

بررسی عملکرد زئولیت‌های طبیعی در کاهش میزان شوری آب‌های زیرزمینی

مهدی برقی (استاد)

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

مریم لاهیجانی* (کارشناس ارشد)

امیرحسام حسنی (دانشیار)

دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

محمود سالاری (استادیار)

دانشکده مدیریت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد پرند

مجتبی صیادی (کارشناس ارشد)

دانشکده بهداشت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران پزشکی

مهندسی عمران شریف، (پاییز ۱۳۹۳)
دوری ۲-۳، شماره ۳، ص. ۹۷-۱۰۵

زئولیت‌ها، به ترکیبات شیمیایی آلومینو سیلیکات‌های بلوری و هیدراته‌ی فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، که حدی از عناصر سدیم، کلسیم، منیزیم، استرانسیم و باریم و شبکه‌های سه بعدی متشکل از چهاروجهی‌های $[\text{SiO}_4]^{4-}$ و $[\text{AlO}_4]^{5-}$ را دارد، اطلاق می‌شود. قابلیت بارز زئولیت‌ها عبارت است از خاصیت آنها در تبادل یون‌ها -- به خصوص یون‌های محلول در آب --، و از این جهت برای نرم‌کردن آب (سختی‌زدایی) بسیار و برای شوری‌زدایی کم‌تر استفاده شده‌اند. به همین منظور و با استفاده از زئولیت‌های طبیعی معادن ایران به صورت اولیه و همچنین زئولیت‌های اصلاح شده، آزمایش‌هایی برای بررسی امکان کاهش شوری آب انجام شده است. آزمایش‌ها در بین سال‌های ۱۳۸۹-۱۳۹۱ روی نمونه‌های زئولیت، که از یکی از معادن معروف کشور در منطقه‌ی سمنان تهیه شده بودند، با دانه‌های به قطر مؤثر $(0.5 \sim 1)$ ، $(1 \sim 3/5)$ ، $(1 \sim 2)$ میلی‌متر انجام شده است. در این آزمایش‌ها زمان تعادل، میزان جذب، غلظت ماده‌ی جاذب (زئولیت)، به عنوان متغیرهای فرایند جذب استفاده شده‌اند، و نمونه‌های زئولیت طبیعی و همچنین زئولیت اصلاح شده به میزان 0.5 ، 1 ، 2 ، 3 ، 5 ، 10 ، 20 و 50 گرم در زمان‌های تعادلی 15 ، 30 ، 45 ، 60 ، 90 و 120 دقیقه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج این پژوهش نشان داد که عملکرد زئولیت کینوپتیلولایت، که می‌تواند عامل کاهش سختی باشد، سبب افزایش شوری و املاح در آب می‌شود؛ در حالی که با استفاده از زئولیت‌های اصلاح شده، امکان کاهش شوری آب وجود دارد و لذا توصیه می‌شود که از زئولیت اصلاح شده برای استفاده‌ی مکمل در صنعت تصفیه‌ی آب استفاده شود.

mborghei@sharif.edu
mahtala_ir2004@yahoo.com
ahhassani@srbiau.ac.ir
salaridr@yahoo.com
sayadi-mojtaba45@yahoo.com

واژگان کلیدی: زئولیت، کینوپتیلولایت، شوری، سدیم، کلسیم، منیزیم، میزان جذب.

۱. مقدمه

جوشیدن و «لیتوس» به معنای سنگ است. این نام مبتنی بر این واقعیت است که در هنگام حرارت دادن زئولیت، مقدار زیادی آب به صورت بخار خارج می‌شود. فرمول سلول واحد زئولیت‌ها معمولاً به صورت رابطه‌ی ۱ است:

$$\text{M}_{x/n}^{n+}[(\text{AlO}_4)_x(\text{SiO}_4)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

که در آن، M کاتیونی با ظرفیت n؛ w تعداد مولکول‌های آب بر واحد ساختمانی؛ X و Y تعداد کل چهاروجهی‌ها بر سلول واحد؛ (x+y) مجموع چهاروجهی‌ها در سلول واحد که به دو نوع زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند. تعدادی

زئولیت‌ها، آلومینو سیلیکات‌های بلوری و هیدراته‌ی فلزات قلیایی و قلیایی خاکی به‌ویژه سدیم، کلسیم، منیزیم، استرانسیم و باریم هستند، که شبکه‌های سه بعدی متشکل از چهاروجهی‌های $[\text{SiO}_4]^{4-}$ و $[\text{AlO}_4]^{5-}$ دارند. این مواد برای نخستین بار در سال ۱۷۵۶ توسط یک معدن‌شناس سوئدی شناسایی شده و زئولیت نام گرفته‌اند.^[۱]

واژه‌ی زئولیت به معنی سنگ جوشان از ریشه‌ی یونانی «زین» به معنای

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۱/۱۲/۱۴، اصلاحیه ۱۳۹۲/۲/۱۴، پذیرش ۱۳۹۲/۲/۲۸.

از زئولیت‌های طبیعی عبارت‌اند از:

Ferrierite – Laumontite – Faujasite – Analcime –

Mordenite – Phillipsite – Heulandite

خصوصیات زئولیت‌ها را می‌توان در این موارد گزارش کرد:

- درجه‌ی هیدراتاسیون بالا؛
- چگالی کم و حجم خالی زیاد هنگامی که آبگیری می‌شوند؛
- ثبات ساختمان بلوری در هنگام آبگیری؛
- توانایی تبادل یونی؛
- پایداری بالای حرارتی مکانیکی رادیولوژیکی و شیمیایی آنها؛
- وجود کانال‌های مولکولی یکنواخت در بلورهای آبگیری‌شده؛
- خواص جذب گازها و بخارها؛
- ظرفیت بالا در انجام واکنش‌های کاتالیتیکی؛
- خواص فیزیکی مثل هدایت الکتریکی.^[۱]

تأمین آب شرب سالم بهداشتی به لحاظ کمی و کیفی یکی از عوامل مؤثر در توسعه‌ی پایدار شهری و روستایی تلقی می‌شود. در این میان عوامل متعددی می‌تواند موجب ناهنجاری یا به هم خوردگی منابع آب شرب شود، که شوری و وجود املاح زیاد آب از این عوامل است.

با توجه به اینکه کاهش شوری آب با روش‌های ساده و ارزان قیمت به سادگی ممکن نیست، لذا استفاده از روش‌های طبیعی از جمله به‌کارگیری زئولیت‌ها در بهبود کیفیت آب همانند کاهش شوری و سختی، در توسعه‌ی مناطقی که منابع آبی محدود با کیفیت بسیار نازل دارد، اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش امکان کاهش شوری آب با یکی از انواع زئولیت طبیعی، که در منطقه به سادگی یافت می‌شود، و همچنین تأثیر آن در غلظت سایر عوامل آب مطالعه شده است.

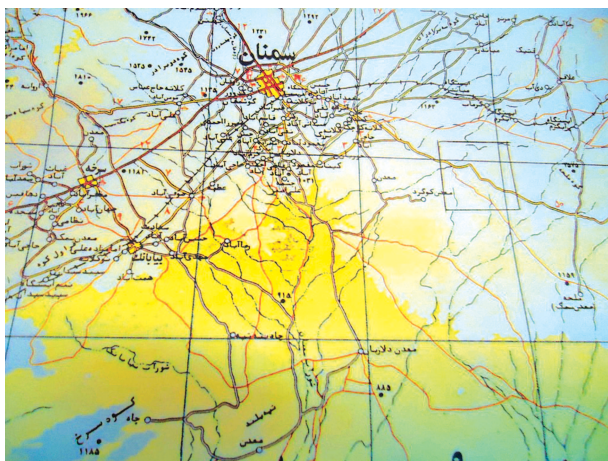
۲. منطقه‌ی معدنی نمونه‌های زئولیت

اطلاعات جغرافیایی و مشخصات معدن: این منطقه در حد فاصل طول‌های ۳۱°، ۳۱' تا ۵۳°، ۴۱' و عرض‌های ۲۷°، ۳۵' تا ۳۵°، ۳۱' جغرافیایی قرار دارد و جزء قسمت‌های جنوب شرقی شهر سمنان به حساب می‌آید. معدن زئولیت آبگرم در ۳۰ کیلومتری جنوب شرقی شهرستان سمنان قرار دارد.

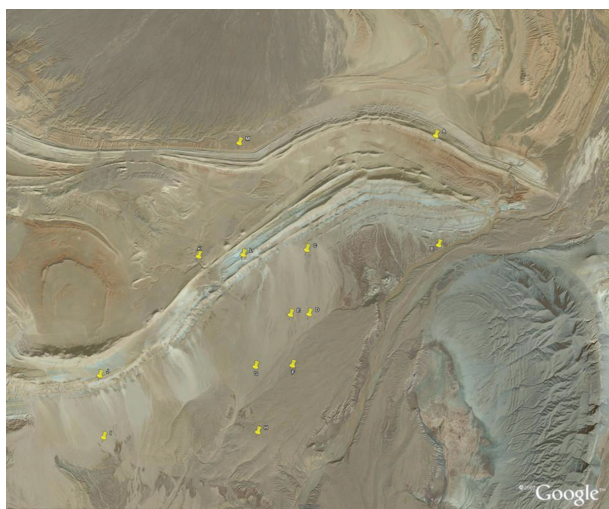
نوع و کیفیت ماده‌ی معدنی: زئولیت استخراجی از نوع کلینوپتیلولیت با خلوص بیش از ۸۰ الی ۹۵ درصد است، رنگ آن کرم قهوه‌ای، سبز، صورتی و سفید است، همراه با گانگ سیلیس و کریستوبالیت (۵ الی ۱۰ درصد) و مقادیر بسیار ناچیز هالیت یا سولفات سدیم است. محدوده‌ی معادن این نوع زئولیت در امتداد جنوب غربی منطقه‌ی معدنی موردنظر (جنوب شرقی سمنان) در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

۳. زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت

براساس این تعریف، زئولیتی که ساختمان کریستالی آن پس از حرارت دادن چندین ساعت در دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بدون تغییر باقی بماند، کلینوپتیلولیت است



شکل ۱. نقشه‌ی جغرافیایی معدن نمونه‌های زئولیت.



شکل ۲. تصویر زمین‌شناسی و نشانه‌گذاری شده‌ی منطقه‌ی معدن زئولیت‌ها.

و در غیر این صورت هیولاندیت است. ناخالصی‌های همراه زئولیت (کلینوپتیلولیت) در ایران غالباً شامل گچ CaSO_4 ، آهک CaCO_3 ، خاک رس (کائولن، مونت موریونیت یا بنتونیت)، موردنیت، سولفات سدیم، نمک، فلدسپار و همچنین سیلیس آزاد به صورت کوارتز یا کریستوبالیت و... که باید مورد توجه قرار گیرند. کلینوپتیلولیت به رنگ سفید، زرد، سبز و... است. بهترین انواع آن در سمنان و شرق سمنان پراکنده‌اند. میزان SiO_2 حدود ۶۵٪ و LOI^1 (برابر با درصد کلی آب و مواد فرار نمونه‌ی زئولیت، که در حرارت ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس متصاعد می‌شود) حدود ۱۰ الی ۱۲ درصد و مجموع Na_2O ، K_2O و CaO بین ۶ الی ۹ درصد از مهم‌ترین عوامل آنالیز آن هستند.

۴. ظرفیت تبادل کاتیونی (C.E.C)^۲

از مهم‌ترین ویژگی‌های ارزشمند Clino است، که این مقدار حدود ۲/۵۴ meq/g است. ساختمان زئولیت‌ها را می‌توان از ۳ جزء چارچوب آلومینوسیلیکاتی، فضاها و حفره‌های متصل حاوی کاتیون‌های قابل تعویض و مولکول‌های آب، که معمولاً آنها را به عنوان یک فاز به دام افتاده و محبوس در نظر می‌گیرند، فرض کرد. زئولیت‌ها به دلیل داشتن چارچوبی محکم در شرایط سختی چون دمای بالا،

۵.۵. استفاده از ژئولیت‌ها به عنوان مصالح ساختمانی

از عوامل اصلی مؤثر در به کارگیری ژئولیت‌ها به عنوان مصالح ساختمانی به دو عامل می‌توان اشاره کرد: ۱. توانایی ذخیره سازی گرما؛ ۲. خاصیت منحصر به فرد ژئولیت‌ها در جذب و واجذب برگشت پذیر مولکول‌های آب، که با توجه به ویژگی‌های فوق از ژئولیت‌ها جهت ساخت ستون‌های قطور در ساختمان‌ها و کانکریت‌های سبک و مقاوم ساختمانی در کشورهایی چون ایتالیا، ژاپن، و روسیه در سطح وسیعی استفاده می‌شود.^[۱۴،۱۳]

۶.۵. استفاده از ژئولیت‌ها در دامپروری

استفاده از ژئولیت‌ها به عنوان مکمل غذایی دام‌ها و طیور بسیار مرسوم است. در این پژوهش با افزودن کِلینوپتیلولیت و مورتینیت به رژیم غذایی دام‌ها و ماکیان، نتایج حاکی از میزان افزایش در دامپروری و تولد دام‌هایی با افزایش وزن و سلامت در دام و ماکیان تغذیه شده گزارش شده است.^[۱۵]

۷.۵. استفاده از ژئولیت‌ها در صنایع کاغذسازی

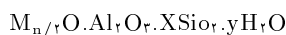
در صنایع کاغذسازی در کشور ژاپن ماهانه ۳۳۰۰ الی ۴۰۰۰ تن کِلینوپتیلولیت به عنوان filter (پرکننده) استفاده می‌شود و ژئولیت‌ها قبل از استفاده در صنایع کاغذسازی باید عاری از آهن و سایر ناخالصی‌های آلی باشند، که به این منظور قبل از استفاده باید در معرض فرایندهای اکسایش یا سفیدکنندگی قرار گیرند.^[۱۶]

۸.۵. کاربرد ژئولیت‌ها در تصفیه‌ی فاضلاب شهری

در پژوهشی با افزودن ۴۰ الی ۸۰ mg ژئولیت کِلینوپتیلولیت به یک لیتر فاضلاب شهری مشاهده شد که به میزان ۳۰ الی ۵۰ درصد به فعالیت بیولوژیکی لجن موجود افزوده شده و نیز سرعت ته نشینی ذرات سوسپانسیون به میزان ۵۰ الی ۱۰۰ درصد افزایش داشته است. همچنین آبیگری و کمپوست کردن لجن حاصله، راحت تر گزارش شده است.^[۱۷]

۶. خاصیت تبادل کاتیونی ژئولیت‌ها

به طور خلاصه، ژئولیت‌ها با فرمول شیمیایی عمومی:



فلزات قلیایی و قلیایی خاکی را با M (ظرفیت = n)، (n = ۲ - ۱۰) و (Y = ۲ - ۷) نمایش می‌دهند. ژئولیت‌ها از دسته‌ی کانی‌های رسی هستند، و همانند سایر کانی‌های رسی از پایه‌ی هیدروسیلیکات‌های آلومینوم همراه با برخی کاتیون‌ها و اکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی تشکیل شده‌اند. این کمپلکس کریستالی سیلیکاته، زنجیره‌های گسترده و پیوسته‌ی را به وجود می‌آورند؛ که با توجه به نحوه‌ی اتصال و قرارگیری آنها در کنار یکدیگر، شبکه‌ی از فضاهای خالی و حفره‌های قفسه‌مانندی با قطر ۳ الی ۱۰ انگستروم تشکیل می‌شود. وجود پرشمار این قفسه‌های کوچک خالی به همراه حضور برخی کاتیون‌های فازی قلیایی و قلیایی خاکی با اتصال ضعیف ویژگی‌های منحصر به فرد جاذب، تعویض کاتیونی، غربال مولسکولی و خواص کاتالیستی را به وجود می‌آورد، که نه فقط ژئولیت‌ها را از دیگر انواع رس‌ها متمایز می‌سازد، بلکه به دلیل تنوع کاربردی این

محیط‌های اسیدی، احیاءکننده، و اکسیدکننده، در برابر تشعشعات یونیزه‌کننده پایدار هستند و این پایداری حرارتی ژئولیت‌ها بستگی به نسبت سیلیکات به آلومینوم در ساختار ژئولیت دارد و هرچه این نسبت بزرگ‌تر باشد، پایداری حرارتی نیز افزایش می‌یابد.^[۲]

در بین ژئولیت‌ها، ژئولیت کِلینوپتیلولیت به دلیل جذب انتخابی بالا نسبت به برخی از کاتیون‌ها در صنایع تصفیه‌ی فاضلاب شهری، صنعتی، و پسماندهای رادیواکتیو کاربرد وسیعی داشته است و تاکنون کارخانه‌های بزرگی برای تصفیه‌ی پسماندهای رادیواکتیو به کمک ستون‌های حاوی کِلینوپتیلولیت ساخته شده‌اند. از دیگر کاربردهای کِلینوپتیلولیت را در افزودنی خوراک دام و طیور، سیستم‌های جداکننده‌ی گازها، افزایش حاصلخیزی خاک‌های کشاورزی و صنایع دارویی می‌توان اشاره کرد.^[۵-۳]

۵. سوابق پژوهش‌ها در حوزه‌ی کاربری ژئولیت‌ها

۱.۵. استفاده از ژئولیت‌ها به عنوان حاصلخیزکننده

ژئولیت‌ها به علت داشتن خاصیت تبادل یونی با کاتیون‌های مورد نیاز گیاهان نظیر پتاسیم، آمونیوم و فسفر می‌توانند به عنوان حاصلخیزکننده به خاک اضافه شوند و یون‌های موجود در داخل شبکه‌ی ژئولیت تدریجاً رها می‌شود و در اختیار گیاهان قرار می‌گیرد. در این روش مقرون به صرفه بودن ژئولیت‌ها و سازگاری آنها با طبیعت نسبت به رزین‌های تبادل یونی آلی از مزایای این روش است و قابلیت ژئولیت‌ها در بهبود شرایط فیزیکی خاک و نگهداری رطوبت خاک به اثبات رسیده است.^[۷،۶]

۲.۵. کاربرد ژئولیت‌ها در استفاده از انرژی خورشیدی

ویژگی ساختاری ژئولیت‌ها و توانایی پدیده‌ی جذب ژئولیت‌ها سبب می‌شود که توانایی جذب ۳۰٪ وزن آب و یا گازهایی نظیر آمونیاک را داشته باشند، در حالی که ایزوترم جذب آنها وابستگی چندانی به فشار ندارد و جاذب ژئولیتی در فشارهای جزئی پایین اشباع می‌شود و بنابراین در دمای اطاق مقادیر زیادی بخار آب را جذب می‌کند و به هنگام گرم شدن قادر به رهاسازی و واجذب آنها حتی در فشارهای جزئی بالاتر است.^[۸]

۳.۵. کاربرد ژئولیت‌ها در فناوری هسته‌یی

با توجه به ویژگی ژئولیت‌ها و داشتن خاصیت تبادل یونی (C.E.C)، همچنین بالابودن حلالیت آنها در آب و پایداری ساختمانی آنها در برابر تشعشعات یونیزه‌کننده در صنایع هسته‌یی از ژئولیت در مواردی همچون جذب گازهای بی‌اثر کریپتون و گزنون آزاد شده در راکتورهای آب سبک در حین شکافت هسته‌یی یا جذب انتخابی ایزوتوپ دی اکسیدکربن رها شده در جریان گازهای خروجی از انحلال سوخت‌های مصرف شده نام برد و لذا به منظور ذخیره‌سازی طولانی مدت رادیوایزوتوپ‌های با نیمه‌ی عمر بالا پس از خشک کردن و مطروف کردن استفاده می‌شوند.^[۹-۱۱]

۴.۵. تصفیه و بهسازی هوا

استفاده از ژئولیت‌های طبیعی و سنتزی مختلفی در اثر انجام عملیات حرارتی جهت حذف مولکول‌های مختلف گازهای آلوده‌کننده‌ی هوا و جذب مایعات همراه با گازها به ویژه قبل از انجام واکنش‌های کاتالیتیکی به ویژه غنی‌سازی و جداسازی اکسیژن از هوا توسط کِلینوپتیلولیت گزارش شده است.^[۱۲]

۷. مواد و روش‌ها

این پژوهش براساس این مراحل انجام می‌شود:

۱. جداسازی اولیه ناخالصی‌ها و آسیاب کردن و دانه‌بندی؛
۲. تجزیه‌ی شیمیایی و به‌دست‌آوردن فرمول و ترکیب شیمیایی نمونه‌ی زئولیت به روش‌های شیمیایی کلاسیک و دستگاهی؛
۳. تعیین ساختار زئولیت با روش‌های پراش‌سنجی اشعه‌ی ایکس و پراش‌سنجی نوترونی؛
۴. بررسی رفتار حرارتی زئولیت‌ها به کمک دستگاه‌های تجزیه‌گر حرارتی؛
۵. استفاده از روش‌های طیف‌سنجی به روش فلورسانس اشعه‌ی ایکس XRF و پراش‌سنجی اشعه‌ی ایکس XRD در بررسی موقعیت یون‌ها و مولکول‌های موجود در زئولیت‌ها؛
۶. استفاده از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی در بررسی سطحی زئولیت‌ها؛
۷. بررسی جنبه‌های مختلف پایداری فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها؛
۸. تعیین پارامترهای مختلف کار بردی در ارزیابی توانایی‌های زئولیت مانند پارامترهای تبادل یون و جذب.

انواع زئولیت‌های استخراجی در شکل ۳ نمایش داده شده است.

۱.۷. روش استخراج نمونه‌های زئولیت

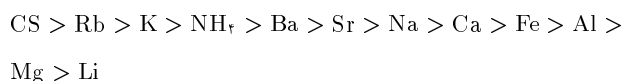
عملیات بهره‌برداری از این معدن با توجه به نبود فصل‌های طولانی بارش و با توجه به میزان مناسب ذخیره و لایه‌یی و آسان بودن استخراج، به‌طور دائم در ۱۲ ماه سال انجام می‌شود و یگانه عامل کنترل‌کننده‌ی استخراج، میزان سفارش در بازار مصرف است.

عملیات استخراج با استفاده از بولدوزر انجام شده است، چرا که کانسار موردنظر از نوع لایه‌یی و نرم و شکننده است، و به آسانی به‌وسیله‌ی تیغه‌ی بولدوزر از سنگ بستر جدا می‌شود. این یک ذخیره‌ی لایه‌یی و همچنین با توپوگرافی ملایم است؛ بنابراین، بهترین روش استخراج open pit به‌صورت سطح‌برداری روباز و پلکانی است. برای داشتن یکنواختی در نمونه‌ها، ۳ نوع اندازه برای آزمایش‌ها در نظر گرفته شده است:

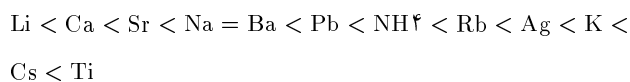


شکل ۳. انواع زئولیت‌های محدوددهی معدنی جنوب شرقی سمنان.

خصیصه در صنایع، دانشمندان را به کشف و دسته‌بندی انواع زئولیت‌های طبیعی ترغیب کرده و ساخت انواع مصنوعی آن را نیز موجب شده است. به‌طوری که در حال حاضر بیش از ۴۰ نوع کانی زئولیت طبیعی کشف و بیش از ۱۵۰ نوع زئولیت مصنوعی ساخته شده است، که هر یک از آنها، کاربردهای اختصاصی خود را دارد. خواص منحصر به فرد ذکرشده‌ی این کانی، همراه با مقاومت بالای مکانیکی و شیمیایی، امکان یک بازه‌ی وسیع از کاربردهای پرشمار در صنایع کشاورزی، پرورش دام و طیور و آبزیان، پتروشیمی، پالایشگاه‌ها، محیط زیست، تصفیه‌ی آب، تصفیه‌ی فاضلاب، تصفیه‌ی هوا، بوگیر، کاغذسازی، از بین بردن قارچ‌ها و انگل‌ها، جداسازی و تخلیص گازها (تولید گاز اکسیژن)، داروسازی، صنایع اتمی و... را فراهم کرده است. ترتیب کلی جذب کاتیونی به این شرح است:



این خاصیت به یون‌های با اتصال ضعیف در زئولیت مربوط است، که به آسانی با یون‌های دیگر جابجا می‌شوند. زئولیت‌های مختلف از نظر تبادل کاتیونی برای کاتیون‌های مختلف ترتیب مشخصی دارند. در کلینوپتیولیت، جانشینی از Cs به سوی Mg کاهش می‌یابد.^[۱۸] در شابازیت، جانشینی از K به سوی Ca کاهش می‌یابد:



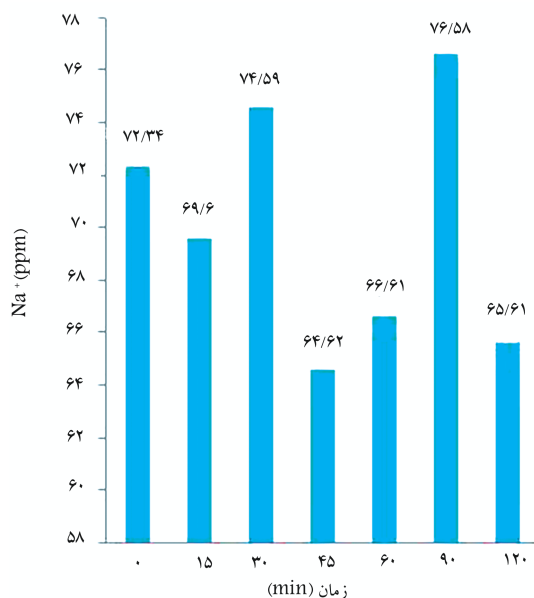
کانال‌های زئولیت پس از تخلیه‌ی آب، برای جذب سایر مولکول‌های کوچک آماده می‌شوند. این مولکول‌های کوچک، بی‌آنکه راهی برای مولکول‌های بزرگ‌تر وجود داشته باشد، به سوی داخل جذب می‌شوند. در روند رقابت در جذب مولکول‌ها، مولکول‌های پلاریزه که نتیجه‌ی فعل و انفعالات الکترواستاتیک، پرشدن چارچوب و یون‌های شناور است، بر سایر مولکول‌ها ترجیح داده می‌شود. اندازه‌ی حفره‌های مؤثر توسط ابعاد شبکه کنترل می‌شود. یک زئولیت ممکن است توسط تبادل یونی و نوع جذب تغییر کند. ظرفیت جذب و همچنین ثبات زئولیت، با استخراج یون آلومینیوم از چارچوب آن افزایش می‌یابد و یون آلومینیوم خارج شده از این چارچوب، جای خود را به یون‌های هیدروژن می‌دهد. در نتیجه، ساختمان به‌دست‌آمده شبیه $(OH)_4$ جایگزین شده برای SiO_4 است، که در هیدروگارنت شناخته شده است. جدول ۱، مقایسه‌ی آنالیز ۳ نوع زئولیت مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۱. آنالیز زئولیت کلینوپتیولولایت در ۳ نوع مختلف.

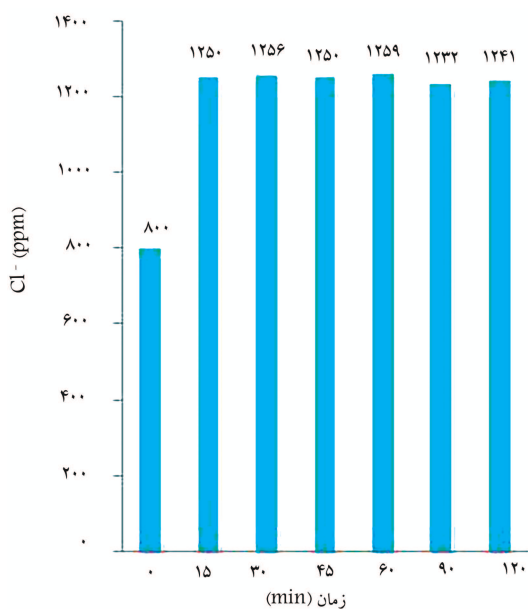
زئولیت	شماره‌ی ۱	شماره‌ی ۲	شماره‌ی ۳
رنگ	کرم	آبی	قهوه‌یی
SiO ₂	۶۸٫۵٪	۶۸٪	۶۸٪
Al ₂ O ₃	۱۱٪	۱۱٫۵٪	۱۰٫۸٪
Na ₂ O	۳٫۸٪	۱٫۸٪	۴٫۳۱٪
K ₂ O	۴٫۴٪	۱٫۹٪	۱٫۴٪
CaO	۰٫۶٪	۲٫۵٪	۱٪
Fe ₂ O ₃	(۰٫۹ - ۰٫۲)٪	۱٫۵٪	۲٪
L.O.I	۱۰ - ۱۲	۱۲٫۲	۱٫۹

جدول ۲. بررسی غلظت کلسیم، منیزیم و EC بعد از جذب با زئولیت شماره ۱ در زمان‌های (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰) دقیقه.

میزان جذب (gr)							پارامترها
۱	۱	۱	۱	۱	آب خام	۱	
۹۷	۵۷	۷۳	۳۳	۲۵	۳۷	۲۶	Ca (mg/L)
۲٫۷	۳	۴٫۸	۲٫۸	۳٫۲	۳٫۴	۲٫۹	Mg (mg/L)
۴٫۷	۵	۴٫۸	۴٫۶	۴٫۶	۴٫۷	۳٫۹	EC (ms/cm)
۱۲۰	۹۰	۶۰	۴۵	۳۰	۱۵	۰	Time (min)



شکل ۵. تغییرات غلظت سدیم در آزمایش اول و نمونه‌ی زئولیت شماره‌ی ۱ براساس افزایش زمان ماند.



شکل ۶. تغییرات غلظت کلرور در آزمایش اول و نمونه‌ی زئولیت شماره‌ی ۱ بر اساس افزایش زمان ماند.



شکل ۴. انواع زئولیت‌های مورد استفاده در پژوهش.

— مش ۱۰-۱۸، ۲-۱ میلی‌متر، ۲۰۰۰-۱۰۰۰ میکرون؛

— مش ۱۸-۳۵، ۱-۰٫۵ میلی‌متر، ۵۰۰-۱۰۰۰ میکرون؛

— مش ۲۰۰-۳۲۵، ۲-۱ میلی‌متر، ۴۴-۷۴ میکرون، براساس استاندارد ASTM.

۱.۱.۷. روش انجام پژوهش

محلوسازی: در این روش در ابتدا آنالیز شیمیایی آب زیرزمینی تهیه و با توجه به غلظت سدیم محلول مورد آزمایش معادل‌سازی شده است. سپس محلول با نمونه‌ی زئولیت‌های با غلظت مشخص مخلوط و در زمان‌های معین جهت بررسی کارایی نمونه‌های زئولیت در پژوهش بر روی (Shaker) قرار داده شده است، که زئولیت‌های استفاده‌شده در پژوهش، در شکل ۴ مشاهده می‌شود. اندازه‌ی (مش) زئولیت‌های استفاده‌شده:

۱. مش ۹-۱۸، ۱-۳/۵ میلی‌متر، ۱۰۰۰-۳۵۰۰ میکرون؛

۲. مش ۱۸-۳۵، ۱-۰٫۵ میلی‌متر، ۵۰۰-۱۰۰۰ میکرون؛

۳. مش ۱۰-۱۴، ۲-۱/۵ میلی‌متر، ۱۵۰۰-۲۰۰۰ میکرون.

۲.۷. اندازه‌گیری کلرور به روش آرژانتومتري

برای تعیین غلظت یون کلراید در آب از روش آرژانتومتري استفاده شده است، که در آن با استفاده از اندازه‌گیری نیترات نقره‌ی مصرفی پس از تیتراسیون با نمونه‌ی آب، میزان کلراید در آب محاسبه شده است؛ و تغییر رنگ محلول در نتیجه‌ی تشکیل کمپلکس کرومات نقره، نشان‌گر پایان واکنش است.

۱.۲.۷. مراحل انجام آزمایش

مرحله‌ی ۱: در هفت ظرف، نمونه‌ی آماده‌شده از محلول‌سازی به میزان ۱۰۰ سی‌سی ریخته شده و به مقدار ۱ گرم از زئولیت شماره‌ی ۱ درون تمامی ظروف بالون ژوزه مخلوط و در زمان‌های مختلف ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه بر روی شیکر قرار گرفته است، که نتایج در جدول ۲ و شکل‌های ۵ و ۶ نمایش داده شده است.

مرحله‌ی ۲: در این مرحله از زئولیت شماره‌ی ۱ با غلظت‌های ۰٫۵، ۱، ۳ و ۵ گرم در زمان ثابت ۴۰ دقیقه در ۵ نمونه به‌صورت رقیق شده آزمایش شده است، که نتایج در جدول ۳ و شکل‌های ۷ و ۸ بیان شده است.

جدول ۳. بررسی غلظت کلسیم، منیزیم و EC بعد از جذب با ژئولیت شماره ۱ در زمان ۴۰ دقیقه.

میزان جاذب (gr)					پارامترها
۵	۳	۱	۰٫۵	آب خام	
۸۲	۷۳	۳۵٫۳۳	۵۹	۳۶٫۷۶	Ca (mg/L)
۱۷	۱۱٫۴	۵٫۴	۳٫۳	۶٫۸	Mg (mg/L)
۵٫۴	۵٫۳۷	۵٫۳	۵٫۴	۴٫۶۴	EC (ms/cm)
۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۰	Time (min)

مرحله ۳: در این مرحله، همان آزمایش مرحله ۳ را یعنی ژئولیت شماره ۱ با غلظت‌های ۰٫۵، ۱، ۳ و ۵ گرم در زمان ۴۵ دقیقه آزمایش شده است، که نتایج آن در جدول ۴ و شکل‌های ۹ و ۱۰ بیان شده است.

مرحله ۴: در این مرحله، ۲ نمونه‌ی ژئولیت (شماره‌های ۱ و ۲) به میزان ۳ گرم در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفته است، که نتایج آن در جدول‌های ۵ و ۶ و شکل‌های ۱۱ الی ۱۳ مشاهده می‌شود.

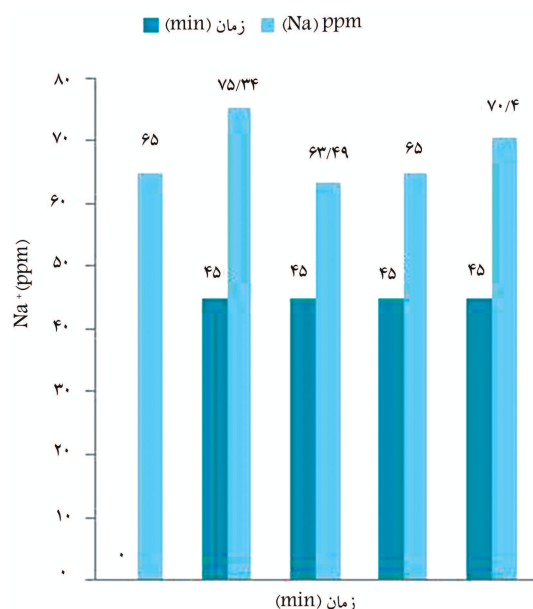
مرحله ۵: در این مرحله از ۳ نوع ژئولیت (شماره‌های ۱ و ۲) اصلاح شده با اسید کلریدریک و (شماره ۳) در میزان جاذب ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ گرم در زمان تماس ۶۰ دقیقه استفاده شده است، که میزان غلظت سدیم و کلروراندازه‌گیری شده در جدول‌های ۷ الی ۹ و شکل‌های ۱۴ و ۱۵ نشان داده شده است.

۸. نتایج و بحث

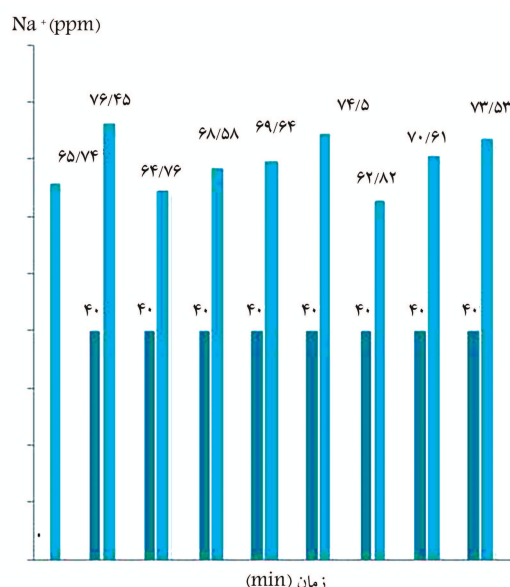
این آزمایش‌ها نشان می‌دهد که برخی از نمونه‌های ژئولیت دارای املاحی هستند که به‌سادگی در آب حل شوند و نه فقط باعث کاهش املاح آب نمی‌شوند، بلکه غلظت املاح فوق در آب خام را نیز افزایش می‌دهند. از جمله ژئولیت‌هایی که

جدول ۴. بررسی غلظت کلسیم، منیزیم و EC بعد از جذب با ژئولیت شماره ۱ در زمان ۴۵ دقیقه.

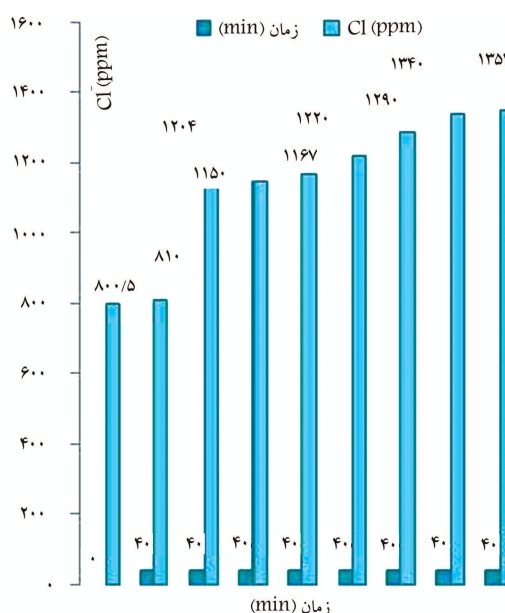
میزان جاذب (gr)					پارامترها
۵	۳	۱	۰٫۵	آب خام	
۸۱	۹۲	۷۸٫۷	۶۲٫۱	۳۸٫۴	Ca (mg/L)
۱۷٫۹	۱۲٫۳	۵٫۷	۴٫۴	۷٫۲	Mg (mg/L)
۶٫۱	۵٫۴۹	۵٫۴۴	۵٫۶	۴٫۷	EC (ms/cm)
۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۰	Time (min)



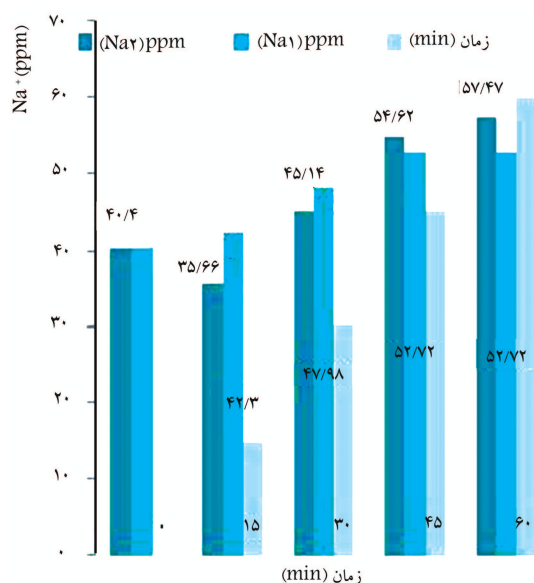
شکل ۹. تغییرات میزان سدیم در ژئولیت‌های با غلظت‌های ۰٫۵، ۱، ۳ و ۵ گرم در مدت زمان ۴۵ دقیقه.



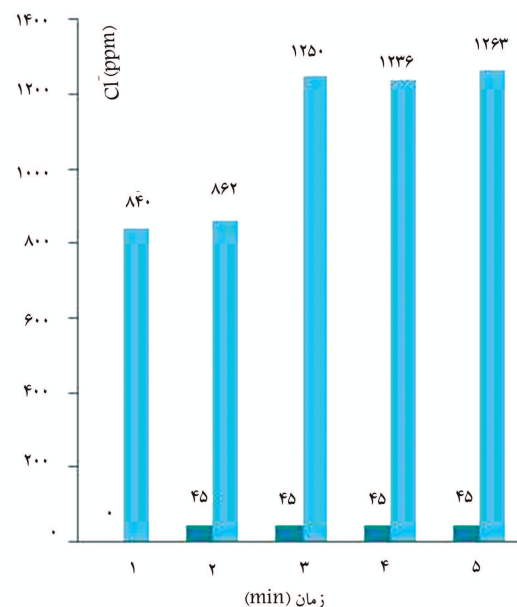
شکل ۷. تغییرات غلظت سدیم در ژئولیت‌های با غلظت‌های ۰٫۵، ۱، ۳ و ۵ گرم در مدت زمان ۴۰ دقیقه.



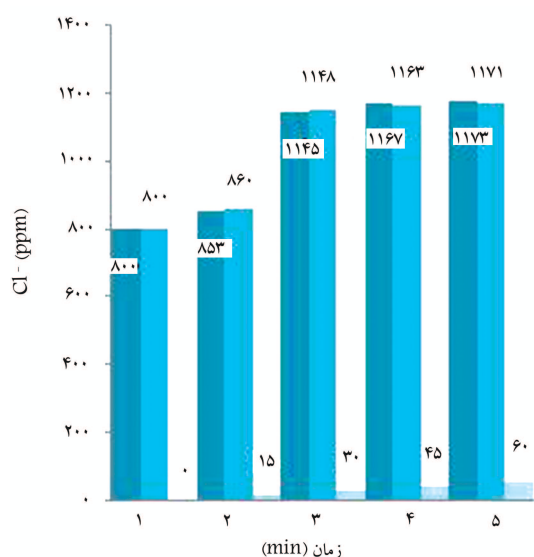
شکل ۸. تغییرات میزان کلرور در ژئولیت‌های با غلظت‌های ۰٫۵، ۱، ۳ و ۵ گرم در مدت زمان ۴۰ دقیقه.



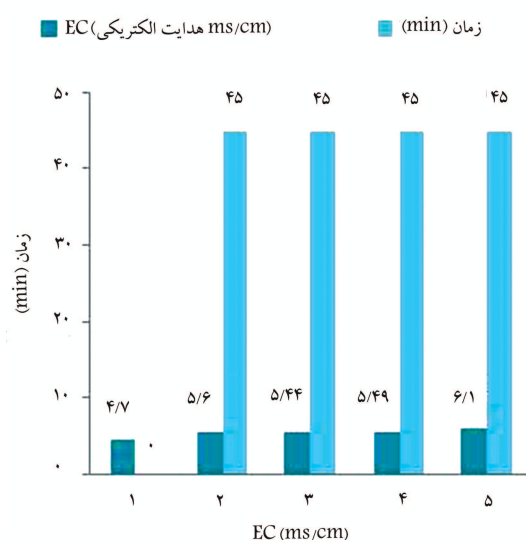
شکل ۱۲. مقایسه‌ی غلظت سدیم در ۲ نمونه‌ی ژئولیت به میزان ۳ گرم در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه.



شکل ۱۰. تغییرات میزان کلرور در ژئولیت‌های با غلظت‌های ۰٫۵، ۱، ۳ و ۵ گرم در مدت زمان ۴۵ دقیقه.



شکل ۱۳. مقایسه‌ی غلظت کلرور در ۲ نمونه‌ی ژئولیت به میزان ۳ گرم در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه.



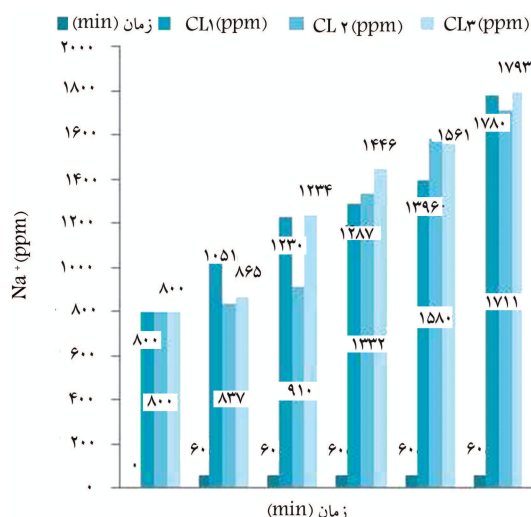
شکل ۱۱. رابطه‌ی زمان ماند با میزان هدایت الکتریکی در زمان ۴۵ دقیقه و مش (۱۸-۶).

جدول ۶. بررسی غلظت کلسیم، منیزیم و EC بعد از جذب با ژئولیت شماره‌ی ۲ در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه.

میزان جاذب (gr)					
۶۰	۴۵	۳۰	۱۵	آب خام	پارامترها
۵۷٫۲	۴۳٫۸	۳۸	۳۶٫۸	۲۸٫۷	Ca (mg/L)
۴٫۷۹	۴٫۶۸	۳٫۴۵	۳٫۲۶	۲٫۹۷	Mg (mg/L)
۵٫۵۲	۵٫۴۶	۴٫۸۱	۴٫۲۳	۴٫۲۴	EC (ms/cm)
۶۰	۴۵	۳۰	۱۵	۰	Time (min)

جدول ۵. بررسی غلظت کلسیم، منیزیم و EC بعد از جذب با ژئولیت شماره‌ی ۱ در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه.

میزان جاذب (gr)					
۶۰	۴۵	۳۰	۱۵	آب خام	پارامترها
۵۲	۴۰٫۴	۳۱٫۹	۳۵	۲۸٫۷	Ca (mg/L)
۴٫۸۸	۳٫۷۴	۳٫۴۹	۳٫۵۶	۲٫۹۷	Mg (mg/L)
۵٫۴۸	۵٫۱۳	۴٫۷۷	۴٫۲۱	۴٫۲۴	EC (ms/cm)
۶۰	۴۵	۳۰	۱۵	۰	Time (min)



شکل ۱۵. مقایسه‌ی غلظت کلرور در ۳ نمونه زئولیت با میزان جاذب‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ گرم.

به نام High Na نامیده شده‌اند و دارای املاح سدیم با حلالیت بسیار زیاد هستند، به سادگی وارد آب خام می‌شوند و غلظت را افزایش می‌دهند. این پدیده علاوه بر سدیم در مورد کلسیم و منیزیم هم مشاهده می‌شود. نمونه‌های آزمایش شده نشان می‌دهد که در اثر طولانی شدن زمان تماس املاح سدیم، کلسیم و منیزیم در آب افزایش می‌یابد و در حقیقت تأثیر معکوس در جداسازی و کاهش املاح فوق در آب را دارد. لذا برای تصفیه‌ی آب‌های قابل شرب کاربردی نخواهد داشت.

در اثر شستشوی با اسید، زئولیت‌ها املاح محلول در آب (به خصوص در اسید) را از دست می‌دهند، از جمله ترکیبات سدیم، کلسیم، منیزیم، آهن و... که به خوبی در اسید حل می‌شوند و لذا زئولیت باقی‌مانده از شستشوی اسیدی (زئولیت اصلاح شده) دارای عناصری است که در آب نامحلول هستند (سیلیکا، آلومینا و...). این زئولیت‌ها باید قاعداً قابلیت بیشتری برای جذب سدیم و یا املاح تشکیل‌دهنده‌ی سختی آب (کلسیم و منیزیم) داشته باشند و در این صورت قابل استفاده در صنعت تصفیه‌ی آب هستند.

همچنین وجود ناخالصی از جنس سولفات سدیم و کلرور سدیم با غلظت ۳٪ در نمونه‌های زئولیتی استخراج شده و ورود سدیم و کلرور به آب موجب افزایش شوری و هدایت الکتریکی در نمونه‌ی آب مورد آزمایش شده است.

در زئولیت شماره‌ی ۱ با مش (۱۸-۶)، (۵-۳/۱) میلی‌متر، بیشترین میزان جذب سدیم در زمان‌های ۴۵ و ۱۲۰ دقیقه بوده است و با گذشت زمان و افزایش املاح در آب، میزان هدایت الکتریکی افزایش داشته است.

مقایسه‌ی عملکرد نمونه در ۳ نوع مش متفاوت بیانگر آن است که زئولیت شماره‌ی ۲ (زئولیت اصلاح شده) با اسیدکلریدریک (HCl) با توجه به جایگزینی سدیم با یون هیدروژن و بالطبع افزایش ظرفیت زئولیت عملکرد بهتری را نسبت به زئولیت‌های شماره‌ی ۱ و ۳ نشان داده است، که خود بیانگر صحت مطالب فوق است.

تأثیر اندازه‌ی مش نمونه‌ی زئولیت‌ها با میزان حذف حاکی از آن است که با افزایش مش نمونه، میزان ناخالصی‌ها در نمونه بیشتر شده و به ویژه در نمونه‌های اصلاح نشده سبب آزادسازی بیشتر املاح سدیم، کلسیم، منیزیم در آب شده است و در زئولیت با اندازه‌ی (۵-۱) میلی‌متر، کم‌ترین میزان افزایش املاح و هدایت الکتریکی نسبت به زئولیت با اندازه‌ی (۱-۳/۵) میلی‌متر مشاهده می‌شود.

جدول ۷. بررسی غلظت کلسیم، منیزیم و EC بعد از جذب با زئولیت شماره‌ی ۱ در زمان تماس ۶۰ دقیقه.

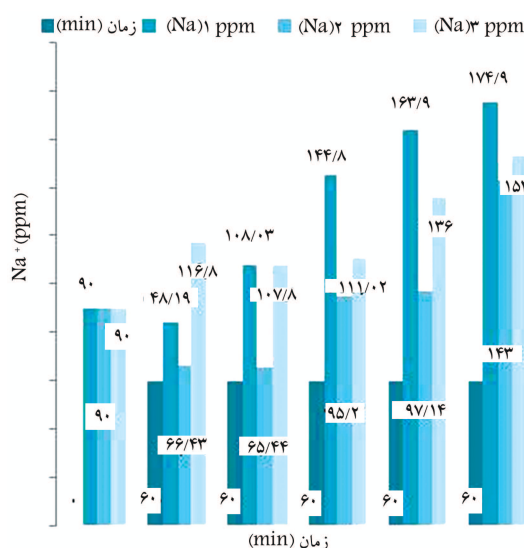
پارامترها	میزان جاذب (gr)						
	آب خام	۱	۲	۵	۱۰	۲۰	۵۰
Ca (mg/L)	۲۷/۴	۲۸/۵	۲۹/۵	۳۸/۹	۴۹/۶	۶۵/۱	۸۶
Mg (mg/L)	۲/۹۶	۳	۳/۱۵	۴/۷	۷/۹	۱۱/۲	۲۴
EC (ms/cm)	۳/۶۳	۳/۸۸	۴/۴۷	۵/۳۰	۶/۹۷	۸/۷۴	۹
Time (min)	۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰

جدول ۸. بررسی غلظت کلسیم، منیزیم و EC بعد از جذب با زئولیت شماره‌ی ۲ (اصلاح شده) در زمان تماس ۶۰ دقیقه.

پارامترها	میزان جاذب (gr)						
	آب خام	۱	۲	۵	۱۰	۲۰	۵۰
Ca (mg/L)	۲۷/۴	۲۸/۳	۲۸/۶	۳۷/۴	۴۴/۸	۵۳/۲	۵۸
Mg (mg/L)	۲/۹۶	۲/۸۴	۲/۹	۳/۳۷	۵/۶۱	۱۲/۵	۲۰
EC (ms/cm)	۳/۶۳	۵	۶/۲۵	۶/۸	۷/۴	۸	۹
Time (min)	۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰

جدول ۹. بررسی غلظت کلسیم، منیزیم و EC بعد از جذب با زئولیت شماره‌ی ۳ (اصلاح شده) در زمان تماس ۶۰ دقیقه.

پارامترها	میزان جاذب (gr)						
	آب خام	۱	۲	۵	۱۰	۲۰	۵۰
Ca (mg/L)	۲۷/۴	۲۶	۲۹/۵	۳۵	۴۸	۶۵	۸۶
Mg (mg/L)	۲/۹۶	۲/۹	۳/۱	۴/۵	۶/۷	۱۱	۲۲
EC (ms/cm)	۳/۶۳	۴/۵	۴/۹۶	۵/۲	۶/۳	۷/۶	۱۱
Time (min)	۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰



شکل ۱۴. مقایسه‌ی غلظت سدیم در ۳ نمونه‌ی زئولیت با میزان جاذب‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ گرم.

از زئولیت‌های high Na برای استفاده در صنعت آب با هدف کاهش شوری آب نمی‌توان استفاده کرد، زیرا این نوع زئولیت باعث افزایش یون سدیم در آب می‌شود. از زئولیت‌های کم‌سدیم (Low Na) و به صورت اصلاح شده (با اسیدشویی، شسته شده و...) که در طی فرایند اصلاح ظرفیت زئولیت افزایش یافته است، استفاده شود.

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که اگرچه زئولیت‌های طبیعی اصلاح شده (پس از اسیدشویی) تا حدودی برای حذف املاح آب از جمله شوری و سختی کارایی دارند، ولی در مقایسه با روش‌های کاملاً مکانیکی، شیمیایی از جمله فرایندهای غشایی و فرایندهایی مثل الکترودیالیز قابلیت کم‌تری دارند. از دیدگاه اقتصادی، زئولیت‌های طبیعی ارزان قیمت و به سادگی در دسترس هستند؛ در حالی که سیستم‌های مکانیکی بسیار پرهزینه و انرژی‌بر هستند.

پانویس‌ها

1. loss on ignition (LOI)
2. Cation exchange capacity (C.E.C)

منابع (References)

1. Kazemian, H., *An Introduction To Zeolites: The Magic Minerals*, Behesht Publication, Tehran, Iran ISBN 964-92798-1-4, (2004) (in Persian).
2. Tsitsishvili, G.V., *Natural Zeolites*, edited by Sand, L.B. and Mumpton, F.A., Pergamon Oxford, P. 397 (1978).
3. Rodriguez, F. and et.al., *Zeolite'97: Program And Abstract*, Hotel Cont. Terme, Ischia, Naples, Italy, P. 258 (21-29 Sep. 1997).
4. Galabova, I.M. and et.al, *Natural Zeolites*, edited by Sand, L.B. and Mumpton, F.A., Pergamon, Oxford, P. 431 (1978).
5. Dyer, A., *An Introduction to Zeolites Molecular Sieves*, J. Willey & Son, Heidberg, NewYork, P. 830 (1985).
6. Torii, K., *Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use*, edited by Sand, L.B. and Mumpton, F.A., Pergamon, Oxford, p.441 (1978).
7. Leung, S., Barrington, S., Wan, Y., Zhao, X. and El-Husseini, B. "Zeolite (clinoptilolite) as feed additive to reduce manure mineral content", *Bioresource Technology*, **98**(17), pp. 3309-3316 (2007).
8. Tchernev, D.I., *Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use*, edited by Sand, L.B. and Mumpton, F.A., Pergamon, Oxford, P. 479 (1978).
9. Bendixen, C.L. and Knecht, D.A. "Separation and storage of krypton", *Proc. Int. Symp. on the Manag. of the Wastes from the LWR Fuel Cycle*, Denver, CONF-76, pp. 344-56 (11-16 July 1976).
10. Foster, B.A. and et.al. "Application of zeolites in air quality control" *Proceedings of 13th AEC Air Clean Conference*, pp.293 (1974)
11. Brown, R.A. "Catalytic characteristics of activated zeolite in fuel industry *Proceedings Of the Int. Symp. On the Manage. of Waste from the LWR Fuel Cycle*, pp. 364 (11-16 July 1976).
12. Ackley, M.W., Giese, R.F. and Yang, R.T. "Clinoptilolite: Untapped potential for kinetics gas separations", *Zeolites*, **12**(7), pp. 780-788 (1992).
13. Aiello, R. *Proceedings of Natural Zeolites '93*, eds Ming, D.W. and Mumpton, F.A. (Int. Comm. on Nat. Zeolites, Brockport, NY), pp. 589-602 (1995).
14. Sersale, R. *Proceedings of Natural Zeolites '93*, eds Ming, D.W. and Mumpton, F.A. (Int. Comm. on Nat. Zeolites, Brockport, NY), pp. 603 (1995).
15. Alcala-Canto, Y., Olvera Gutierrez, L., Gutierrez-Olvera, C. and Sumano-Lopez, H. "Effects of clinoptilolite on Eimeria spp. Infection in sheep", *Small Ruminant Research*, **100**(2-3), pp. 184-188 (2011).
16. Onyestyak, G. and Kallo, D., *Proceedings of Natural Zeolite 93*, (edited by Ming, D.W., and Mumpton, F.A.), Brockport, New York, p. 437 (1995).
17. Kallo, D., *Proceedings of Natural Zeolite 93*, (edited by D.W., Ming and F.A.,Mumpton), Brockport, New York, P.341 (1995).
18. Lijimia, A. "Geological occurrences of Zeolite in marine Enviroments", sand, L.B., Mumpton, F.A., *Natural Zeolites*, pp. 175-198 (1978).