید، نیتریک اسید، سولفوریک اسید، آمونیاک، سدیم هیدروکسید، زیرکونیم کلرید و دی‌متیل‌فرمامید (DMF) از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

۲.۲ تهیه و آماده‌سازی نانو کلینوپتیلولیت (NCP)

مقدار ۵۰ g از کلوخه‌های زئولیت CP، پس از خرد شدن به روش مکانیکی با استفاده از هاون و تبدیل کلوخه‌ها به ذراتی با ابعاد میکرومتر، برای مدت ۱۲ ساعت توسط آسیاب سیاره‌ای^۱ مدل SP4 ساخت شرکت فراپژوهش ایران، با فنجان و گلوله‌های فولادی که نسبت وزن گلوله‌ها به پودر ۱۰ به ۱ بود آسیاب شد تا ذرات CP با ابعاد نانومتر تهیه شود. سپس جهت حذف ناخالصی‌های مغناطیسی احتمالی (ذرات آهن) وارد شده به ذرات CP در مرحله آسیاب و هم‌چنین شسته

1. Plantry Ball Mill



۵.۲ بررسی فرایند جذب یون زیرکونیم

فرایند جذب یون زیرکونیم با استفاده از جاذب سنتز شده انجام شد. به منظور حصول بیشینه ظرفیت جذب، اثر پارامترهای مختلف که در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرند، بر کارایی جاذب‌ها بررسی و شرایط بهینه انتخاب شد.

مقدار 0.05 g از جاذب‌ها در ظروف پلی‌اتیلن در مجاورت 10 mL محلول یون زیرکونیم با غلظت مشخص، برای زمان معلوم و در دمای معینی هم زده شد. پس از هر آزمایش، کامپوزیت کلینوپتیلولیت CP-PAN با استفاده از سانتریفیوژ و نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت NCP-PAN به کمک کاغذ صافی از محلول جدا و میزان یون زیرکونیم باقی‌مانده در محلول با دستگاه پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) مدل Integra-XL ساخت شرکت GBC استرالیا در طول موج 339.198 nm اندازه‌گیری شد.

با استفاده از روابط (۱) و (۲)، مقدار ظرفیت جذب q (meq.g^{-1}) و K_d ضریب توزیع (mL.g^{-1}) هر جاذب نسبت به یون زیرکونیم محاسبه شد.

$$q = (C_i - C_f) \times V/m \quad (1)$$

$$K_d = (C_i - C_f)/C_f \times (V/m) \quad (2)$$

در این دو رابطه C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه کاتیون و غلظت تعادلی آن بعد از فرایند جذب برحسب meq.mL^{-1} ، V حجم محلول اولیه برحسب mL و m وزن جاذب برحسب g می‌باشد.

۳. نتایج و بحث

۱.۳ شناسایی و تعیین ساختار نمونه

نانوکامپوزیت سنتز شده با روش XRD مورد شناسایی قرار گرفت (شکل ۱). با مقایسه الگوهای پراش نمونه با مرجع [۱۸] مشخص شد که نمونه کانی زئولیتی از نوع کلینوپتیلولیت با خطوط شاخص در 2θ های 9.8 ، 22.4 ، 22.5 ، 22.8 و 30.1 درجه است (شکل ۱ الف). در الگوی پراش NCP-PAN (شکل ۱ ب) موقعیت خطوط در مقایسه با زئولیت اولیه تغییر نکرده است که نشان‌دهنده عدم تغییر ساختار بلورین نانوزئولیت در حین فرایند تهیه کامپوزیت می‌باشد. اما به علت ماهیت آمورف پلی‌مر پلی‌آکریلونیتریل، قله‌ها در مقایسه با زئولیت اولیه پهن‌تر و از شدت کم‌تری برخوردارند. به منظور بررسی ابعاد نانوزئولیت از نتایج XRD با استفاده از معادله شرر بهره گرفته شد که از آن طریق ابعاد نانوذرات زئولیت در محدوده 19.8 nm است.

شدن و از بین بردن ناخالصی‌های محلول در آب، پودر تهیه شده با استفاده از آب دوبار تقطیر و در مجاورت آهن‌ربا در دمای 70°C به مدت زمان 24 ساعت در شرایط هم‌زدن دایمی، رفلکس شد. در محدوده‌های زمانی هر یک ساعت، آهن‌ربا از تعلیق خارج و براده‌های آهن از روی آن شستشو می‌شد؛ بدین‌ترتیب ناخالصی‌های مغناطیسی احتمالی (ذرات آهن) وارد شده به ذرات CP در مرحله آسیاب حذف گردید. نمونه چندین بار با آب مقطر دیونیزه شده شستشو داده شد تا ناخالصی‌های موجود در آن کاملاً خارج شود و NCP به وسیله دستگاه سانتریفیوژ از محلول جدا شدند [۱۷].

۳.۲ تهیه نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت (NCP-PAN)

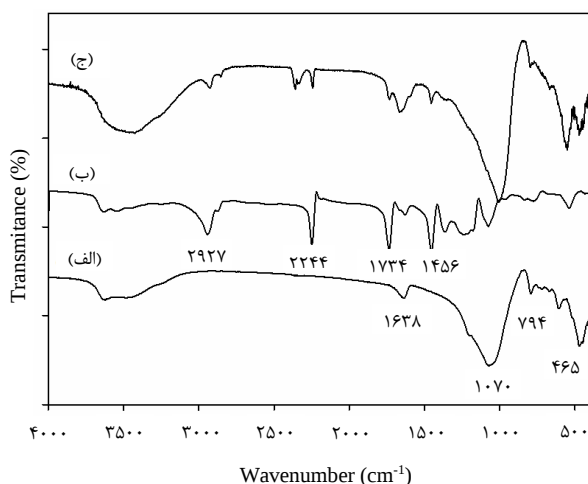
برای سنتز نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت محلول 0.4 g گرم از PAN در 6 mL دی‌متیل فرمامید در دمای 60°C تهیه شد. این محلول به مخلوط 0.6 g از NCP در 6 mL دی‌متیل فرمامید اضافه شد و با استفاده از هم‌زن مغناطیسی هم زده شد تا مخلوط یکنواختی حاصل شود. مخلوط حاصله با عبور از یک نازل با قطر داخلی 0.5 mm به صورت قطره‌ای به داخل یک ظرف حاوی آب دوبار تقطیر وارد شد. بر اثر ورود هر قطره از مخلوط به آب، بلافاصله دانه‌های کروی شکل کوچک تشکیل شد. دانه‌های نانوکامپوزیت به آسانی از آب جدا شده و ۳ مرتبه با آب دوبار تقطیر شستشو داده شدند و سپس در دمای 60°C به مدت 12 ساعت خشک و در دسیکاتور نگهداری شد [۱۴].

۴.۲ دستگاه‌های مورد استفاده

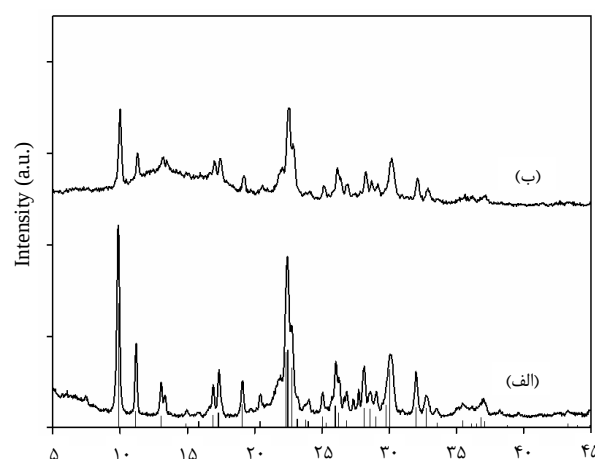
نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل D8 ADVANCE ساخت شرکت بروکر^۱ آلمان، دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مدل S4 PIONEER ساخت شرکت بروکر آلمان، اسپکتروفتومتر مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) مدل IR Prestige-21 ساخت شرکت شیمادزو ژاپن^۲، دستگاه تجزیه حرارتی (DTG) مدل TA 400 ساخت شرکت متلر^۳ آمریکا، و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس^۴ هلند تعیین ساختار شد.

1. Bruker
2. Shimadzu
3. Mettler
4. Philips

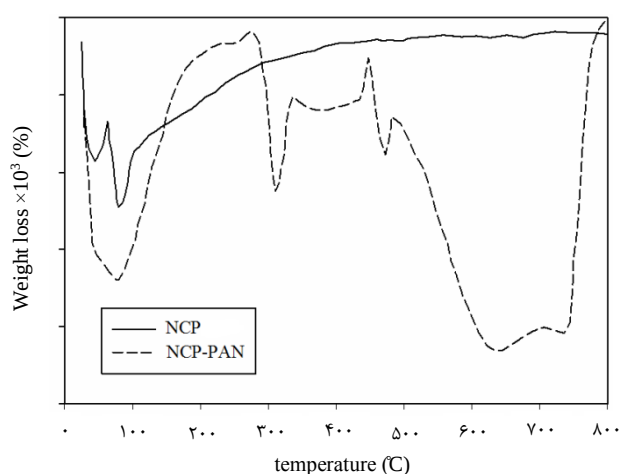




شکل ۲. طیف FT-IR (الف) NCP (ب) PAN (ج) NCP-PAN.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس (الف) NCP و (ب) NCP-PAN.



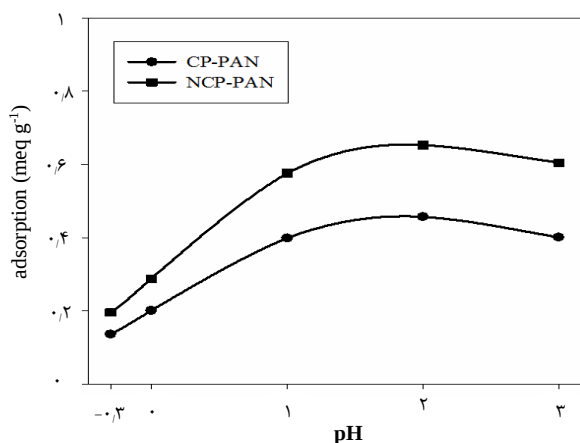
شکل ۳. منحنی DTG (NCP-PAN و NCP).

به کمک روش تجزیه حرارتی می‌توان اطلاعاتی در مورد پایداری حرارتی، تغییرات ساختمان، تغییرات فازی، فروپاشی حرارتی، و تعیین درجه خلوص مواد به دست آورد. در طیف DTG کلینوپتیلولیت یک قله کاهش وزن شاخص در محدوده دمایی ۲۵ تا ۲۰۰ °C دیده می‌شود که ناشی از حذف مولکول‌های آب است. در این زئولیت خروج مولکول‌های آب در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۲۰ °C سریع بوده و بیشینه آب موجود آزاد می‌شود. این قله کاهش وزن به دو بخش شکافته شده است که می‌تواند به دلیل پیوند مولکول‌های آب به کاتیون‌های مختلف موجود در زئولیت باشد. به عبارتی مولکول‌های آب با انرژی‌های متفاوت به کاتیون‌ها متصل شده‌اند و بنابراین در دماهای مختلف جدا می‌شوند [۲۱]. پلی‌مر PAN در اثر حرارت تخریب شده و مواد فراری مثل سیانوزن، استونیتریل، وینل‌استونیتریل و هیدروژن سیانید تولید می‌کند. کاهش وزن مشاهده شده در دمای ۳۲۰ °C ناشی از اولیگومر شدن گروه

طیف FT-IR نانوکلینوپتیلولیت و نانوکامپوزیت سنتر شده آن در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شده و در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت (شکل ۲ ب) نوارهای شاخص مربوط به زئولیت قابل تشخیص است که می‌تواند نشان‌دهنده عدم تغییر ساختار زئولیت در حین فرایند سنتر کامپوزیت باشد [۱۴]. در طیف (a)، نوار واقع در ۷۹۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات داخلی از نوع کششی متقارن T-O است. شدیدترین قله، موجود در ۱۰۷۰ cm⁻¹، مربوط به ارتعاشات داخلی از نوع کششی نامتقارن T-O است که همواره در انواع نمونه‌های زئولیت به وضوح مشاهده می‌شود. دو نوار انتهایی واقع در ۱۶۳۸ cm⁻¹ و محدوده ۳۰۰۰ تا ۳۶۰۰ cm⁻¹ مربوط به مولکول آب موجود در ساختار نمونه است که با ارتعاشات شاخص کلینوپتیلولیت گزارش شده در سایر مراجع تطابق دارد [۱۹]. در طیف (b) نوارهای ۲۹۲۷، ۲۲۴۴ و ۱۴۵۶ cm⁻¹ مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C-H، ارتعاشات کششی C-N و ارتعاشات خمشی C-H است. در شکل (۲ ج) نوارهای شاخص مربوط به زئولیت قابل تشخیص هستند که نشان‌دهنده عدم تغییر ساختار زئولیت در حین فرایند تهیه نانوکامپوزیت می‌باشد. در این طیف، نوارهای شاخص مربوط به پلی‌مر PAN نیز مشاهده می‌شود که مؤید تشکیل ساختار دو جزیی نانوکامپوزیت متشکل از کلینوپتیلولیت و PAN است [۲۰].

منحنی حرارتی (DTG) در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ °C با سرعت گرمادهی ۱۰ °C.min⁻¹ در اتمسفر بی‌اثر گاز نیتروژن برای NCP-PAN و NCP تهیه و در شکل ۳ نشان داده شده است.





شکل ۵. تأثیر pH بر روی میزان جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN در محلول زیرکونیم ۱۰/۰ میلی‌مولار تحت شرایط دمایی ۲۵ °C و زمان تماس ۲۴ ساعت.

توزیع گونه‌های هیدرولیز شده‌ی زیرکونیم به صورت تابعی از pH در شکل ۶ مشاهده می‌شود [۲۸]. شروع هیدرولیز زیرکونیم در محلول‌های به شدت اسیدی ($\text{pH} < 0$) اتفاق می‌افتد و با تشکیل گونه‌های چند هسته‌ای بیش‌تر می‌شود. واکنش‌های رسوبی نیز در pH‌های پایین (حدود ۲) اتفاق می‌افتد. والتر و همکارانش گونه‌های چند هسته‌ای زیرکونیم در محلول آبی اسیدی را به کمک جذب پرتو ایکس ریز ساختار^۱ و اسپکتروسکوپی جرمی بررسی کردند. توزیع گونه‌ها در دامنه $\text{pH} = 0.1 - 3.0$ و برای دامنه غلظت ۱/۵ تا ۱۰/۰ میلی‌مولار نشان داد که مونومر درصد کمی دارد و با افزایش pH درجه پلی‌مری شدن افزایش یافته و تشکیل تترامر، پنتامر، اکتامر و پلی‌مرهای بزرگ‌تر مشاهده می‌گردد. طبق نظر برخی پژوهش‌گران، Zr^{4+} تنها تحت شرایط شدیداً اسیدی پایدار است و هیدروکسیدهای تک هسته‌ای در محلول‌های بسیار رقیق زیرکونیم (کم‌تر از ۱۰ میکرومولار) نیز وجود دارند. در غلظت‌های بالاتر و یا محلول‌های کم‌تر اسیدی Zr^{4+} حلال پوشیده $(\text{Zr}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ هیدرولیز شده و در محلول تولید گونه‌های مختلف می‌کند. بنابراین علاوه بر پلی‌مرها، مونومرهای Zr^{4+} ، $\text{Zr}(\text{OH})^{+3}$ ، $\text{Zr}(\text{OH})^{+2}$ ، $\text{Zr}(\text{OH})^{+}$ ، $\text{Zr}(\text{OH})_4$ نیز در محلول موجود هستند. در ادامه $\text{pH} = 2$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. شایان ذکر است pH‌های پایین ($\text{pH} \leq 0$) از طریق محاسبه و افزودن HCl تنظیم شدند.

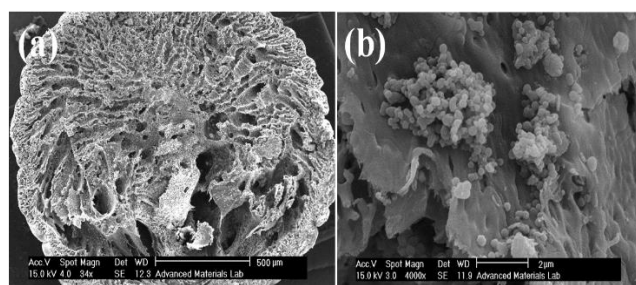
نیتریل PAN است. در دمای ۴۷۰ °C، ترکیباتی نظیر هیدروژن سیانید و آمونیاک از تخریب PAN تولید می‌شوند [۲۲]. براساس نتایج به دست آمده نانوکامپوزیت سنتز شده تا دمای ۲۵۰ °C پایدار است و مولکول‌های آب از آن جدا می‌شود.

تصویر SEM نشان می‌دهد (شکل ۴) که ذرات زئولیت توسط پلی‌مر PAN به یک‌دیگر متصل شده‌اند. ساختار متخلخل نانوکامپوزیت، اجازه نفوذ یون‌های موجود در محلول را به درون دانه‌های نانوکامپوزیت و رسیدن به جای‌گاه تعویض یون را فراهم می‌کند. با توجه به نتایج SEM ابعاد کامپوزیت سنتز شده در حدود $2 \mu\text{m}$ تخمین زده شد.

۲.۳ بررسی عوامل تأثیرگذار بر فرایند جذب یون زیرکونیم

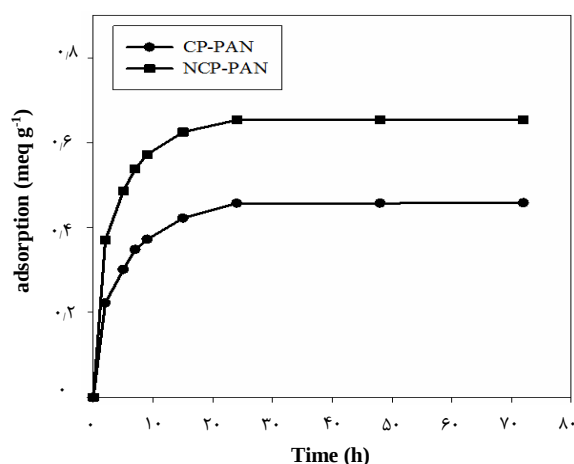
۱.۲.۳ اثر pH اولیه محلول

pH محلول یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در فرایند جذب است. میزان جذب یون زیرکونیم بر روی نمونه‌ها در محدوده pH ۳ تا ۰/۳ - بررسی گردید. رقابت شدید یون‌های H_2O^+ در pH‌های اسیدی به علت اندازه کوچک، تحرک یونی بالا و در نتیجه قدرت نفوذ بالای آن‌ها، با یون زیرکونیم برای جای‌گاه‌های تعویض، میزان جذب این یون را کاهش می‌دهد. انتظار می‌رود با کاهش غلظت H_2O^+ میزان این رقابت کاهش و ظرفیت جذب افزایش یابد. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، روند افزایش ظرفیت جذب تا pH حدود ۲ افزایش می‌یابد در pH‌های بالاتر ظرفیت جذبی تقریباً ثابت است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، واکنش‌های زیرکونیم در آب بحث‌برانگیز است. شیمی محلول‌های آبی زیرکونیم و پلی‌مر شدن آن‌ها توسط پژوهش‌گران بسیاری بررسی شده است [۲۷-۲۳].

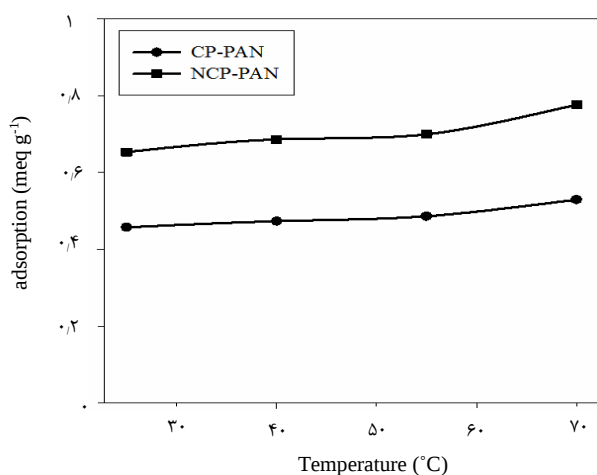


شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).





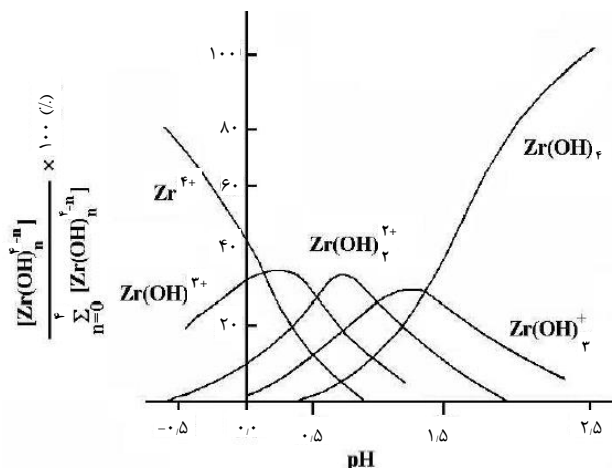
شکل ۷. اثر زمان تماس بر روی میزان جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN در محلول زیرکونیم ۱۰/۰ میلی مولار تحت شرایط pH=۲ و دمای ۲۵ °C.



شکل ۸. تأثیر دما بر روی میزان جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN تحت شرایط pH=۲ و زمان تماس ۲۴ ساعت.

۴.۲.۳ اثر غلظت اولیه محلول

نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت محلول بر میزان جذب در شکل ۹ نشان داده شده است. اثر غلظت در محدوده ۰/۰۱ تا ۵۰/۰ میلی مولار مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت یون جذب شونده، انتظار می رود که مقدار جذب افزایش یافته و در نهایت به یک مقدار ثابت برسد. در واقع، این موضوع نشان دهنده اشباع شدن جایگاه های تعویض جاذب از گونه جذب شونده است. افزایش کند میزان جذب در غلظت های بالاتر احتمالاً به دلیل گونه های چند هسته ای و جذب این گونه ها روی سطح زئولیت است که علاوه بر تعویض یون رخ می دهد.



شکل ۹. توزیع گونه های هیدرولیز شده ی زیرکونیم به صورت تابعی از pH [۲۰].

۲.۲.۳ اثر زمان تماس

شکل ۷ اثر زمان تماس بر میزان جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN را نشان می دهد. محدوده زمانی مورد بررسی بین ۲ تا ۷۲ ساعت در نظر گرفته شد. از آن جا که واکنش تبادل یون یک واکنش تعادلی و استوکیومتری است، سرعت جذب در مراحل اولیه تماس فازهای محلول با زئولیت بالا بوده و به تدریج با گذشت زمان کاهش می یابد و پس از رسیدن به حالت تعادل ثابت می شود.

نتایج حاصل نشان می دهد که واکنش تعویض یون توسط CP-PAN پس از ۲۴ ساعت به تعادل می رسد. بنابراین زمان ۲۴ ساعت به عنوان زمان تماس بهینه برای این جاذب انتخاب شد. سرعت جذب توسط NCP-PAN بسیار سریع بوده و بیش از ۷۵٪ از بیشینه ظرفیت جذب برای زیرکونیم در ۵ ساعت اول به دست می آید. این سرعت بالای جذب را می توان ناشی از ابعاد نانومتری ذرات زئولیت دانست.

۳.۲.۳ اثر دما

دمای محیط واکنش، عامل تأثیرگذار بر فرایند تعادلی جذب می باشد و با تغییر دما، کارایی جاذب مورد استفاده تغییر می کند. میزان جذب یون زیرکونیم در دماهای ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ °C بررسی شد. همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می شود، دما اثر مستقیمی بر روی میزان جذب دارد و این موضوع نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب است. با افزایش درجه حرارت، شعاع مؤثر کاتیون ها در اثر کاهش ضخامت لایه هیدراته اطراف آن ها کاهش یافته و هم چنین محدودیت نفوذ به جایگاه های تعویض داخلی فاز زئولیت به دلیل انبساط نسبی کانال ها و حفرات مرتفع می شود.



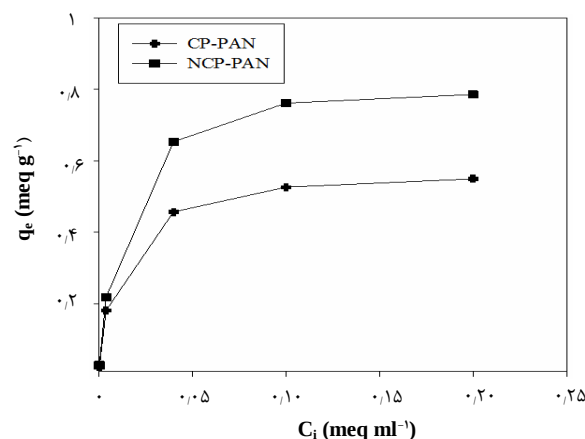
جدول ۱. مقادیر مزاحمت کاتیون رقابت‌کننده در غلظت‌های مختلف

غلظت یون مزاحم (meq.mL ⁻¹)					
کاتیون مزاحم	۰/۰۱	۰/۱	۰/۲۵	۰/۵	۱
درصد خطای ایجاد شده در جذب کاتیون زیرکونیم					
Cs ⁺	-۱/۲	-۳/۵	-۵/۲	-۹/۳	-۱۵/۶
Sr ^{۲+}	-۱/۸	-۲/۱	-۳/۳	-۴/۸	-۶/۸
Ba ^{۲+}	-۰/۵۱	-۱/۵۴	-۲/۴	-۳/۹	-۵/۲

۴.۳ نتایج حاصل از بازیابی جذب

یکی دیگر از عوامل مهم در فرایندهای جذب و از جمله پارامترهای تعریف شده در انتخاب یک جاذب مناسب، قابلیت بازیابی جاذب یا تبادل گر اشباع شده است. اگر جاذب بعد از جذب قابلیت استفاده مجدد را نداشته باشد، خود یک آلاینده برای محیط زیست به شمار می‌آید. بازیابی جاذب به معنای قابلیت عملکرد مناسب جاذب برای چندین مرحله در تماس قرار گرفتن با گونه‌های جذب‌شونده می‌باشد. مسلم است که بیش‌ترین ظرفیت جذبی در اولین تماس گونه با جاذب فراهم می‌شود، زیرا در اولین تماس، جاذب بیش‌ترین مقدار جای‌گاه‌های فعال جذبی را دارا می‌باشد و در تماس دوم و بعد از آن میلی‌گرم گونه جذب شده بر واحد جرم جاذب، کم‌تر خواهد بود.

در مبحث بازیابی، عامل تأثیرگذار شویش می‌باشد. شویش با شوینده مناسب، یون‌های جذب شده در مراحل قبلی را از جاذب جدا کرده و جاذب مستعد جذب مجدد خواهد کرد. در این فرایند جاذب یا تبادل گر اشباع شده در تماس با محلول شویش قرار می‌گیرد تا کاتیون جذب شده، واجذب شده و جاذب یا تبادل گر، مجدداً قابل استفاده شود. با توجه به این‌که یون H⁺ دارای تحرک یونی بالا و شعاع یونی کوچک است بنابراین از این کاتیون برای واجذب یون زیرکونیم استفاده شد. به این منظور مقدار ۰/۰۵ g از جاذب در ظروف پلی‌اتیلن در مجاورت ۱۰ mL محلول یون زیرکونیم با غلظت ۰/۰۵ meq.mL⁻¹، برای زمان ۲۴ ساعت هم زده شد. پس از جذب یون زیرکونیم میزان بازیابی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور خروج یون‌هایی که بدون تعویض در توده جاذب محبوس شده‌اند، شستشو با آب دوبار تقطیر شده انجام پذیرفت. سپس جاذب با ۵ mL محلول هیدروکلریک اسید با غلظت ۱ مولار به مدت ۱۲۰ دقیقه در تماس قرار گرفت. در نهایت پس از جداسازی بستر از محیط، غلظت یون زیرکونیم در محلول اندازه‌گیری شد. در ادامه میزان کارایی جاذب در فرایندهای متوالی جذب و واجذب بررسی گردید. پس از



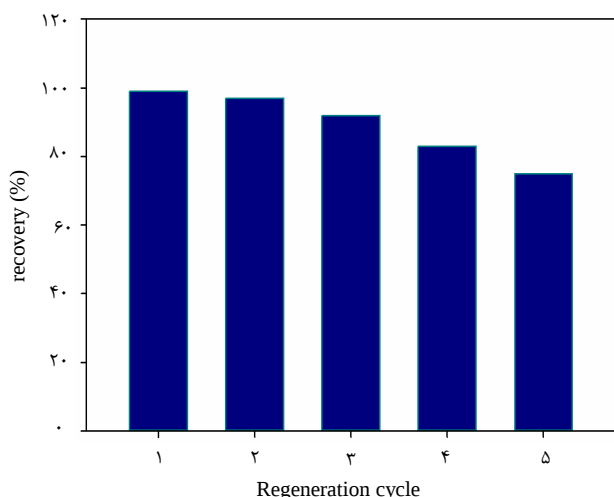
شکل ۹. اثر غلظت اولیه محلول بر روی میزان جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN تحت شرایط pH=۲ دمای ۲۵ °C و زمان تماس ۲۴ ساعت.

در شکل ۹ تا غلظت ۰/۰۵ meq.mL⁻¹ زیرکونیم، شیب منحنی زیاد است. در این محدوده‌ی غلظت، جای‌گاه‌های جذب و تعویض یونی زئولیت هنوز اشباع نشده‌اند. به نظر می‌رسد که در قسمت دوم منحنی، یک تعادل نسبی حاصل شده باشد اما شیب منحنی کمی بیش‌تر از حالت معمول است. علت این امر را می‌توان به تشکیل گونه‌های چند هسته‌ای و ترسیب این گونه‌ها روی سطح زئولیت مرتبط دانست زیرا در صورت ثابت بودن pH، شرایط ترسیب در غلظت بالاتر، بهتر فراهم می‌شود. از طرف دیگر در محلول‌های غلیظ تحرک یون‌ها کم شده و سرعت رسیدن گونه به سطح زئولیت در مقایسه با محلول‌های رقیق کم‌تر است. بنابراین جذب با شیب ملایمی افزایش می‌یابد.

۳.۳ اثر گونه‌های مزاحم در جذب کاتیون زیرکونیم

یکی از مهم‌ترین عوامل در انتخاب یک جاذب، گزینش‌پذیری جاذب سنتز شده است. در جاذب‌های غیرگزینش‌پذیر، جای‌گاه‌های جذب توسط سایر کاتیون‌ها اشغال شده و ظرفیت جاذب برای حذف یون مورد نظر کاهش می‌یابد. بنابراین بررسی میزان گزینش‌پذیری جاذب برای یون زیرکونیم در حضور غلظت‌های مختلفی از کاتیون‌های سزیم، استرانسیم و باریم به عنوان کاتیون‌های رقابت‌کننده مورد بررسی قرار گرفت. میزان غلظتی از کاتیون‌های اضافه شده که حضور آن باعث $\pm 5\%$ تغییر در جذب کاتیون زیرکونیم باشد، به عنوان بیشینه غلظت قابل تحمل از آن کاتیون‌ها نسبت به غلظت کاتیون زیرکونیم در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در جدول ۱ گزارش شده است.





شکل ۱۰. بازیابی جاذب مربوط به جذب زیرکونیم.

جدول ۲. پارامترهای جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN با اعمال مدل سینتیکی شبه درجه اول

جاذب	CP-PAN	NCP-PAN
$q_{e(exp.)} (\times 10^{-1} \text{ meq.g}^{-1})$	۴۵۷۰	۶۵۳۰
$k_1 (\times 10^{-2} \text{ min}^{-1})$	۱۶۳۲	۱۹۹۴
$q_{e(theor.)} (\times 10^{-1} \text{ meq.g}^{-1})$	۳۷۲۷	۵۱۰۰۴
R^2	۰٫۹۸۰۲	۰٫۹۷۸۰

۲.۵.۳ مدل سینتیکی شبه درجه دوم

معادله انتگرالی مدل سینتیکی شبه درجه دوم به صورت رابطه ۵ نوشته می‌شود:

$$dq / dt = k_r (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

با انتگرال گیری در شرایط حدی، معادله به صورت رابطه ۶ بازآرایی می‌شود:

$$t / q_t = 1 / (k_r q_e^2) + (1 / q_e) t \quad (6)$$

که k_r ثابت سرعت جذب شبه درجه دوم برحسب $(\text{meq.g}^{-1}.\text{h}^{-1})$ است. پارامتر سرعت اولیه جذب، $h (\text{meq.g}^{-1}.\text{h}^{-1})$ نیز از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$h = k_r q_e^2 \quad (7)$$

مقادیر ثابت سرعت و ظرفیت جذب از شیب و عرض از مبدا منحنی t/q_t برحسب t محاسبه و در جدول ۳ ارائه شده است.

شویش جاذب با هیدروکلریک اسید، بررسی تکرارپذیری ظرفیت جذب جاذب در ۵ مرحله انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

۵.۳ بررسی سینتیکی جذب

سینتیکی جذب زیرکونیم با استفاده از ۴ مدل سینتیکی متفاوت شامل مدل‌های شبه درجه اول^۱، شبه درجه دوم^۲، الوویچ^۳ و نفوذ درون ذره‌ای^۴ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. با استفاده از این مدل‌ها، داده‌های تجربی به دست آمده پردازش و پارامترهای سینتیکی استخراج شد.

۱.۵.۳ مدل سینتیکی شبه درجه اول

مدل سینتیکی شبه درجه اول موسوم به لاگ‌گرن^۵ به صورت رابطه ۳ بیان می‌شود:

$$dq / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$

با انتگرال گیری و اعمال شرایط حدی معادله به صورت رابطه ۴ بازنویسی می‌شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

در این روابط، q_e و q_t به ترتیب مقدار گونه جذب شده بر روی جاذب در زمان تعادل و در زمان t برحسب (mmol.g^{-1}) و k_1 ثابت سرعت جذب شبه درجه اول (min^{-1}) می‌باشد. مقادیر $\ln(q_e - q_t)$ نسبت به زمان ترسیم و مقادیر پارامترهای سینتیکی از شیب و عرض از مبدا منحنی‌ها استخراج می‌شود. نتایج به دست آمده در جدول ۲ ارائه شده است.

اگر چه برازش داده‌های تجربی در این مدل سینتیکی، در برخی موارد ضرایب همبستگی نسبتاً مطلوبی را نشان می‌دهد ولی مقدار تئوری ظرفیت جذب بر روی جاذب در زمان تعادل با مقدار تجربی آن اختلاف فاحشی دارد. بنابراین نتیجه‌گیری شد که این رابطه به منظور تفسیر داده‌های تجربی جذب مناسب نمی‌باشد.

1. Pseudo-First-Order
2. Pseudo-Second-Order
3. Elovich
4. Intra-Particle Diffusion Model
5. Lagergren



جدول ۳. پارامترهای سینتیکی جذب زیرکونیم توسط کامپوزیت CP-PAN و NCP-PAN با اعمال مدل شبه درجه دوم

جاذب	$k_f(\times 10^{-1}) k_r(\text{meq}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$q_e(\times 10^{-1} \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1})$	$h(\times 10^{-2}) h(\times 10^{-1})(\text{meq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	R^2
CP-PAN	۹,۳۷۲	۴,۷۵۸	۲۱,۲۲	۰,۹۹۹۴
NCP-PAN	۱۰,۱۸	۶,۷۱۰	۴۵,۸۲	۰,۹۹۹۷

در این رابطه q_t ظرفیت جذب در زمان t ، α سرعت اولیه جذب $(\text{meq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ می‌باشد. β نیز پارامتری مرتبط با میزان پوشیدگی سطح و انرژی فعال‌سازی جذب شیمیایی با واحد (meq^{-1}) می‌باشد. به منظور محاسبه پارامترهای مذکور مقادیر q_t برحسب $\ln t$ رسم و با توجه به شیب و عرض از مبدا منحنی‌ها، مقادیر α و β استخراج شد (جدول ۵).

برازش داده‌های تجربی در این مدل، ضرایب همبستگی کم‌تری را در مقایسه با معادله شبه درجه دوم نشان می‌دهد. از آن‌جا که براساس مدل سینتیکی شبه درجه دوم مرحله تعیین‌کننده سرعت، مرحله جذب شیمیایی است که در آن الکترون‌ها بین جاذب و جذب‌شونده به اشتراک گذاشته و یا مبادله می‌شوند، برازش مناسب داده‌های تجربی در مدل شبه درجه دوم نشان می‌دهد که سایر مراحل نفوذ درون ذره‌ای، انتقال جرم و یا برهم‌کنش‌های یونی قابل چشم‌پوشی می‌باشند. بنابراین سرعت کلی فرایند جذب با استفاده از این جاذب‌ها توسط مرحله جذب شیمیایی کنترل می‌شود [۳۰].

۶.۳ بررسی ترمودینامیک جذب

با استفاده از معادله وانت هوف^۲ (رابطه ۱۰) پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات آنتالپی و آنتروپی و انرژی آزاد گیبس محاسبه شد. $\ln K_d$ برحسب $1/T$ رسم شد که در شکل ۱۱ گزارش شده است و مقادیر محاسبه شده در جدول ۶ ارائه شده‌اند.

$$\ln K_d = -(\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R) \quad (10)$$

در این رابطه ΔH° و ΔS° به ترتیب تغییرات آنتالپی و آنتروپی در فرایند جذب می‌باشند و K_d ضریب توزیع و T دما در مقیاس کلین است. به منظور محاسبه K_d از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$K_d = (C_i - C_f)/C_f \times (V/m) \quad (11)$$

همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهند، داده‌های تجربی با این مدل با ضرایب همبستگی بسیار خوبی برازش می‌شوند. به علاوه مقادیر تئوری به دست آمده از معادله با مقادیر تجربی توافق خوبی را نشان می‌دهند. بنابراین می‌توان معادله سینتیکی شبه درجه دوم را مدل مناسبی به منظور تفسیر داده‌های تجربی دانست. توافق داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان می‌دهد که سرعت کلی فرایند جذب توسط یک مرحله جذب شیمیایی^۱ کنترل می‌شود [۲۹]. به علاوه می‌توان دید که ثابت سرعت جذب توسط NCP-PAN نسبت به کامپوزیت کلینوئیتیلولیت- پلی‌اکریلونیتریل (CP-PAN) مقادیر بیش‌تری را نشان می‌دهد. به عبارتی جذب یون زیرکونیم بر روی NCP-PAN با سرعت قابل‌ملاحظه‌ای نسبت به زئولیت انجام شده است.

۳.۵.۳ مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

معادله نفوذ درون ذره‌ای به صورت رابطه ۸ بیان می‌شود:

$$q_t = k_{diff} t^{1/2} + C \quad (8)$$

که در آن k_{diff} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای $(\text{meq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2})$ و C یک مقدار ثابت است. این مقادیر با توجه به شیب و عرض از مبدا منحنی محاسبه می‌شوند. نتایج به دست آمده در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به عدم دستیابی به ضرایب همبستگی مطلوب می‌توان نتیجه گرفت که نفوذ درون ذره‌ای مرحله تعیین‌کننده سرعت در فرایند جذب نمی‌باشد.

۴.۵.۳ مدل سینتیکی الویج

معادله مدل سینتیکی الویج به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_t = \ln(\alpha\beta) / \beta + 1/\beta \ln t \quad (9)$$



انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده ماهیت خودبه‌خودی^۱ جذب است. ΔG° میزان مطلوب بودن پیشرفت واکنش را نشان می‌دهد. بر این اساس جذب زیرکونیم بر روی NCP-PAN مطلوب‌تر است.

۷.۳ بررسی ایزوترم جذب زیرکونیم

از اطلاعات به دست آمده از غلظت به منظور رسم ایزوترم‌های جذبی استفاده شد. به این منظور مقدار گونه جذب شده توسط جاذب (q_e) نسبت به مقدار گونه باقی‌مانده در محلول (C_e) رسم شد. از این طریق می‌توان کارایی جاذب‌ها را نسبت به گونه جذب‌شونده ارزیابی کرد. ایزوترم جذبی زیرکونیم توسط NCP-PAN و CP-PAN در دمای 25°C رسم شد (شکل ۱۲). به منظور پردازش داده‌های تجربی از سه مدل ایزوترمی لانگمویر^۲، فرنلچ^۳ و دوبینین-رادشکویچ^۴ (D-R) استفاده شد.

۱.۷.۳ مدل ایزوترم لانگمویر

یکی از متداول‌ترین مدل‌های جذبی که برای تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی مورد استفاده قرار می‌گیرد، الگوی ایزوترم جذبی لانگمویر می‌باشد. فرم خطی مدل لانگمویر به صورت رابطه ۱۳ نوشته می‌شود [۲۹]:

$$C_e/q_e = 1/(Q_0b) + C_e/Q_0 \quad (13)$$

در این معادله باقی q_e مقدار گونه جذب شده توسط جاذب (mg.g^{-1})، C_e مقدار گونه جذب شونده باقی‌مانده در محلول در حال تعادل (mg.g^{-1})، Q_0 بیشینه میزان گونه قابل جذب توسط جاذب (mg.g^{-1}) و b ثابتی است که نشان‌دهنده میزان انرژی برهم‌کنش بین جاذب و گونه جذب شونده است [۳۳، ۳۱].

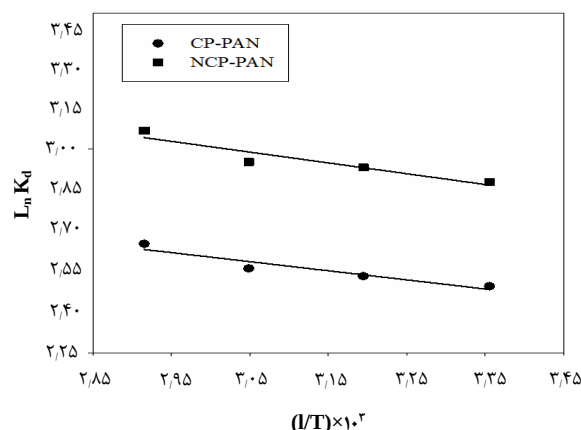
نمودار ترسیم شده با استفاده از داده‌های تجربی برای جذب یون زیرکونیم توسط کامپوزیت کلینوپتیلولیت و کامپوزیت نانوکلینوپتیلولیت در شکل ۱۳ نمایش داده شده است. نتایج حاصل از این رابطه نیز در جدول ۷ گزارش شده است.

جدول ۴. پارامترهای سینتیکی جذب زیرکونیم توسط کامپوزیت CP-PAN و NCP-PAN با اعمال مدل شبه نفوذ درون‌ذره‌ای

جاذب	$k_{\text{diff}} (\times 10^{-2} \text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	$C (\times 10^{-2} \text{mmol.g}^{-1})$	R^2
CP-PAN	۲،۹۶۰	۲۵،۵۸	۰،۷۰۵۰
NCP-PAN	۳،۳۴۰	۴۲،۹۲	۰،۶۴۷۸

جدول ۵. پارامترهای سینتیکی جذب زیرکونیم توسط کامپوزیت کلینوپتیلولیت و نانوکلینوپتیلولیت آن با اعمال مدل الویچ

جاذب	$\alpha (\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$\beta (\text{g.mmol}^{-1})$	R^2
CP-PAN	۱،۳۶۴	۱۴،۶۲	۰،۹۶۷۰
NCP-PAN	۸،۳۲۴	۱۲،۶۹	۰،۹۸۶۷



شکل ۱۱. نمودار بهترین خط برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN.

جدول ۶. پارامترهای ترمودینامیکی جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و

NCP-PAN			
جاذب	$\Delta H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\Delta G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$
CP-PAN	۲،۷۷۷	۰،۰۳۰۰	-۶،۱۵۴
NCP-PAN	۳،۳۰۰	۰،۰۳۴۹	-۷،۱۰۳

در این رابطه C_i و C_f غلظت‌های اولیه و نهایی زیرکونیم در محلول (meq.mL^{-1})، V حجم محلول (L) و m وزن زئولیت یا کامپوزیت (g) است. برای محاسبه انرژی آزاد گیبس، ΔG° از رابطه ۱۲ استفاده می‌شود:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

مقادیر محاسبه شده برای ΔH° مثبت بوده و در نتیجه فرایند جذب زیرکونیم بر روی جاذب‌ها، فرایندی گرماگیر است و با افزایش دما میزان جذب افزایش می‌یابد. مقادیر منفی تغییرات

1. Spontaneous
2. Langmuir
3. Freundlich
4. Dubinin-Radushkevich



ویژگی مهم مدل لانگمویر، ثابت بدون بعد موسوم به R_L است که به صورت رابطه ۱۴ تعریف می‌شود:

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (14)$$

در این رابطه C_0 بیشینه مقدار غلظت و b ثابت لانگمویر است. مقدار R_L نشان‌دهنده نوع ایزوترم می‌باشد:

• $R_L = 0$ ایزوترم غیرقابل برگشت

• $0 < R_L < 1$ ایزوترم مطلوب

• $R_L = 1$ ایزوترم خطی

• $R_L > 1$ ایزوترم نامطلوب

مقادیر به دست آمده برای R_L توسط کامپوزیت کلینوپتیلولیت و نانوکلینوپتیلولیت بین ۰ و ۱ بوده و نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب است.

۲.۷.۳ مدل ایزوترم فروندلیچ

مدل فروندلیچ که به صورت رابطه ۱۵ تعریف می‌شود، براساس جذب تک لایه‌ای بر روی مکان‌های جذب ناهمگن^۱ و دارای انرژی‌های نابرابر و غیرهمسان بنا نهاده شده است [۳۴]:

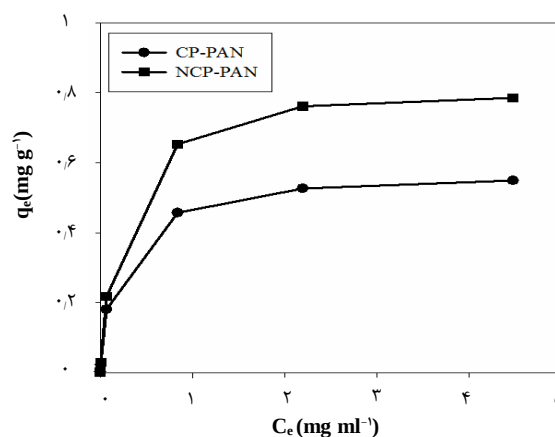
$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (15)$$

با تبدیل رابطه (۱۵) به فرم خطی، رابطه ۱۶ را خواهیم داشت:

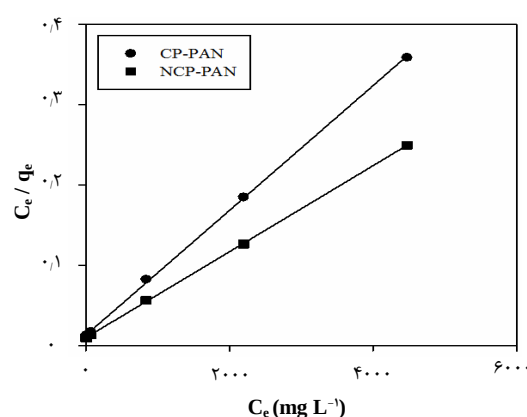
$$\log q_e = \log k_f + 1/n \log C_e \quad (16)$$

که در آن k_f ثابت فروندلیچ است که نشان‌دهنده ظرفیت جذب بوده و n پارامتری است که به شدت جذب مربوط است. نمودارهای خطی برای محاسبه متغیرهای ایزوترم فروندلیچ برای کامپوزیت کلینوپتیلولیت و کامپوزیت نانو کلینوپتیلولیت در شکل ۱۴ نشان داده شده است. مقادیر k_f و n از عرض از مبدأ و شیب این خط‌ها به دست آمده و نتایج در جدول ۸ ارایه شده است.

پارامتر k_f نشان‌دهنده ظرفیت جذب برای جذب یون‌های جذب‌شونده است. مقادیر k_f و n به دست آمده برای کامپوزیت کلینوپتیلولیت و نانو آن نشان‌دهنده تمایل بیشتر نانوکامپوزیت برای جذب یون زیرکونیم می‌باشد.



شکل ۱۲. ایزوترم جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN تحت شرایط دمای ۲۵ °C و زمان تماس ۲۴ ساعت.



شکل ۱۳. نمودار بهترین خط به منظور محاسبه ثابت‌های ایزوترم لانگمویر برای جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN تحت شرایط دمای ۲۵ °C و زمان تماس ۲۴ ساعت.

جدول ۷. مقادیر ثابت‌های ایزوترم لانگمویر برای جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN

جذب	Q_0 (mg.g ⁻¹)	$b \times 10^{-2}$ (L.mg ⁻¹)	$R_L \times 10^{-2}$	R^2
CP-PAN	۱۲٫۹۴	۶٫۲۳۷	۳۳٫۹۶	۰٫۹۹۹۷
NCP-PAN	۱۸٫۶۵	۵٫۵۶۵	۳۷٫۹۰	۰٫۹۹۹۹

مقایسه مقادیر Q_0 به دست آمده برای جاذب‌ها نشان می‌دهد نانوکامپوزیت دارای بیش‌ترین ظرفیت جذبی برای یون زیرکونیم می‌باشد. این مقدار بالای Q_0 را می‌توان با توجه به ابعاد نانومتری کامپوزیت توجیه کرد. براساس داده‌های جدول ۷، مقادیر به دست آمده برای Q_0 توافق خوبی با مقادیر تجربی دارد. هم‌چنین ضرایب همبستگی خوب داده‌های تجربی ($R^2 > 0.99$) در این مدل نشان‌دهنده برازش مناسب داده‌ها با مدل لانگمویر است.



شکل ۱۵ نمودار خطی برای محاسبه متغیرهای ایزوترم D-R برای CP-PAN و NCP-PAN را نشان می‌دهد. یکی از پارامترهای مهم قابل محاسبه از نتایج این مدل، متوسط انرژی جذب، E ، می‌باشد که به عنوان مقدار انرژی لازم برای انتقال یک مول یون از بی‌نهایت دور در محلول به سطح جاذب شناخته می‌شود و از رابطه ۱۹ قابل محاسبه است:

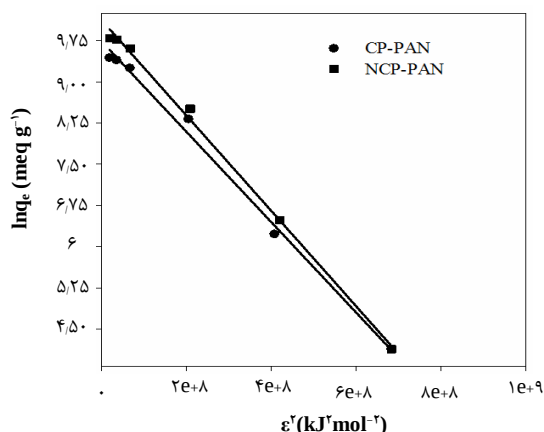
$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (19)$$

مقدار عددی این پارامتر نشان‌دهنده نوع نیروهای درگیر در فرایند جذب و به عبارتی مکانیسم فرایند جذب است. بر این اساس:

- $E = 8-16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ نشان می‌دهد که فرایند جذب از طریق یک واکنش تعویض یون انجام پذیرفته است.

- $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ نشان می‌دهد که نیروهای فیزیکی در فرایند جذب دخالت داشته‌اند.

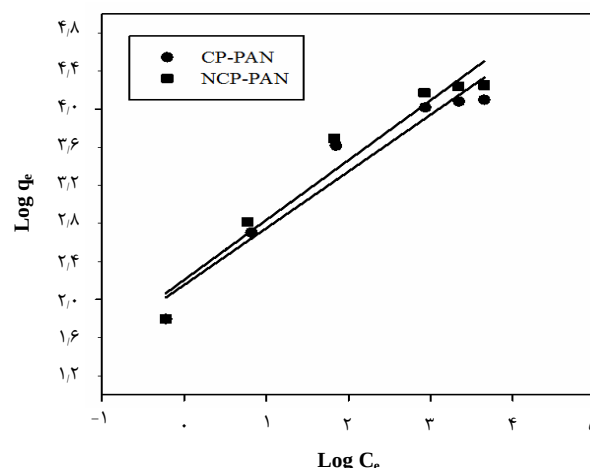
نتایج حاصل از برازش داده‌های تجربی در جدول ۹ ارائه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، E در محدوده ۸ تا 16 kJ.mol^{-1} بوده و بنابراین جذب یون زیرکونیم از طریق فرایند تعویض یون انجام پذیرفته است.



شکل ۱۵ نمودار بهترین خط به منظور محاسبه ثابت‌های ایزوترم دوبینین-رادشکوچ برای جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN تحت شرایط دمای 25°C و زمان تماس ۲۴ ساعت.

جدول ۹. مقادیر ثابت‌های ایزوترم D-R برای جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN

جاذب	$\beta \times 10^{-3} (\text{mol}^2.\text{kJ}^{-1})$	$q_m (\text{mmol.g}^{-1})$	$E (\text{kJ.mol}^{-1})$	R^2
CP-PAN	۶۴۴۹	۱/۴۳۷	۸/۸۰۵	۰/۹۹۰۵
NCP-PAN	۷/۰۰۶	۰/۴۶۰۵	۸/۴۴۸	۰/۹۹۱۷



شکل ۱۴. نمودار بهترین خط به منظور محاسبه ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ برای جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN تحت شرایط دمای 25°C و زمان تماس ۲۴ ساعت.

جدول ۸. مقادیر ثابت‌های ایزوترم فراندلیچ برای جذب زیرکونیم توسط CP-PAN و NCP-PAN

جاذب	n	$K_f (\text{mg.g}^{-1})$	R^2
CP-PAN	۱/۶۷۷	۱۴۲/۸	۰/۹۴۲۲
NCP-PAN	۱/۵۹۰	۱۶۱/۵	۰/۹۴۱۹

۳.۷.۳ مدل ایزوترم دوبینین-رادشکوچ

فرضیه این ایزوترم بر جذب روی سطوح ناهمگن استوار است. در این مدل اثرات متقابل بین جاذب و جذب‌شونده به صورت غیرمستقیم در نظر گرفته شده است و به این علت، اثرات متقابل انرژی جذب تمامی گونه جذب‌شونده در لایه‌های جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد. معادله ایزوترم D-R به صورت رابطه ۱۷ است [۳۵]:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (17)$$

در این رابطه q_m بیشینه ظرفیت جذب (mmol.g^{-1}) و β ثابت وابسته به انرژی جذب ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-1}$) است. ε نیز متغیری با عنوان پتانسیل پولانی می‌باشد که از رابطه ۱۸ قابل محاسبه است:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (18)$$

در این رابطه R ثابت گازها ($8.314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) و T دما در مقیاس کلوین است.



۴. نتیجه‌گیری

مراجع

در این پژوهش با استفاده از زئولیت نانوکلینوپتیلولیت و پلی‌مر PAN نانوکامپوزیت سنتز شد و از آن برای جذب یون زیرکونیم استفاده شد. نانوکامپوزیت ساخته شده دارای ساختاری متخلخل بود که وجود پلی‌مر اثر سوئی بر ویژگی‌های جذبی آن نداشت. ساختار کریستالی نانوزئولیت در حین ساخت نانوکامپوزیت تغییر نکرد. جاذب در شرایط بهینه توانایی حذف ۸۰٪ از یون زیرکونیم از یک محلول ۰/۰۱ میلی‌اکی‌والان بر میلی‌لیتر را دارد. بازیابی جاذب با استفاده از هیدروکلریک اسید انجام شد. فرایند جذب نسبت به کامپوزیت سنتز شده با ابعاد ماکرومتری، سریع‌تر و با ظرفیت جذبی بالاتری انجام شد. بررسی ایزوترم‌های جذبی نشان داد که جذب مطلوب و از طریق فرایند تعویض یون انجام می‌شود. بیشینه ظرفیت جذبی نانوکامپوزیت نسبت به یون‌های زیرکونیم از طریق ایزوترم لانگمویر مقدار $12/94 \text{ mg.g}^{-1}$ تخمین زده شد.

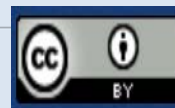
1. H. Faghihian, M. Iravani, M. Moayed, *Application of PAN-NaY Composite for CS^+ and SR^{2+} Adsorption: Kinetic and Thermodynamic Studies*, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **34**, 999 (2015).
2. M. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, M. Ghannadi-Maragheh, *Characterizations of strontium (II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder*, *J. Hazard. Mater.*, **190**, 916-921 (2011).
3. Y.Q. Zhang, et al. *Selective separation behavior of silica gel for zirconium in simulated high level radioactive liquid waste*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247**(1), 205-208 (2001).
4. Q. Liang, H. Jing, D.C. Gregoire, *Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Talanta*, **51** (3), 507-513 (2000).
5. T. Onishi, S. Koyama, H. Mimura, *Removal of zirconium from spent fuel solution by alginate gel polymer*, *Progress in Nuclear Energy*, **82**, 69-73 (2015).
6. L.H.J. Lajunen, P. Peramaki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry: *Cambridge*, (2004).
7. J. Startý, J. Ruzicka, *Metal chelate exchange in the organic phase—I: Theory: application in spectrophotometry and complex chemistry*, *Talanta*, **14**(8), 909-920 (1967).
8. G.A. Welford, E.L. Chiotis, R.S. Morse, *Submicroanalysis by Radiochromatography*, *Anal. Chem.*, **36** (12), 2350 (1964).
9. B.A. Thompson, B.M. Strause, M.B. Leboeuf, *Gamma Spectrometric and Radiochemical Analysis for Impurities in Ultrapure Silicon*, *Anal. Chem.*, **30**, 1023-1027, (1958).
10. R.F. Buchanan, J.P. Hughes, C.A.A. Bloomquist, *The colorimetric determination of zirconium in plutonium-uranium-‘fissium’ alloys*, *Talanta*, **6**, 100, (1960).
11. K.L. Cheng, *Analytical applications of xylenol orange—I: Determination of traces of zirconium*, *Talanta*, **2**, 61-66 (1959).
12. H. Faghihian, M. Kabiri-Tadi, *Removal of zirconium from aqueous solution by modified clinoptilolite*, *J. Hazard. Mater.*, **178**, 66-73 (2010).
13. A. Merceille, et al. *The sorption behaviour of synthetic sodium nonatitanate and zeolite A for removing radioactive strontium from aqueous wastes*, *Sep. Purif. Technol.*, **96**, 81-88 (2012).
14. H. Faghihian, et al. *Preparation of a novel PAN-zeolite nanocomposite for removal of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*, *Chem. Engin. J.*, **222**, 41 (2013).



15. A. Nilchi, et al. *Evaluation of PAN-based manganese dioxide composite for the sorptive removal of cesium-137 from aqueous solutions*, Appl. Radiat. *Isot.*, **70**, 369 (2012).
16. F. Sebesta, J. Johan, *An overview of the development, Testing, and Application of composite Absorbers*, Los Alamos National Laboratory, *Report NO: LA-12875-MS*, (1995).
17. A.R. Nezamzadeh-Ejhi, S. Tavakoli-Ghinani, *Effect of a nano-sized natural clinoptilolite modified by the hexadecyltrimethyl ammonium surfactant on cephalixin drug delivery*, *Comptes Rendus Chimie*, **17**, 49–61 (2014).
18. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, (2007).
19. H. Tanaka, et al. *Structure and formation process of (K, Na)-clinoptilolite*, *Mater. Res. Bull.* **38**(4), 713-722 (2003).
20. R. Eslami Farsani, et al. *FT-IR study of stabilized PAN fibers for fabrication of carbon fibers*, World Academy of Sci. *Eng. Technol.*, **50**, 430-433 (2009).
21. H. Faghihian, N. Godazandeha, *Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite*, *J Porous Mater.* **16**, 331-335 (2009).
22. A. Nilchi, et al. *The application and properties of composite sorbents of inorganic ion exchangers and polyacrylonitrile binding matrix*, *J. Hazard. Mater.* **37**(3), 1271-1276 (2006).
23. R.E. Connick, W.H. Reas, *The Hydrolysis and Polymerization of Zirconium in Perchloric Acid*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1171 (1951).
24. R.E. Connick, W.H. Mcvey, *The aqueous chemistry of Zr*, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3182-3191 (1949).
25. C. Ekberg, et al. *Studies on the hydrolytic behavior of zirconium(IV)*, *J. Solution Chem.* **33**, 47 (2004).
26. J.J. Tulock, G.J. Blanchard, *Investigating Hydrolytic Polymerization of Aqueous Zirconium Ions Using the Fluorescent Probe Pyrenecarboxylic Acid*, *J. Phys. Chem. B.* **106**, 3568-3575 (2002).
27. C. Walther, et al. Bergmann, *Investigation of polynuclear Zr-hydroxide complexes by nano-electrospray mass-spectrometry combined with XAFS*, *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 409-431 (2007).
28. S.K. Milonjić, Dj.M. Čokeša, R.V. Stevanović, *Dynamic adsorption of uranium (VI) and zirconium(IV) on silica gel*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **158**, 79-90 (1992).
29. I. Langmuir, *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-1403 (1918).
30. Y.S. Ho, G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*, *Process Biochem.* **34**(5), 451-461 (1999).
31. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications*, Academic Press. San Diego, (1999).
32. V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam; Boston, (2006).
33. W.J. Thomas, B.D. Crittenden, *Adsorption Technology and Design*, Butterworth-Heinemann: Oxford, Boston, (1998).
34. H. Freundlich, *Over the adsorption in solution*, *Z. Phys. Chem.* **57**, 384-470 (1906).
35. M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *The equation of the characteristic curve of activated charcoal*, Proc. Acad. Sci. USSR Phys., Chem. Sect., **55**, 331-337 (1947).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

**استناد به این مقاله**

سعید حبیب الهی، مؤگان ایروانی، علیرضا زارعان (۱۳۹۹)، سنتز نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت- پلی آکریلونیتریل به منظور حذف زیرکونیم از محلول‌های آبی: بررسی و ارزیابی عوامل تأثیرگذار بر فرایند جذب، پارامترهای سینتیکی، ترمودینامیکی و ایزوترم‌های جذبی، ۹۱، ۱۰۲-۱۱۶

DOI: 10.24200/nst.2020.1100

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1100.html

