

# تأثیر روش های تبادل یونی و استخراج با حلال آلی بر حذف فلزهای بالقوه سمی از فاز آبی پساب کارخانه های صنعتی

سید مرتضی موسوی راد\*<sup>+</sup>

کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، مجتمع آموزش عالی زرنند، بخش مهندسی معدن

**چکیده:** وجود پساب های صنعتی دارای یون های فلزهای سنگین یک مسئله نگران کننده زیست محیطی می باشد. یون های فلزهای سنگین معدنی به واسطه طبیعت غیر قابل تجزیه، داشتن سمیت زیاد و اثرهای تجمعی و سرطان زا، بسیار مورد توجه قرار می گیرند. در این پژوهش، روش های هیدرومتالورژی مانند روش تبادل یونی و استخراج با حلال آلی برای حذف فلزهای بالقوه سمی  $Pb$ ،  $Ni$ ،  $Cd$  و  $Zn$  از فاز آبی پساب های چند منطقه صنعتی استان کرمان شامل کارخانه های پلی اتیلن، کاشی، فرمولیبدن، زغال شویی و معدن زغال سنگ مورد بررسی قرار گرفت. برای روش تبادل یونی از رزین کاتیونی  $Dowex50wx8 (H^+)$  با اندازه ۴۰۰-۲۰۰ مش برای روش استخراج با حلال آلی از دی اتیل هگزیل فسفریک اسید ( $D2EHPA$ ) به عنوان استخراج کننده با حلال آلی و کروسین به عنوان رقیق کننده استفاده شد. به منظور یافتن شرایط بهینه، اثر پارامترهای گوناگون همچون  $pH$  مقدار رزین، مدت زمان تماس رزین با نمونه در روش تبادل یون و  $pH$  فاز آبی و غلظت حلال آلی در روش استخراج با حلال آلی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتیجه های به دست آمده، بهترین گستره  $pH$  برای هر دو روش بین ۴ تا ۶ به دست آمد. غلظت بهینه ی حلال استخراج کننده آلی ۲۰ درصد حجمی در کروسین است. نتیجه ها بیانگر آن است که درصد حذف فلزهای بالقوه سمی از فاز آبی پساب کارخانه های صنعتی در روش تبادل یونی نسبت به روش استخراج با حلال آلی بالاتر می باشد.

**واژه های کلیدی:** حذف فلزهای بالقوه سمی، رزین  $Dowex50wx8$ ، استخراج با حلال آلی، تبادل یونی، پساب های صنعتی.

**KEY WORDS:** Remove potentially toxic metals,  $Dowex50wx8$  resin, Organic solvent extraction, Ion exchange, Industrial effluents.

## مقدمه

برخوردار می شود. تحول ها و پیشرفت این رشته در صنعت متالورژی استخراجی، ناشی از سازگاری بیشتر این روش با محیط زیست و مصرف کمتر انرژی می باشد که گسترش آن مرهون کشف و ساخت حلال ها و رزین های آلی انتخابی و کاربرد میکروارگانیسم ها بوده است. امروزه در اثر گسترش صنایع و ورود

امروزه جهت گیری و رویکرد صنعت به سوی روش های هیدرومتالورژی می باشد. این امر با توجه هزینه های سنگین مواد اولیه، سرمایه گذاری بالا، نیروی انسانی و وجود مشکل هایی مانند آلودگی های زیست محیطی، مصرف بالای انرژی و نبود امکان استفاده دوباره از مواد مصرفی، روز به روز از اهمیت بیشتری

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: s.m.moosavirad@gmail.com

(۱) Chemical warfare agent

نامحلول که شامل یون‌های با بار یکسان در یون‌های فلزهای سنگین می‌باشد، در محلول پساب آبی قرار می‌گیرد. واکنش جایگزینی اتفاق می‌افتد به طوری که رزین یون‌های فلزهای سنگین را جذب می‌کند و یون‌های با بار یکسان را جایگزین آنها می‌کند. این فرایند به دلیل توانایی بازیافت یون‌های فلزهای سنگین از رزین مورد توجه قرار گرفته است. به همین منظور در این پژوهش، حذف فلزهای سنگین Cu و Zn، Cd، Ni، Pb با استفاده از روش تبادل یونی و روش استخراج با حلال آلی از پساب کارخانه‌های پلی اتیلن، کاشی، فرمولیبدن، زغال‌شویی و معدن زغال سنگ واقع در استان کرمان مورد بررسی قرار گرفته است.

### بخش تجربی

نمونه برداری از پساب خروجی کارخانه‌های معدن مورد نظر در ظرف‌های پلی اتیلنی یک لیتری صورت گرفت. ظرف‌ها پیش از نمونه‌برداری با اسید شسته شد. نمونه‌ها برای جداسازی ذره‌های معلق از صافی ۰/۴ میکرومتر عبور داده شد و برای اندازه‌گیری فلزها، pH آب به وسیله نیتریک اسید به کمتر از ۲ رسانده شد. نمونه‌ها در محل خنک و در دمای کمتر از ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند تا زمانی که به آزمایشگاه انتقال داده شدند. برای آنالیز فلزهای سنگین از روش‌های استاندارد بین‌المللی 1995 APHA استفاده شد. پس از انتقال به آزمایشگاه، میزان فلزهای سنگین با دستگاه جذب اتمی شعله مدل Sens AA اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است.

در روش تبادل یونی پیش از اندازه‌گیری نمونه‌های پساب، بهینه‌سازی pH، ظرفیت رزین، مدت زمان تماس رزین با نمونه و مقدار مناسب رزین برای جداسازی انجام شد. پس از بهینه‌سازی این پارامترها به منظور بررسی قابلیت رزین در حذف فلزهای سنگین، ۰/۲ گرم رزین کاتیونی (Dowex 50wx8 (H+) با اندازه ۲۰۰-۴۰۰ مش درون ستون جداسازی ریخته شد و پس از طی مرحله‌های آماده‌سازی، ۲۵ میلی لیتر از محلول با pH بهینه از روی ستون عبور داده شد. غلظت فلزهای سنگین در آب خروجی از ستون توسط دستگاه جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شد. برای احیای رزین از محلول HCl استفاده شد.

برای انجام آزمایش‌های استخراج مورد نظر، حجم‌های مساوی از فاز آبی (۱۰ mL) با همان حجم فاز آلی (D2EHPA + کروسیل) با غلظت مشخص در تماس قرار داده شد و سپس در همزن مکانیکی مدل IKAGKS 130 Basic به مدت ۲۰ دقیقه

پساب‌های صنعتی به محیط، اکوسیستم اطراف کارخانه‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی، در خطر آلودگی می‌باشند. فلزهای سنگین، از جمله رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که به‌طور معمول در غلظت‌های بالا، در پساب صنایع یافت می‌شوند و موجب آسیب به محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودهای زنده به‌ویژه انسان می‌شوند [۱،۲]. وجود این فلزها در غلظت بیش از استاندارد در آب آشامیدنی باعث عوارض گوناگون مانند مسمومیت، حساسیت شدید، ضایعات کروموزومی و انواع سرطان می‌شود [۳] با توجه به اثرهای مخرب این آلاینده‌ها بر روی موجودهای زنده، حذف آنها از پساب‌ها ضروری است. به همین دلیل در راستای اجرای مقررات استانداردهای زیست محیطی، لازم است که قبل از رهاسازی پساب‌های صنعتی در محیط زیست، فلزهای سنگین آنها حذف شود. برای جداسازی فلزهای سنگین از پساب روش‌های گوناگونی مانند ته‌نشینی، انعقاد، شناورسازی، ترسیب شیمیایی، فیلتراسیون، روش‌های غشایی، فناوری‌های الکتروشیمیایی، روش‌های استخراج، تبادل یون، روش‌های زیستی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴،۵].

کاربرد هر روش، برتری‌ها و محدودیت‌های ویژه خود را دارد ولی در میان این روش‌ها، فرایند استخراج با حلال به دلیل ارزانی، سادگی تجهیزات، سادگی فرایند، در دسترس بودن حلال‌ها و توانایی در حذف غلظت‌های بالای آنالیت‌ها بسیار مورد توجه می‌باشد [۶]. استخراج با حلال آلی فرایندی است که در آن یک ماده از یک فاز مایع به فاز مایع دیگر انتقال پیدا می‌کند. در این روش فلزهای موجود در فاز آبی برای تشکیل کمپلکس آلی فلزی با یک ماده آلی واکنش می‌کند، بنابراین اجزای فلز، فاز آبی را ترک کرده و وارد فاز آلی می‌شوند [۷]. در این فرایند به‌طور معمول دو فاز مایع در تماس با یکدیگر قرار گرفته و سپس استخراج‌کننده توسط حالت‌های گوناگونی مانند تعویض یونی و جفت یونی نسبت به جذب عنصر مورد نظر اقدام می‌کند. از رقیق‌کننده برای حل کردن استخراج‌کننده و بهبود خواص فیزیکی آن استفاده می‌شود و خود به تنهایی داری خاصیت استخراج‌کنندگی نیست. استخراج‌کننده و رقیق‌کننده، با هم به عنوان حلال استفاده می‌شوند. استخراج‌کننده دی-۲-اتیل هگزایل فسفریک اسید (D2EHPA) به‌صورت متداول برای فرایندهای هیدرومتالورژیکی فلزهای گوناگون در استخراج مایع - مایع به کار رفته است [۸].

تبادل یونی نیز یک روش مناسب برای حذف فلزهای سنگین از پساب آبی می‌باشد. در فرایند تبادل یونی یک رزین جامد

جدول ۱- ویژگی های فیزیکی شیمیایی نمونه های آب مورد مطالعه.

Ni <sup>2+</sup> (mg/L)	Cd <sup>2+</sup> (mg/L)	Pb <sup>2+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	Cu <sup>2+</sup> (mg/L)	پارامتر
۰٫۱۱۱	۰٫۰۶۱	۰٫۲۲۵	۰٫۵۱۳	۰٫۰۵۳	کارخانه زغال شویی
۰٫۱۰۹	۰٫۱۱۳	۰٫۲۵۰	۰٫۰۵۵	۰٫۲۴۳	کارخانه فرمولیبدن
۰٫۰۶۴	۰٫۰۸۱	۰٫۱۷۵	۰٫۲۴۲	۰٫۰۶۱	کارخانه پلی اتیلن
۰٫۰۷۴	۰٫۱۳۲	۰٫۲۳۵	۰٫۱۰۲	۰٫۱۱۲	کارخانه کاشی ۱
۰٫۰۷۲	۰٫۰۸۷	۰٫۲۷۵	۲٫۰۲۱	۰٫۰۵۶	کارخانه کاشی ۲
۰٫۰۷۲	۰٫۱۳۱	۰٫۲۵۱	۱٫۳۲۸	۰٫۰۶۷	کارخانه کاشی ۳
۰٫۲۶۵	۰٫۲۱۰	۰٫۷۵۰	۰٫۲۳۸	۰٫۱۰۶	معدن زغال سنگ
۰٫۱	۰٫۰۰۵	۰٫۰۱۵	۵	۱	استاندارد EPA
۰٫۰۲	۰٫۰۰۳	۰٫۰۱	۳	۱	استاندارد WHO

جدول ۲- میزان حذف فلزهای بالقوه سمی (فلزهای سنگین) به وسیله رزین کاتیونی Dowex50wx8 برحسب درصد.

فلز سنگین	مس	روی	سرب	کادمیم	نیکل
درصد حذف	۹۹٫۷	۹۹٫۱	۹۷٫۰	۹۹٫۸	۹۹٫۱

تماس رزین با نمونه و مقدار مناسب رزین برای جداسازی انجام شود. بدین منظور در ابتدا مقدار ۰٫۲ گرم از رزین به مدت ۲۴ ساعت در آب (جهت فعال شدن گروه های عاملی) خیسانده شد و سپس درون ستون جداسازی ریخته شد. ۱۰ mL از مخلوط ۵ ppm یون های مس، نیکل، روی، سرب و کادمیم از روی ستون عبور داده شد. سپس میزان جذب هر یک از یون ها توسط رزین، به وسیله دستگاه جذب اتمی بررسی شد. نتیجه ها در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتیجه ها، رزین کاتیونی (H+) Dowex50wx8 با اندازه ۴۰۰-۲۰۰ مش قابلیت حذف یون های مورد نظر را از محلول های آبی دارد.

برای بررسی pH مناسب حذف، محلول های گوناگون با pH های متفاوت از ستون جداسازی عبور داده شد و میزان حذف توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. نتیجه ها در جدول ۳ دیده می شود. طبق نتیجه های به دست آمده، در pH های ۴ تا ۶ بیشترین میزان حذف یون های مورد نظر انجام می شود.

#### ظرفیت و مقدار مناسب رزین برای جداسازی

برای تعیین ظرفیت رزین به روش زیر کار شد:

در دمای آزمایشگاه (۲۳ درجه سلسیوس) به هم زده شد در ادامه، فازها توسط کیف جداکننده از هم جدا شدند. عیار عنصرها در فاز آبی بعد از استخراج، توسط FAAS تعیین شد و سپس درصد استخراج با تفاوت غلظت به وجود آمده در فاز آبی محاسبه شد.

#### نتیجه ها و بحث

بر اساس نتیجه های جدول ۱، میزان عناصر سرب و کادمیم در پساب تمام کارخانه های مورد مطالعه و مقدار نیکل در پساب کارخانه زغال شویی و معدن زغال سنگ بالاتر از حد استاندارد EPA برای آب آشامیدنی است. ولی با در نظر گرفتن حدود استاندارد WHO، دیده می شود که غلظت عناصر سرب، کادمیم و نیکل در تمام منطقه های مورد مطالعه بالاتر از حد مجاز است. بنابراین در این پژوهش سعی شد با استفاده از فرایندهای هیدرومتالورژی فلزهای سنگین مزاحم از پساب های صنعتی حذف شود.

#### روش تبادل یونی

برای روش تبادل یونی قبل از اندازه گیری نمونه های پساب باید بهینه سازی هایی همچون pH، ظرفیت رزین، مدت زمان

جدول ۳- تأثیر pH بر روی حذف فلزهای بالقوه سمی (فلزهای سنگین) برحسب درصد.

pH	مس	روی	سرب	کادمیم	نیکل
۲٫۰	۹۸٫۵	۹۹٫۰	۹۶٫۵	۹۹٫۷	۹۹٫۷
۴٫۰	۹۹٫۷	۹۹٫۴	۹۷٫۰	۱۰۰٫۰	۱۰۰٫۰
۶٫۰	۹۹٫۴	۹۸٫۸	۹۴٫۰	۱۰۰٫۰	۹۸٫۹
۸٫۰	۹۵٫۶	۸۹٫۶	۸۸٫۰	۹۹٫۳	۹۸٫۰
۱۰٫۰	۹۴٫۶	۹۷٫۳	۹۵٫۰	۹۹٫۱	۹۸٫۶

جدول ۴ - تأثیر مقدار رزین بر روی حذف فلزهای بالقوه سمی (فلزهای سنگین).

مقدار رزین (g)	مس (%)	روی (%)	سرب (%)	کادمیم (%)	نیکل (%)
۰٫۱	۹۹٫۷	۹۹٫۴	۹۷٫۰	۱۰۰٫۰	۱۰۰٫۰
۰٫۲	۹۹٫۸	۹۹٫۶	۹۸٫۴	۹۹٫۸	۹۹٫۹
۰٫۳	۹۹٫۷	۹۹٫۵	۹۸٫۵	۹۹٫۸	۹۹٫۸
۰٫۴	۹۹٫۶	۹۹٫۵	۹۸٫۴	۹۹٫۷	۹۹٫۷

بعد از انجام بهینه‌سازی‌ها می‌توان پساب‌های مورد نظر را از ستون جداسازی عبور داد. اما برای به دست آوردن غلظت نیاز به‌منحنی کالیبراسیون هر یک از یون‌هاست، بنابراین ابتدا منحنی کالیبراسیون برای یون‌های مورد مطالعه رسم شد.

#### منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون جذب محلول‌های با غلظت‌های مختلف از هر یک از یون‌ها خوانده شد و نمودار جذب بر حسب غلظت رسم شد. منحنی هر یک از یون‌ها در شکل‌های ۱ تا ۵ دیده می‌شود.

#### حذف فلزهای سنگین مورد مطالعه در نمونه‌های پساب

پس از انجام این مرحله‌ها، پساب کارخانه‌های مورد نظر از ستون جداسازی عبور داده شد. به این منظور، میزان ۰٫۲ گرم رزین Dowex50wx8 درون ستون جداسازی ریخته شد و پس از طی مرحله‌های آماده‌سازی، میزان ۲۵ میلی لیتر از محلول‌های مورد مطالعه با pH=4 از روی ستون عبور داده شد. درصد حذف عناصر مورد نظر توسط رزین بر اساس محاسبه‌ها طبق جدول ۵ به دست آمد.

بر اساس نتیجه‌ها، رزین مورد استفاده تا حد زیادی آلودگی آب‌های مورد مطالعه به فلزهای سنگین مورد نظر را کاهش داده است.

۲۰٫۰ میلی‌لیتر محلول دارای ۴٫۵ میلی گرم یون مس، ۴٫۰ میلی‌گرم یون نیکل، ۵٫۰ میلی گرم از یون‌های روی و کادمیم و ۶٫۰ میلی گرم یون سرب با pH بهینه روی ۰٫۱ گرم رزین ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مکانیکی و در دمای اطاق، هم زده شد. سپس برای هر مقدار، جذب محلول توسط دستگاه جذب اتمی خوانده شد. با توجه به نتیجه‌ها، ظرفیت جذب برای یون مس ۴۵، کادمیم و روی ۵۰، نیکل ۴۰ و سرب ۶۰ میلی گرم به ازای یک گرم جاذب می‌باشد.

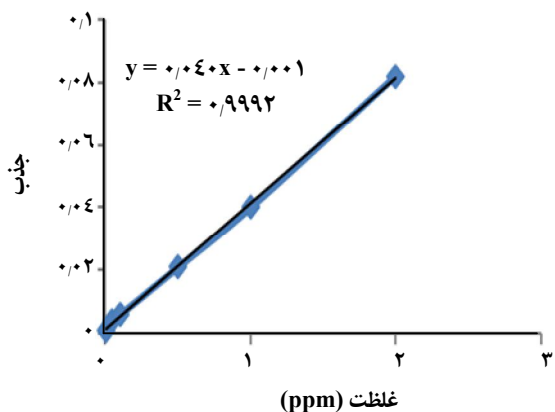
برای بررسی مقدار مناسب رزین برای انجام بهتر عمل حذف، مقدارهای ۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۳ و ۰٫۴ گرم از رزین درون ستون جداسازی ریخته شد و ۱۰ mL محلول ۵ ppm از یون‌های مورد مطالعه از روی ستون عبور داده شد. سپس میزان حذف توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها مطابق جدول ۴ است. طبق نتیجه‌ها، مقدار ۰٫۱ گرم از رزین می‌تواند جداسازی مناسبی از یون‌های مورد نظر انجام دهد.

#### مدت زمان تماس رزین با نمونه

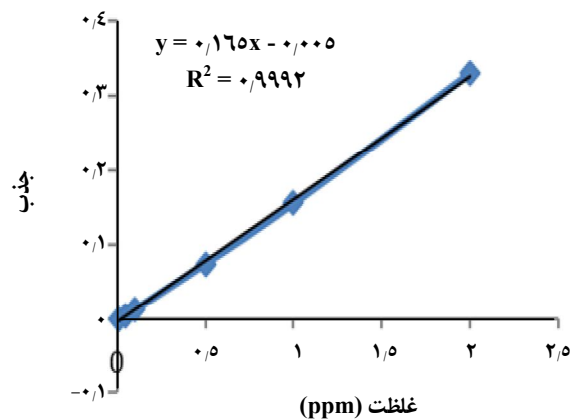
برای تعیین مدت زمان بهینه تماس رزین با نمونه، سرعت عبور نمونه از ستون مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه انتخاب شد. بهترین سرعت برای عبور نمونه از ستون دارای ۰٫۲ گرم رزین ۱٫۰ میلی لیتر بر دقیقه است.

جدول ۵ - میزان حذف فلزات بالقوه سمی پس از عبور از رزین Dowex50wx8 .

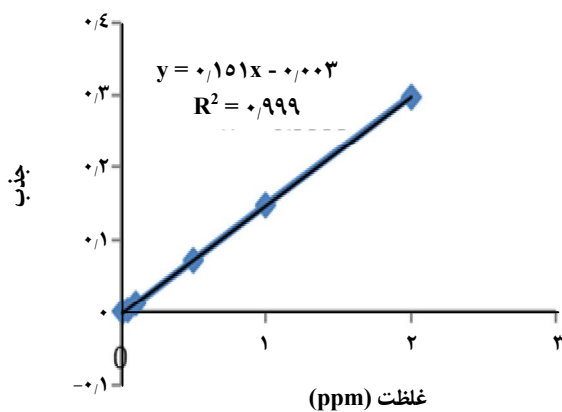
نمونه پساب	مس (%)	روی (%)	سرب (%)	کادمیم (%)	نیکل (%)
کارخانه پلی اتیلن	۷۵	۷۵	۵۰	>۸۳٫۳	۶۶٫۷
معدن زغال سنگ	۱۸	۰٫۰	۱۰	۲۵	۸٫۱
کارخانه فرمولیبدن	۹۵٫۲	۸۲٫۵	۵۵	>۸۳٫۳	۷۷٫۸
کارخانه زغال شویی	۶۷	۸۰	۳۸	>۸۳٫۳	۵۰
کارخانه کاشی ۱	۸۵٫۷	۵۵	۶۷	۷۹	۷۱٫۴
کارخانه کاشی ۲	۳۳٫۳	۷۷٫۵	۶۷	>۸۳٫۳	۳۶
کارخانه کاشی ۳	۶۰	۷۲٫۵	۷۷٫۸	>۸۳٫۳	۸۶



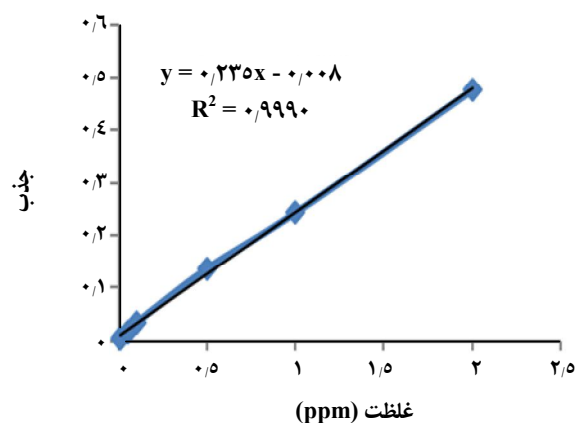
نمودار ۳- نسبت جذب Pb به غلظت بر حسب ppm.



نمودار ۱- نسبت جذب Cu به غلظت بر حسب ppm.



نمودار ۴- نسبت جذب Ni به غلظت بر حسب ppm.

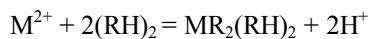


نمودار ۲- نسبت جذب Zn به غلظت بر حسب ppm.

استفاده از غلظت‌های بیشتر از ۲۰ درصد حجمی به وجود می‌آورد. بنا به دلیل‌های یاد شده، در این پژوهش تأثیر غلظت‌های ۲۰-۵ درصد بررسی شد. همان‌گونه که از نتیجه‌های موجود در جدول ۶ دیده می‌شود در تمام نمونه‌های مورد مطالعه، با افزایش غلظت حلال آلی درصد حذف فلزهای سنگین دیده می‌شود. بنابراین غلظت ۲۰٪ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. اما کل درصد حذف تمام فلزهای به طور نسبی پایین است که می‌تواند به دلیل بهینه نبودن pH محلول آبی باشد.

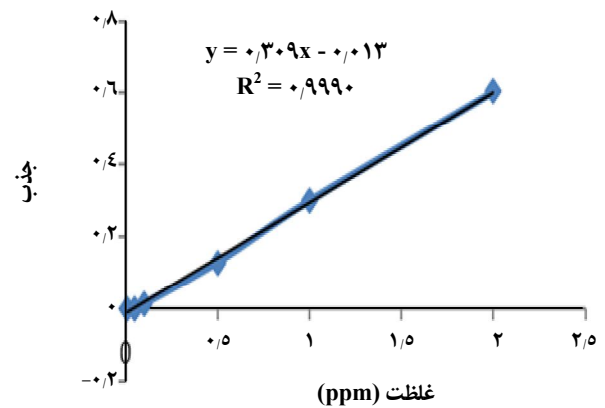
### اثر pH

استخراج توسط حلال‌های پروتون دار به شدت تحت تأثیر pH فاز آبی است زیرا یون‌های  $H^+$  در این فرایند مشارکت می‌کنند. بنابراین اثر غلظت یون هیدروژن بر میزان حذف عناصر مورد مطالعه، در محدوده pH ۲ الی ۶ بررسی شد و نتیجه‌های مربوط به منطقه‌های صنعتی گوناگون در نمودار ۶ نشان داده شده است. مکانیسم استخراج برای سامانه  $M^{2+}/D2EHPA$  در رقیق کننده آلیفاتیک به صورت معادله زیر می‌باشد:



که  $M^{2+}$  یون‌های فلزی مورد نظر و RH عامل استخراج کننده است که به وسیله یون  $H^+$  مولکول آلی-فلزی  $MR_2$  را می‌سازد. در این معادله، R بنیان آلکیل و به فرمول  $C_nH_{2n+1}$  می‌باشد [۹]. اثر pH به نوع واکنش حل شدن و خواص ذاتی فلز مورد استخراج بستگی دارد. به طور کلی در واکنش‌های جانشینی که با آزاد شدن یون  $H^+$  همراه است، افزایش pH باعث ساده‌تر شدن واکنش و بالا رفتن ضریب توزیع می‌شود [۱۰]. با بررسی اثر pH بر میزان حذف فلزهای مورد مطالعه همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است همه عنصرها pH در بازه ۴-۶ بالاترین میزان جذب توسط فاز آلی را داشته‌اند. دلیل کم بودن مقدارهای استخراج در pH‌های پایین توسط حلال آلی D2EHPA را می‌تواند بالا بودن غلظت  $H^+$  موجود در محیط آبی و در نتیجه رقابت با یون‌های فلزی در جذب توسط حلال آلی دانست [۱۱، ۱۲].

همان‌گونه که از نتیجه‌های به دست آمده برمی‌آید، روش به کار رفته برای حذف آلودگی فلزهای سنگین نمونه معدن زغال سنگ عملکرد مناسبی نداشته که می‌تواند به دلیل آلودگی بالای آب این منطقه به آنیون‌ها باشد، که با حلال آلی در فرایند جذب



نمودار ۵ - نسبت جذب Cd به غلظت بر حسب ppm.

به طوری که غلظت کادمیم در کارخانه‌های پلی اتیلن، فرو مولیدن، زغال شویی و کاشی به کمتر از ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر رسیده است و به تقریب به حد استاندارد قابل استفاده برای آبیاری رسیده است. غلظت سرب تا حد زیادی کاهش یافته است به طوری که در مورد کارخانه‌های پلی اتیلن و کاشی تا میزان زیادی به حد استاندارد مورد تأیید توسط سازمان استاندارد ژاپن (۰/۰۵ ppm) رسیده است. نیکل نیز به میزان زیادی توسط رزین جذب شده است. آلودگی این عنصر در کارخانه زغال شویی به طور کامل برطرف شده است. یعنی غلظت آن از ۰/۱ ppm به ۰/۰۵ ppm رسیده است. آلودگی روی در کارخانه کاشی نیز با روش انجام شده برطرف شد. مقدار روی از ۲ ppm در کارخانه کاشی ۲ به ۰/۴۱۷ ppm، از ۱/۰ ppm در کارخانه کاشی ۱ به ۰/۰۲۵ ppm و از ۱/۳۲۸ ppm در کارخانه کاشی ۳ به ۰/۳۴۰ ppm رسیده است.

### استخراج با حلال آلی اثر غلظت حلال استخراج کننده

برای بررسی اثر غلظت حلال آلی، غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی D2EHPA در کرومین مورد آزمایش قرار گرفت که نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۶ نشان داده است. غلظت حلال آلی در رقیق کننده به طور معمول کمتر از ۵ درصد و بیشتر از ۲۰ درصد حجمی در نظر گرفته نمی‌شود و این نسبت به قدرت جذب یون فلزی حلال آلی بستگی دارد [۸، ۷]. روشن است که افزایش غلظت حلال آلی در رقیق کننده با افزایش ضریب توزیع و بنابراین افزایش جذب یون فلزی توسط حلال آلی همراه خواهد بود. اما باید توجه داشت که قیمت به نسبت بالای حلال‌های آلی و سمیت بالای این مواد محدودیتی را برای

جداول ۶ - تأثیر غلظت حلال آلی (ppm) بر میزان حذف فلزات سنگین (%).

Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	غلظت حلال آلی
۲۸	۴۶	۴۷	۳۵	۳۱٫۵	۵
۳۱	۵۶	۵۸	۴۷	۳۸٫۹	۱۰
۳۷	۵۷	۶۷	۵۱	۴۳	۱۵
۴۱	۶۳	۷۲	۵۷	۴۷	۲۰
کارخانه فرمولیبدن					

Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	غلظت حلال آلی
۳۷٫۲	۲۶٫۳	۳۶٫۴	۱۵	۲۳٫۲	۵
۴۷٫۷	۴۱	۵۱٫۷	۲۲٫۱	۳۴٫۸	۱۰
۵۰٫۳	۴۸٫۶	۶۰	۲۸٫۳	۴۱٫۵	۱۵
۵۲٫۷	۵۳٫۶	۶۷٫۶	۳۱٫۶	۴۷	۲۰
کارخانه کاشی و سرامیک ۱					

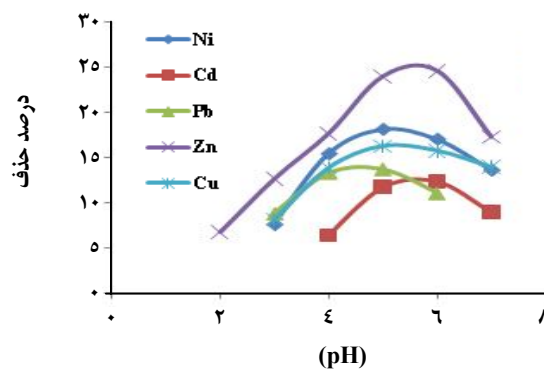
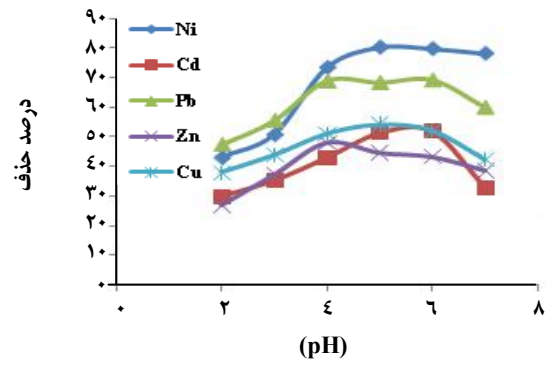
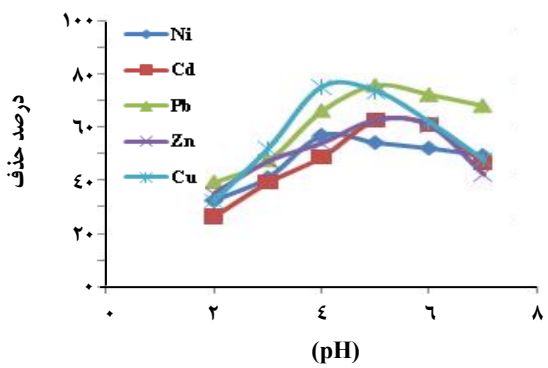
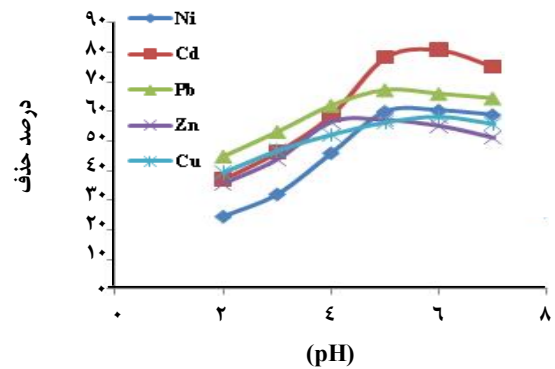
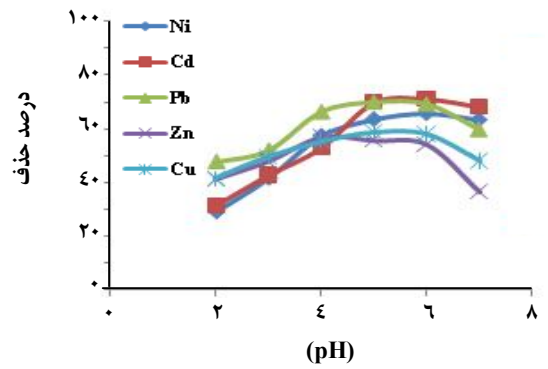
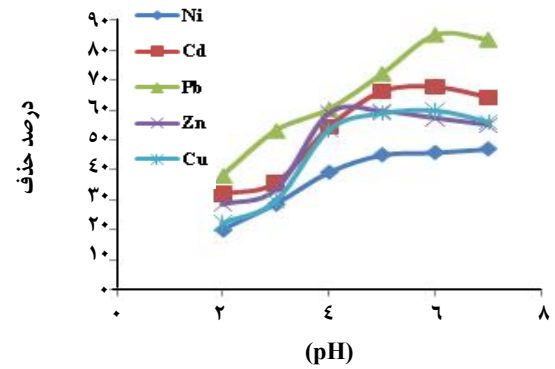
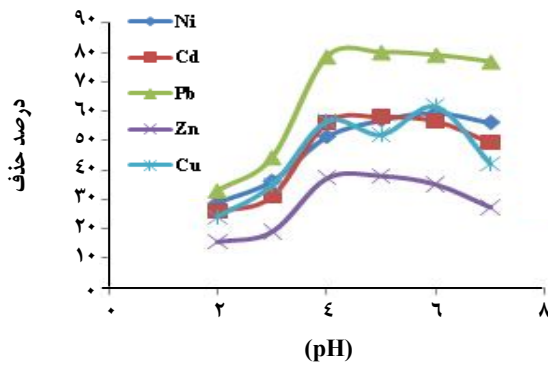
Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	غلظت حلال آلی
۴۳	۵۲	۴۹	۳۹	۳۶	۵
۵۰	۵۹	۵۵	۴۴	۴۲	۱۰
۵۷	۶۶	۶۳	۵۰	۴۸	۱۵
۵۹	۷۱	۶۷	۵۴	۵۳	۲۰
کارخانه کاشی و سرامیک ۲					

Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	غلظت حلال آلی
۴۷	۲۸	۴۰	۲۱	۳۰	۵
۵۲	۳۳	۴۶	۲۷	۳۶	۱۰
۵۷	۳۳	۵۱	۳۲	۴۲	۱۵
۶۱	۴۴	۵۷	۳۷	۴۴	۲۰
کارخانه کاشی و سرامیک ۲					

Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	غلظت حلال آلی
۳۱	۴۳	۵۹	۴۱	۵۴	۵
۳۷	۵۲	۶۵	۴۸	۶۰	۱۰
۴۲	۵۵	۷۰	۵۵	۷۰	۱۵
۴۸	۶۰	۷۵	۶۲	۷۲	۲۰
کارخانه زغال شویی					

Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	غلظت حلال آلی
۵۵	۳۱	۴۷	۲۸	۳۵	۵
۶۶	۳۸	۵۶	۳۳	۴۱	۱۰
۷۳	۴۵	۶۳	۴۰	۴۹	۱۵
۷۷	۴۹	۶۸	۴۴	۵۳	۲۰
کارخانه پلی اتیلن					

Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	غلظت حلال آلی
۰٫۴	۰٫۴	۰٫۴	۶٫۶	۰٫۴	۵
۵٫۷	۰٫۴	۰٫۴	۱۰	۷	۱۰
۱۲	۵	۷	۱۷	۱۰	۱۵
۱۶	۱۰	۱۲	۲۱	۱۴	۲۰
معدن زغال سنگ					



نمودار ۶ - تأثیر pH بر میزان حذف فلزهای سنگین.



می‌باشد، اما در مورد معدن زغال سنگ به دلیل آلودگی بالا این روش مناسب نمی‌باشد.

برای روش تبادل یونی از رزین کاتیونی (Dowex50wx8 (H<sup>+</sup> با اندازه مش ۴۰۰-۲۰۰ استفاده شد. بالاترین میزان جذب در pH برابر ۴ تا ۶ به دست آمد. ظرفیت رزین و مقدار مناسب رزین برای جداسازی نیز تعیین شد. بهترین سرعت برای عبور نمونه از ستون دارای ۰/۲ گرم رزین ۱/۰ میلی لیتر بر دقیقه تعیین شد. به طور کلی درصد حذف فلزهای سنگین در روش تبادل یونی به نسبت بالاست، اما این روش برای حذف فلزهای یاد شده از معدن زغال سنگ چندان مناسب نمی‌باشد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که درصد حذف در روش تبادل یونی نسبت به روش استخراج با حلال آلی بالاتر می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۱۹

رقابت کرده و مانع از جذب یون فلزی توسط حلال آلی می‌شوند. همچنین غلظت بالای کاتیون‌ها نیز می‌تواند مانع از جذب یون فلزی مورد نظر توسط فاز آلی شود به این صورت که کاتیون مزاحم با یون فلزی در جذب توسط حلال آلی رقابت کرده و مانع از جذب یون فلزی توسط فاز آلی شود.

### نتیجه گیری

در روش استخراج با حلال آلی رفع آلودگی فلزهای سنگین Pb، Ni، Cd، Zn و Cu از کارخانه‌های پلی اتیلن، کاشی، فرمولیبدن، زغال‌شویی و معدن سنگ آهن از دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید یا D2EHPA به عنوان استخراج کننده و کرومین به عنوان رقیق کننده استفاده شد. غلظت بهینه حلال آلی در رقیق کننده ۲۰٪ و pH بهینه فاز آبی ۴-۶ به دست آمد. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که این روش برای رفع آلودگی کارخانه‌های پلی اتیلن، کاشی، فرمولیبدن، زغال‌شویی مناسب

### مراجع

- [1] Shoukati Pour Sani A., Shariat SM., Jafarzadeh Haghighifard NE., Nabizadeh Noudehi R., *Elimination of Heavy Metal from Waste Water by Reusing the Waste: Case Study (Cadmium Salts by Used Spent Soils that Used in Vegetable Oil Industries)*, *Journal of Environmental Science & Technology*, **10** (1): 41-46 (2008).
- [2] Ahmadi B., Survey about Heavy Metals effects on Human Health. 2003. Zanzan Regional Water Company. Available at: URL: <http://znrw.ir/articlesbank/B.A.doc/>. Accessed April 21 (2012).
- [3] Roberts N.B., Walsh H.P., Klenerman L., Kelly S.A., Helliwell T.R., *Determination of Elements in Human Femoral Bone using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**: 133-138 (1996).
- [4] Ansky Z.C., Rychlovsky P., Petrova Z., Matousek J.P., *A technique Coupling the Analyte Electrode position Followed by in-Situ Stripping with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry for Analysis of Samples with High NaCl Contents*, *Spectrochim.*, **62B**: 250-257 (2007).
- [5] Dogan C.E., Akcin G., *Solid Phase Extraction and Determination of Lead in Water Samples Using Silica Gel Homogeneously Modified by Thiosalicylic Acid*, *Anal. Lett.*, **40**: 2524-2543 (2007).
- [6] اشرفی، فریدون؛ نوروزی، محمد؛ استخراج روی در محیط سولفات توسط ۱- فنیل-۳-متیل-۴-بنزویل پیرازول-۵-ان، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران (۱۳۸۳).

- [۷] فتحی حبشی، مترجم: سید ضیاءالدین شفقائی و محمود عبداللهی، "هیدرومتالورژی"، جلد دوم، انتشارات دانشگاه شاهرود (۱۳۸۴).
- [8] Morters M., Bart H.J., [Fluorescence Indicated Mass Transfer in Reactive Extraction](#), *J. Chem. Eng. Data*, **23**: 1-7 (2000).
- [9] Mansur M.B., Morais B.S., [Characterisation of the Reactive Test System ZnSO<sub>4</sub>/D2EHPA in n-Heptan](#), *Hydrometallurgy*, **74**:11-18 (2004).
- [10] Chen W., Chang A.C., Wu L., [Assessing Long-Term Environmental Risks of Trace Elements in Fertilizers](#), *Ecotox. Environ.*, **67**: 48-58 (2007).
- [11] Mottahedin P., Haghiasl A., [Subcritical Water as a Solvent and Its Application for Extraction](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **7**: 59-81 (2013).
- [۱۲] سردشتی، علیرضا؛ محمدیان مقدم، سعید؛ تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید استخراج شده از خاک جنگلی نهارخوران گرگان، نسبت به یون‌های  $Pb^{+2}$ ،  $Cd^{+2}$  و  $Ni^{+2}$  به روش ناپیوسته ظرفی در محیط آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۲۶: ۹ تا ۱۷ (۱۳۸۶).