

# بررسی تثبیت یون مس (II) بر روی لجن هضم شده و تعیین $K_{ex}$ به روش کروپتانسیومتری با انحلال کاتدی

میشل ریمو\*\*

علیرضا سردشتی\*

(دریافت ۸۲/۴/۱۱ پذیرش ۸۲/۷/۱۳)

## چکیده

این تحقیق بر روی لجن‌هایی که پس از تصفیه بیولوژیکی از قسمت هضم کننده تصفیه خانه آب و فاضلاب شهر مون پیلیه فرانسه خارج می‌شود، انجام گرفته است. این لجن‌های هضم شده از مواد آلی و بیشتر به فرم هیومیک اسید تشکیل شده‌اند. هیومیک اسید خاصیت تبادل یون دارد و این ویژگی ناشی از عوامل کربوکسیل و فنلی موجود در ساختمان آن است. در این تحقیق تثبیت کاتیون‌ها توسط هیومیک اسید با توجه به مکانیسم تبادل یونی بررسی شده است. بررسی سینتیکی نشان می‌دهد که این برهم‌کنش، آهسته و به مدت دو روز طول کشیده و به pH محیط نیز بستگی دارد. نتایج حاصل نشان می‌دهند که ضریب توزیع  $P = 10^5 \text{ Lit/Kg}$  و میزان  $\text{Cu}^{+2}$  تثبیت شده روی عامل کربوکسیل - بنزوئیک  $3/098 \text{ eq/Kg}$  نسبت به مواد خشک در  $\text{pH} = 7$  است. افزایش pH محیط باعث فعال شدن یون‌های اومات (آنیون هیومیک اسید)  $(R^-)$  شده و بدین ترتیب جاذبه الکترواستاتیک بین  $\text{Cu}^{+2}$  و عوامل فعال هیومیک اسید قویتر می‌شود و باعث افزایش زمان بازداري می‌گردد. در این حالت، ضرایب توزیع دارای مقادیر حدی می‌شوند که شیب منحنی  $\log P = f(\text{pH})$  را تشکیل می‌دهند. با رسم خط  $\log P_0 = f(\text{pH})$  برای یک غلظت اولیه  $C_0 = (0/125 \times 10^{-3} \text{ eq/Lit})$  از  $\text{Cu}^{+2}$  مقدار ثابت تبادل کاتیونی  $K_{ex} = 0/71$  شده و به ازای هر  $[\text{Cu}^{+2}]$  یک  $[\text{H}^+]$  مبادله می‌گردد.  $\text{CV} = 2/27\%$  و  $0/77\%$  خطای نسبی محاسبه شده‌اند. واژه‌های کلیدی: لجن هضم شده، هیومیک اسید، تبادل یونی، کروپتانسیومتری، انحلال کاتدی.

## Fixation of Cu (II) on the Digested Sludge and Determination of $K_{ex}$ Using Chronopotentiometric Method with Cathodic Dissolution

Sardashti A. \* and Rumeau. M. \*\*

\* Department of Chemistry Univ. of Sistan and Baluchestan, Zahedan

\*\* USTL-Montpellier- France

### Abstract

The investigation was carried out on the sediments obtained after biological treatment from digesters in wastewater treatment plant of Montpellier city in France. These digested sludge are mainly organic material that are in the form of humic acid. Ion exchange properties of humic acid is due to the presence of carboxylic and phenolic functional groups in its structure. In this work fixation of cations on humic acid have been investigated using ion exchange mechanism. Kinetic studies indicate that this reaction is slow and takes two days for completion and is pH dependent. The results obtained indicate that the distribution coefficient (P) has the value of  $10^5 \text{ lit/kg}$  and the amount of adsorbed  $\text{Cu}^{+2}$  is  $3.0398 \text{ eq/kg}$  of dry material at  $\text{pH} = 7$ .

\* دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

\*\* دانشگاه علوم و تکنیک مون پیلیه ۲ - فرانسه

As the pH of medium increases the ion gets activated and thus the electrostatic attraction between  $\text{Cu}^{+2}$  and functional groups on humic acid as well as retention time increases. At this state, the distribution coefficients get their limits and the slope of the curve  $\text{Log } P=f(\text{pH})$ . On plotting the line  $\text{Log } P=f(\text{pH})$  for an initial concentration of  $\text{Cu}^{+2}$  ( $C_0=0.125 \times 10^{-3} \text{ eq/kg}$ ) the cationic exchange constant ( $k_{ex}$ ) is 0.71 and for every metallic ion a hydrogen ion exchanges. Relative error and CV were found -0.77% and 2.27% respectively.

#### مقدمه

لجن غلیظ شده در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، خطر قابل توجهی برای محیط زیست دارد و برای رفع آلودگی از این مواد باید حجم آن را با انجام روش‌هایی کاهش داد. متداول‌ترین روش تثبیت، تجزیه بیولوژیکی به روش هضم بی‌هوازی است [۱ و ۲]. امکان نگهداری و یا حذف این لجن‌ها بسیار مشکل است و استفاده بهینه از آن به دلیل حضور فلزات سنگین محدود است. این فلزات در داخل لجن‌هایی که دارای رطوبت بالایی هستند، قرار می‌گیرند و امکان جذب آنها توسط گیاهان ناشناخته است [۲ و ۳].

مقدار نیتروژن در لجن هضم شده زیاد است به طوری که C/N در محدوده ۱۰ می‌باشد. بنابراین با کنترل مقادیر فلزات سنگین در این لجن‌ها و پس از تصفیه از لحاظ میکروبیولوژیکی مانند کمپوست می‌توان از آنها به عنوان کود شیمیایی استفاده کرد [۱، ۲ و ۴].

مس از راه‌های مختلف مانند ضایعات کارخانجات ساخت سیم مسی و صنایع آب فلزکاری و سایر صنایع وارد فاضلاب شده و روی لجن‌های هضم شده تثبیت می‌گردد [۴].

لجن‌های هضم شده دارای هیومیک اسید قابل توجهی می‌باشند. وجود عوامل اسیدی ضعیف مانند گروه کربوکسیل ( $-\text{COOH}$ ) و فنلی ( $-\text{OH}$ ) در ساختمان آن

باعث می‌شود که هیومیک اسید مثل یک رزین مبادله کننده کاتیونی عمل کند [۵، ۶ و ۷].

ساختمان این اسید و نتایج به دست آمده از آن، توجه را به بررسی تثبیت یون‌های فلزات سنگین توسط لجن‌های تصفیه شده پایدار با نظر به مکانیسم تبادل یونی جلب می‌کند. پدیده تبادل یونی، حالت خاص جذب شیمیایی را ندارد؛ بلکه بیشتر یک پدیده فیزیکوشیمیایی است [۸ و ۹].

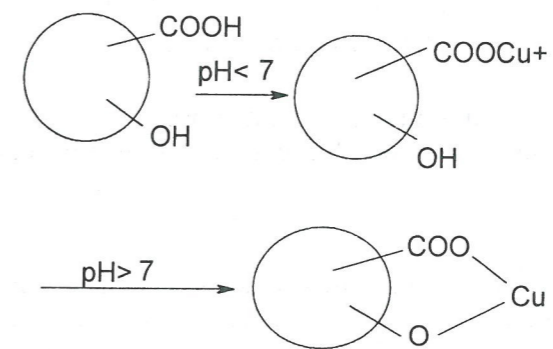
هدف از این بررسی، تعیین میزان تثبیت کاتیون‌ها در این نوع لجن‌هاست. تثبیت یون‌های فلزی به موجب شکل ۱ با شروع از محلول‌های غلیظ و در نظر گرفتن تغییرات لگاریتمی ضریب توزیع یون‌های فلزی نسبت به عامل pH به صورت معادله زیر تفسیر می‌شود [۱۰، ۱۱ و ۱۲].

$$\text{Log } P = \text{npH} + \log K_{ex} + \text{nlog } C_e + \text{nlog } (1-y)$$

#### مواد و روش‌ها

##### آماده سازی نمونه

ابتدا مقدار زیادی لجن هضم شده ایستگاه تصفیه را روی یک قیف حاوی کاغذ صافی قرار داده و با هیدروکلریک اسید ۱M شسته و سپس با آب دوبار تقطیر می‌شویم تا یون‌های فلزات سنگین آن حذف شود. پس از شست و شو، نمونه را در دمای اتاق خشک می‌کنیم. نمونه خشک شده در یک هاون ساییده و الک می‌شود و آنگاه آنرا با دستگاه مخلوط کن همگن می‌کنیم [۲ و ۸].



شکل ۱- مکانیسم تثبیت یون مس (II) روی هیومیک اسید

#### بررسی سینتیکی واکنش تبادل یونی

مخلوط‌هایی از ۵ گرم لجن هضم شده به دست آمده از مرحله ۱ را با ۲۰۰ میلی لیتر محلول بافری (pH=۵)  $\text{Cu}^{+2}$  ( $63 \times 10^{-3} \text{ eq/lit}$ ) در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری تهیه می‌کنیم و سپس با یک همزن مغناطیسی با سرعت کم به حال خود رها می‌کنیم. پس از مدت زمان ۲ ساعت الی یک هفته به هم خوردن، مخلوط‌ها را به کمک یک قیف و کاغذ صافی از هم جدا کرده و غلظت مس را در فاز آبی اندازه می‌گیریم. حال منحنی غلظت مس باقی مانده در فاز آبی برحسب مدت زمان واکنش تبادل یونی را رسم می‌کنیم. ابتدا تغییرات زیاد است، ولی به تدریج کم می‌شود تا جایی که تغییری مشاهده نمی‌شود. شکل ۲، بهترین مدت زمان واکنش تبدالی یونی را دو روز گزارش می‌کند. [۲ و ۸]

#### نحوه تثبیت یون مس II روی لجن‌ها با متد ناپیوسته ظرفی

۵ گرم از این لجن را با ۱۵ میلی لیتر محلول بافری (استیک اسید / سدیم استات) سولفات مس ( $63 \times 10^{-3} \text{ eq/Lit}$ ) مخلوط کرده و مخلوط داخل بشر را با محلول بافری استیک اسید و سدیم استات به ۲۵۰ میلی لیتر می‌رسانیم. سپس توسط یک همزن مغناطیسی به مدت یک هفته (به منظور داشتن بازده بهتر) در pH ثابت با سرعت کم به حال خود رها می‌کنیم. برای رسم یک ایزوترم باید حداقل شش مخلوط را که مقدار لجن در آنها ثابت و حجم‌های محلول سولفات مس متغیر است، آماده کنیم.

پس از گذشت یک هفته مخلوط را به کمک یک سانتریفوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه جدا می‌کنیم. یک گرم جامد حاصل از سانتریفوژ را به یک کپسول چینی منتقل کرده و به آن ۵ ml سولفوریک اسید غلیظ (۳۶N) و ۵ ml آمونیم پرسولفات اشباع اضافه می‌شود.

کپسول را روی شعله در زیر هود به آرامی حرارت داده تا گازهای مربوطه خارج شود و سپس کپسول را با محتویاتش در کوره با دمای ۳۰۰°C به مدت ۳/۵ ساعت قرار می‌دهیم تا تمام مواد آلی آن تجزیه شود و فقط خاکستر اکسید مس باقی بماند. کپسول را با سولفوریک اسید غلیظ شسته و محتویات حاصل از شست و شو را به

یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده می‌شود تا بدین ترتیب غلظت مس در فاز جامد اندازه گیری شود. [۱۲ و ۱۳]. فاز مایع را نیز برای اندازه گیری پس از صاف کردن وارد یک بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری می‌کنیم.

#### آزمایشات تثبیت و بازیابی $\text{Cu}^{+2}$ به روش نیمه پیوسته ستونی

در این آزمایش از یک ستون با سطح مقطع  $0.92 \text{ Cm}^2$  و طول ۲۰Cm استفاده شده است. ستون را از مقدار مشخصی بین ۱/۲gf-۰/۸ لجن هضم شده پر می‌کنیم. سپس محلول بافری  $\text{Cu}^{+2}$  با غلظت  $15/75 \times 10^{-3} \text{ eq/Lit}$  را توسط یک پمپ با سرعت کم از ستون عبور می‌دهیم حجم‌های خروجی ده میلی لیتری حاوی  $\text{Cu}^{+2}$  را در قسمت خروجی ستون جمع‌آوری کرده و آن را اندازه می‌گیریم. این عمل را تا جایی ادامه می‌دهیم که ستون کاملاً از  $\text{Cu}^{+2}$  اشباع شود و غلظت  $\text{Cu}^{+2}$  در محلول خروجی با غلظت اولیه یعنی  $15/75 \times 10^{-3} \text{ eq/Lit}$  برابر شود. فرم منحنی  $C=f(\text{ml effluent})$  یک موج خواهد بود که مساحت سمت چپ آن مقدار  $\text{Cu}^{+2}$  تثبیت شده است. برای بازیابی  $\text{Cu}^{+2}$  از ستون اشباع شده، از هیدروکلریک اسید با غلظت‌های مختلف استفاده شده است. حجم‌های متفاوت پس از شویش در قسمت خروجی ستون یاد شده را پس از جمع‌آوری اندازه گیری می‌کنیم.

فرم منحنی  $C=f(\text{ml HCl})$  یک پیک می‌باشد که مساحت زیر پیک مقدار  $\text{Cu}^{+2}$  بازیابی شده است. هرچه غلظت اسید افزایش می‌یابد، راندمان بازیابی بهتر می‌شود. در این حالت حدود ۴۰ درصد حجم کل ستون توسط مایع اشغال می‌شود.

#### مواد و دستگاه‌ها

الف) مواد: هیدروکلریک اسید- سولفوریک اسید- سولفات مس هیدراته- آمونیم پرسولفات - استیک اسید گلاسیال -  $\text{HgCl}_2$  (همه از شرکت مرک آلمان تهیه شد).

ب) دستگاه‌ها: دستگاه pH متر تکوسل<sup>۱</sup> دستگاه

<sup>۱</sup> Titra lab Tacussel TiM800

ساخت، رادیومتر کپنهاک<sup>۱</sup>، سانتیفرز ۶۰۰۰ دور، پمپ Gilson Miniplus 2، کوره مادون قرمز، (digester INFRA- Rouge salvios)

### روش اندازه گیری

اندازه گیری به کمک یک دستگاه ساخت رادیومتر کپنهاک انجام می شود. از آنجا که فاکتور مهم در تعادل های بین فاز مایع و جامد ضریب توزیع (P) است لذا تعیین غلظت یون فلزی در این دو فاز لازم است.

$$P = \frac{C_S}{C_L} \quad (1)$$

که در آن :

$C_S$  : غلظت فاز جامد (eq/kg)

$C_L$  : غلظت فاز آبی (eq/lit)

ابتدا به ۲۰ ml از محلول حاوی یون فلزی ml ۰/۲ محلول حاوی HgCl<sub>2</sub> ۴۰۰ ppm و ۰/۲ ml HCl (۱M) یا تامپون استیک اسید اضافه شده و مخلوط به وسیله گاز ازت از اکسیژن عاری می گردد. دستگاه روی پتانسیل Volt ۱/۱- و زمان الکترولیز بهینه ۳۲ دقیقه و سرعت ثبت ۱ دقیقه بر سانتی متر تنظیم می شود. در مدت الکترولیز یک لایه جیوه که حاوی کاتیون مورد اندازه گیری به صورت ملغمه است، روی سطح کاتد تشکیل می شود. کاتد کربن شیشه ای و آند (مرجع) الکتروکالومل اشباع است. برای داشتن یک سرعت انتشار مناسب باید رابطه  $[Cu^{+2}] [Hg^{+2}]$  برقرار باشد [۲، ۱۲ و ۱۳].

پس از خاتمه الکترولیز، به هم خوردن محلول قطع و انحلال کاتدی توسط  $[H^+] \geq 10^{-1}$  شروع می شود. پس از حل شدن شیمیائی فلز راسب شده در کاتد، دستگاه ثبت کننده شروع به رسم کروئوپتانسیوگرام می کند [۱۲]. زمان انحلال کاملاً متناسب با غلظت اولیه مس (II) در محلول است.

نمونه ها به شیوه استاندارد افزایشی تهیه شده است. همه محلول های مورد اندازه گیری حاوی مقدار ثابتی از مجهول به اضافه مقادیر متغیری از استاندارد  $100 \text{ ppm Cu}^{+2}$  با حجم یکسان می باشد، با رسم نمودار کالیبراسیون  $t = f(c)$  مقدار مجهول مشخص می شود [۱۳، ۱۲ و ۱۴].

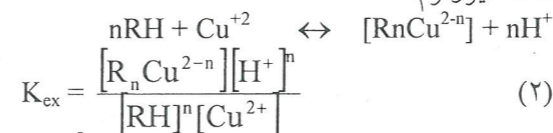
<sup>۱</sup> ISS820 Ion Scanning System

### مکانیسم تثبیت

به طور گرافیکی توزیع یون  $Cu^{+2}$  بین هیومیک اسید و فاز آبی توسط یک منحنی  $C_S$  (غلظت  $Cu^{+2}$  در فاز جامد که واحد آن eq/Kg نسبت به مواد خشک است) نسبت به  $C_L$  (غلظت  $Cu^{+2}$  در فاز آبی که واحد آن eq/Lit است) نشان داده می شود [۱۰ و ۱۲].

$$P = \frac{C_S}{C_L} \Rightarrow C_S = f(C_L)$$

معادله ایزوترم:



$$P = \frac{[R_nCu^{2-n}]}{[Cu^{+2}]} \quad (3)$$

$$K_{ex} = P \frac{[H^+]^n}{[RH]^n}$$

معادله فوق نشان می دهد که میزان تبادل به pH بستگی دارد.

$$Y = \frac{[R_nCu^{2-n}]}{C_e} \quad (4)$$

$$C_e = [R_nCu^{2-n}] + [RH] \quad (5)$$

$$[RH] = (1-y) C_e \quad \text{آن گاه:}$$

الف) بدون در نظر گرفتن ضریب یونی در فاز آبی معادله زیر برقرار خواهد بود.

$$\log P = n\text{pH} + \log K_{ex} + n\log C_e + n\log(1-y) \quad (6)$$

ب) با در نظر گرفتن ضریب یونی در فاز آبی

$$X = \frac{[Cu^{+2}]}{C_0} \quad (7)$$

$$C_0 = [Cu^{+2}] + [H^+] \quad (8)$$

$$[H^+] = (1-x)C_0 \quad \text{بنابراین:} \quad (9)$$

$$K_{ex} = P \frac{(1-x)^n C_0^n}{(1-y)^n C_0^n} \quad (10)$$

آن گاه:

$$\log P = \log K_{ex} + n \log \frac{1-y}{1-x} + \frac{C_e}{C_0} n \log \quad (11)$$

پس از قرار دادن مقادیر صورت و مخرج P بر حسب X و Y و Co و Ce و ی و Co و نوآرایی معادله (۹) بدست می آید:

$$Y = \frac{XK_{ex}}{1 + X(K_{ex} - 1)} \quad (12)$$

ج) شرایط حد: وقتی که  $y=0$  است،  $[H^+] > [Cu^{+2}]$  و منحنی توزیع به فرم  $H^+$  می باشد.

در صورتی که  $Y=1$  باشد در نتیجه  $[H^+] < [Cu^{+2}]$  می گردد منحنی توزیع به فرم  $Cu^{+2}$  است. [۲، ۱۲ و ۱۳]

$$P_{max} = \frac{C_e}{C_0}, \quad X=0, Y=1$$

$$\log P_{max} = \log K_{ex} + n \log \frac{C_e}{C_0} + n \log(1-y) \quad (13)$$

بنابراین:

$$\log P_{max} = \log P_0 + n \log(1-y) \quad (14)$$

وقتی که  $Y=0$  است  $[H^+] > [Cu^{+2}]$  و منحنی توزیع، به فرم  $H^+$  می باشد:

$$C_L \rightarrow 0 \quad P \rightarrow P_0 \quad X=Y=0$$

$P_0$  ضریب توزیع حد و شیب منحنی  $f(pH)$  است؛ در این حالت  $C_S$  در برابر  $C_e$  (ظرفیت تبادل کاتیونی) ناچیز می شود.

$$C_0 = [H^+]_L \Rightarrow P = K_{ex} \quad (15)$$

$$\log P_0 = \log K_{ex} + n \log \frac{C_e}{C_0}$$

این حالت را حد تشخیص گویند.

$$\log P_0 = n\text{pH} + \log K_{ex} + n \log C_e \quad (16)$$

پس:  $\log P_0 = f(pH)$  است.

### نتایج و بحث

بررسی سنتیکی با  $Cu^{+2}$  نشان می دهد که مکانیسم تثبیت دارای سنتیک آهسته و برای سایر کاتیون های

دیوالانسی یکسان است. طبق نتایج بدست آمده در جدول ۱ و شکل ۲، با افزایش ظرفیت مبادله و ضرایب توزیع همچنان مدت زمان تبادل کاتیونی ثابت می ماند [۱۲، ۱۴ و ۱۵].

نتایج موجود در جدول ۲ نشان می دهد که در تثبیت  $Cu^{+2}$  روی لجن هضم شده به روش نیمه پیوسته ستونی به مقدار استوکومتری از مبادله کننده نیازی نیست.

بازیابی ستون اشباع شده از  $Cu^{+2}$  به موجب نتایج موجود در جدول ۳ به غلظت اسید بستگی دارد. به موجب شکل ۳، درصد بازیابی با هیدروکلریک اسید ۱۲M ۹۹/۰۳٪ گزارش می شود، بدین ترتیب کارایی روش نیمه پیوسته ستونی را از نظر سهولت و اقتصادی بودن تایید می کند.

نتایج جدول ۲ در مورد تثبیت  $Cu^{+2}$  به روش نیمه پیوسته ستونی با نتایج جدول ۴ مربوط به تثبیت  $Cu^{+2}$  به روش ناپیوسته ظرفی کاملاً تطبیق می کند و در روش نیمه پیوسته ستونی ضمن امکان بازیافت می توان از کل ظرفیت تبادل کاتیونی استفاده نمود. نتایج فراهم شده در جدول ۴ امکان رسم منحنی های  $\log P_{max} = f(pH)$  و  $\log P_0$  را برای غلظت های اولیه از  $Cu^{+2}$  می دهد. طبق جدول ۴ حضور یک محلول  $Cu^{+2}$  با غلظت اولیه  $10^{-3} \text{ eq/Lit}$  و  $10^{-3} \text{ eq/Lit}$  محاسبه می شود. منحنی  $\log P_0 = f(pH)$  (شکل ۴) یک خط

جدول ۱- بررسی سنتیک تبادل کاتیونی در  $\text{pH} = 5$  توسط روش ناپیوسته ظرفی

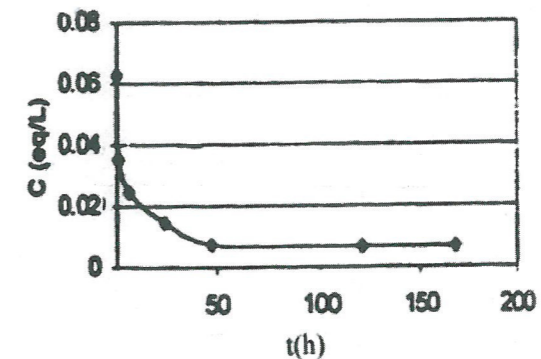
time (hr)	غلظت (eq/Lit)
۰	$63 \times 10^{-3}$
۱	$24/97 \times 10^{-3}$
۶	$17/48 \times 10^{-3}$
۲۴	$10 \times 10^{-3}$
۴۸	$5 \times 10^{-3}$
۱۲۰	$2/5 \times 10^{-3}$
۱۶۸	$2 \times 10^{-3}$

جدول ۲-  $\log P_0$  و  $\log P_{max}$  پس از اشباع شدن

PH	۴/۵	۴/۸
Co (eq/Lit)	$31/4 \times 10^{-3}$	$15/75 \times 10^{-3}$
Ce (eq/kg) نسبت به مواد خشک	۳/۱	۳/۱
Cs (eq/kg) نسبت به مواد خشک	۱/۷۹	۱/۹۰
$P_{max}$ (lit/kg)	۵۷	۱۲۰/۶۳
$\log P_{max}$	۱/۷۶	۲/۰۸
y	۰/۵۸	۰/۶۱
I-y	۰/۴۲	۰/۳۹
Log(I-y)	-۰/۳۸	-۰/۴۱
$\log P_0$	۲/۱۴	۲/۴۹
مقدار لجن هضم شده (گرم)	۱/۲	۱/۱۵
درصد مواد خشک	۵۰/۸	۴۸/۶۷

جدول ۳- درصد بازیاب ستون‌های مختلف نسبت به غلظت هیدروکلریک اسید

مقدار لجن هضم شده در ستون (گرم)	غلظت اسید HCl(M)	ضریب بازیاب	غلظت اولیه برای $Cu^{+2}$ تثبیت (eq/Lit)
۱/۱۳	۱	٪۶۱/۲۵	$15/75 \times 10^{-3}$
۱/۱۵	۳	٪۸۶/۷۴	$15/75 \times 10^{-3}$
۰/۸۲	۴	٪۹۴/۱۲	$15/75 \times 10^{-3}$
۱/۰۸	۱۲	٪۹۹/۰۳	$15/75 \times 10^{-3}$



شکل ۲- سینتیک تبادل کاتیونی در  $pH=5$  توسط روش ناپیوسته ظرفی

راست است و شیب خط  $0/994$  و عرض از مبدأ آن  $0/341$  از روی معادله ۱۵ محاسبه می‌گردد. شیب یعنی نسبت استوکیومتری بین هیومیک اسید و یون فلزی می‌باشد. بنابراین شیب  $0/994$  مبادله یک  $[Cu^{+2}]$  با یک  $[H^+]$  را تأیید می‌کند.

تفسیر نتایج بدست آمده از ایزوترم های تبادل کاتیونی یعنی منحنی  $y=f(x)$  (شکل ۵) نشان می‌دهد که مقادیر  $K_{ex}$  در غلظت های مختلف به موجب معادله ۱۱ کوچکتر از یک است. سپس تبادل کاتیونی با گروه کربوکسیل بنزوئیک انجام می‌شود، زیرا تمایل کمتری نسبت به حالتی که تبادل با گروه فنلی صورت می‌گیرد دارد. کمپلکس هایی که با  $Cu^{+2}$  با گروه فنلی تشکیل می‌دهد، به مراتب پایدارتر از

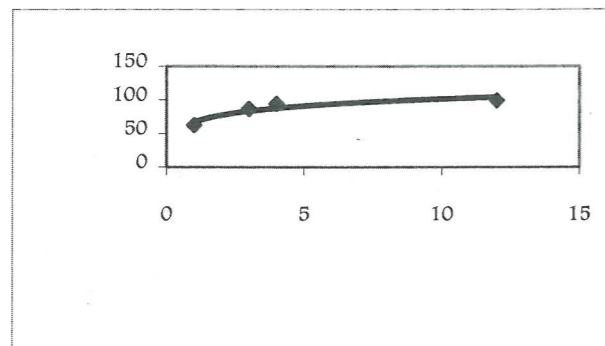
کمپلکس هایی هستند که گروه کربوکسیل بنزوئیک با  $Cu^{+2}$  تشکیل می‌دهد [۸، ۱۴، ۱۵ و ۱۶].

باتوجه به ظرفیت تبادل کاتیونی گروه کربوکسیل بنزوئیک، مقدار ثابت تبادل کاتیونی  $0/71$  محاسبه می‌شود. نتیجه به دست آمده از لجن هضم شده حاوی هیومیک اسید که یک رزین طبیعی از نوع اسید ضعیف می‌باشد، در مقایسه با نتایج حاصله از تثبیت  $Cu^{+2}$  روی رزین سولفونیک (Doullite C20) برای یک غلظت اولیه  $eq/Lit$   $7/5 \times 10^{-3}$  که دارای  $K_{H/Cu} = 2/04$  می‌باشد، رضایت بخش است [۱۷].

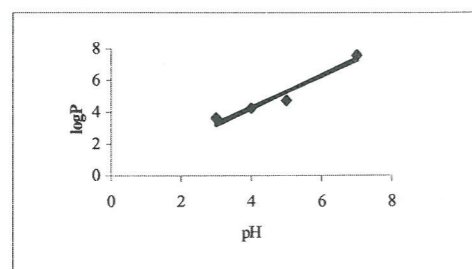
بیشترین مزاحمت در  $pH = 7$  به علت تشکیل لجن هیدروکسید مس می‌باشد که با توجه به غلظت اولیه به کار رفته، میزان این خطا ناچیز است.

جدول ۴- تغییرات  $\log P_0$  و  $\log P_{max}$  نسبت به  $pH$  برای تثبیت غلظت‌های اولیه  $Cu^{+2}$  روی ۵ گرم لجن هضم شده

C (eq/Lit)	$0/125 \times 10^{-3}$		$0/25 \times 10^{-3}$		$0/5 \times 10^{-3}$		$1 \times 10^{-3}$		$2 \times 10^{-3}$		
	pH	$\log P_{max}$	$\log P_0$	$\log P_{max}$	$\log P_0$	$\log P_{max}$	$\log P_0$	$\log P_{max}$	$\log P_0$	$\log P_{max}$	$\log P_0$
۳	۳	۳/۵۷۵۲	۳/۶۴۶۲	۳/۲۷۴۱	۳/۳۴۵۱	۲/۹۷۳۱	۳/۰۴۴۱	۲/۶۷۲۱	۲/۷۴۳۱	۲/۳۷۱۱	۲/۴۴۲۱
۴	۴	۴/۰۲۱۷	۴/۲۶۰۷	۳/۷۲۰۶	۳/۹۵۹۶	۳/۴۱۹۶	۳/۶۵۸۶	۳/۱۱۸۶	۳/۳۵۷۶	۲/۸۱۷۶	۳/۰۵۶۶
۵	۵	۴/۲۳۳۹	۴/۷۴۱۹	۳/۹۳۲۸	۴/۴۴۰۸	۳/۶۳۱۸	۴/۱۳۹۸	۳/۳۳۰۸	۳/۸۳۸۸	۳/۰۲۹۸	۳/۵۳۷۸
۷	۷	۴/۳۹۴۲	۷/۵۹۳۲	۴/۰۹۳۱	۷/۲۹۲۱	۳/۷۹۲۱	۶/۹۹۱۱	۳/۴۹۱۱	۶/۶۹۰۱	۳/۱۹۰۰	۶/۳۸۹۰

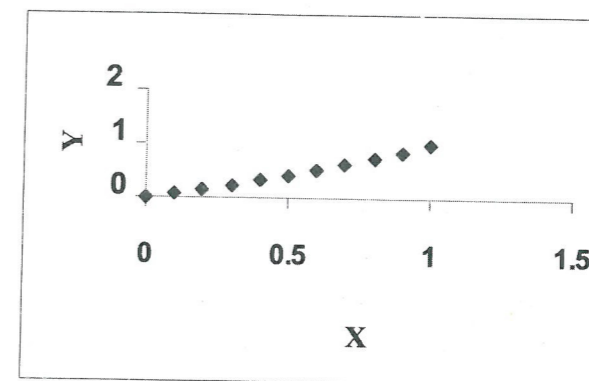


شکل ۳- تغییرات درصد ضریب بازیاب نسبت به غلظت هیدروکلریک اسید



شکل ۴- تغییرات  $\log P_0$  نسبت به عامل  $pH$

- 1- Ulrich Moller , ( 1981) " *Acquired Experiences from Sludge Treatment*", Trib Cebedeau, No 451-452 , 934 , pp 291-309 .
- 2 - Sardachti , A, (1984) "Aptitude a L'echange d Ions des Boues Des Stations d Epuration These De 3eme Cycle Crenoble p2-15 .
- 3- W.J. MASSCHELEIN, J . GENOT , (1981) "La Boue en Tant Que Facteur de Concetration et De Fixation des Polluants , Trib Cebedeau , no 450 , 34 , pp . 245-260 .
- 4- J.J . Gril and L.A.leclerc , (1977). " *Stockage et Valorisation Agricole des boues d Epuration a L'etat Liquide*".
- 5 - F. J Stevenson , (1976) , " *Stability Constants of  $cu^{+2}$  ,  $pb^{+2}$  and  $cd^{+2}$  Complexes with Humic Acides*", , J . Soil . sci, Am , 40 , p 665 .
- 6 - W.Liao . R . F . christman , J . D. Johnson , (1982). " *Structrural of Charactorezation Aquatic Humic Material*", K . Environ . sci Techol , 16 , 7 , p ( 403-410 )
- 7- J.Ph . BUFLLE , J . MALLEVIALLE . ( 1974 ) . " *Le Sole Des Matiers Humiques Envisage 'es Comme Agent d Accumulation et Vehicule des Substance Toxiques Dans Les Eaux*". J . T . S . M l'eau . 69 ANNEE - N 6 . p331 -339 .
- 8-Sardachti A. Rumeau M. (1997). " *Proprietes d Echanged Ions des Boues des Stations d Epuration*", . Seminar Analyse et Diversite des Substances Humiques Naturelles a DiJon ( France )
- 9- J.A.E Buffle. (1977) . " *Les Substances Humique et Leurs Interactions Avec Les Ions Mineraux*", J . T . S . M l'eau No 1. 72 ° ANNEE . p ( 3-10)
- 10- F .Aulas , k . Hussin , M . Rumeau , B . Tyburce (1978) , " *Representation Des Equilibres d Echange d Ions*", spectra 2000 , 4 , p ( 26-30 )
- 11- B . Tyburce , M . Rumeau , (1984) , " *Representation Des Equilibres d Echange d Ions Dans le Cas ou le Solute est Sous forme Complexee*", J . Analisis , vol 12 , n . 3 , p ( 129-135 )
- 12- M. Rumeau (1981), " *Dosage Des Metaux Lourds Dans Les Boues Des Stations d Epuration Par Chronopotentiometric*", Congres Barcelone .
- 13- D . Jagner et k.Aren , (1979) , " *Potentiometric Stripping Analysis for Zinc , Cadmium , Lead and Copper in Sea Water*", . J . Analytica chimica Acta , 107 . p 29-35 .
- 14- n . Faucon (1987) . " *Fixation Des Metaux Lourd sur Deux Sediments Cotiers - Estuaire de La Canche Port de Dunkerque*", these Montpellier .
- 15- M . Rumeau . " *Les Echangeurs d Ions Dans le Traitement Des Eaux et La Recuperation Des Residus*", a) l'eme partie . J . T.S.M l'eau , 5 . p, 211-221 , ( 1977 ) .  
b) 2 eme partie J.T.S . M leau , 5, p 278-293 , ( 1978 ) .
- 16- Robertson and J.o leckie , (1999). " *Acide / Base Copper Binding and  $cu^{+2}/H^{+2}$  exchange Properties of a Soil Humic Acid an Experimental and Modeling Study*", . J . Environ sci technol 33 . p( 786 - 795 ) .
- 17- k . Hussin , (1977) , " *Purification et Concentration des Solutions de Lixiviation du Cuivre Par Les Resines Echangeures d ions*", . These Docteur Lyon ( France ) .
- 18-J . Buffle , F . L. Greter and W. Heardi , (1977) , " *Measurement of Complexation Properties of Humic and Fulvic Acids in Natural Waters with Lead and Copper ion Selective Electrodes*", J . Anal . chem , 49 , 2, p 216-222 .
- 19- Beaumier , (1988) , " *Role Des Echange Eau - Sediments en Epuration Par Lagunage Facultatif Influence de La temperature et de La Charge*", These Montpellier ( France ) .
- 20- H.Ei Mednaoui , A . Casetetbon & M . Astreue ,( 1984 ) , " *Compertement Du Cuivre a l'interface eau - Sediment Marin Dans La Bassin Darcachon*", Environ , Techno lett , 5 , p ( 529-540 )



شکل ۵- تغییرات ضریب یونی مس در فاز جامد Y نسبت به تغییرات ضریب یونی مس در فاز آبی X

### نتیجه گیری

در این تحقیق مکانیسم تثبیت  $Cu^{+2}$  روی لجن‌های هضم شده ایستگاه تصفیه شهر مون پلپه فرانسه بررسی گردیده است. بیشترین مقدار مواد آلی این لجن‌ها را هیومیک اسید تشکیل می‌دهد که از ظرفیت تبادل کاتیونی خوبی در مقابل کاتیون‌های فلزات سنگین برخوردار است و ظرفیت تبادل کل آن  $4/5 \text{ eq/Kg}$  نسبت به مواد خشک می‌باشد. ضرایب توزیع نیز به pH بستگی دارد [۱۷، ۱۲، ۲]. بالاترین مقادیر آن ( $10^0 - 10^4 \text{ Lit/Kg}$ ) محیط‌های دارای pH خنثی می‌باشد. این مقادیر در  $\text{pH} = 7$  حاکی از توانایی هیومیک اسید برای انجام تصفیه آهوا و جداسازی آلاینده‌ها از محیط زیست با بازده بالایی می‌باشد. حذف فلزات سنگین از لجن با شست و شو توسط اسیدها یا محلول حاوی  $\text{CaCl}_2$  امکان پذیر است، به طوری که از قدرت جایگزینی  $\text{Ca}^{+2}$  و قدرت کمپلکس کنندگی  $\text{Cl}^-$  همزمان استفاده می‌شود. هم‌چنین از این لجن‌ها می‌توان برای حذف کاتیون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی یا تغلیظ محلول‌های حاوی کاتیون‌های فلزی استفاده جالب‌تری نمود [۲، ۱۲، ۱۵، ۱۸، ۱۹ و ۲۰]. به خصوص می‌توان خاکستر حاصل از سوزاندن لجن‌های اشیاع شده از کاتیون‌های فلزی را برای تهیه اکسیدهای فلزی نیز به کار برد. با محدود کردن مقادیر فلزات سنگین در لجن‌ها می‌توان از آن در کشاورزی مانند کود شیمیایی استفاده نمود [۲ و ۴] یا در صنعت می‌توان از آن به عنوان رزین مبادله کننده کاتیونی در استخراج فلزات نیز استفاده کرد [۲، ۱۴ و ۱۷].

اندازه گیری مقادیر کم  $Cu^{+2}$  توسط روش کروماتوگرافی یونی با انحلال کاتدی انجام شده است. از آنجا که هر فلز در یک پتانسیل اختصاصی انحلال می‌یابد، پس این روش انتخابی است [۱۲]. نمودار کالیبراسیون در محدوده غلظتی  $0.05 - 0.1 \mu\text{g/ml}$  نشان می‌دهد که زمان انحلال به طور خطی با غلظت تغییر می‌کند. در نتیجه روش فوق از دقت و حساسیت بالایی برخوردار است، به طوری که می‌توان مقادیری در حدود ppb را با آن می‌توان اندازه‌گیری نمود.

### نمادهای اختصاری

- $P =$  ضریب توزیع یون فلزی بین لجن و محلول ( $\text{Lit/Kg}$ )  
 $n =$  نسبت استوکیومتری کمپلکس شده یون فلزی  
 $C_e =$  ظرفیت تبادل کاتیونی ( $\text{eq/Kg}$ ) نسبت به مواد خشک  
 $K_{ex} =$  ثابت تبادل یونی  
 $y =$  ضریب یونی در فاز جامد  
 $x =$  ضریب یونی در فاز مایع  
 $C_s =$  غلظت یون فلزی در فاز جامد ( $\text{eq/Kg}$ ) نسبت به مواد خشک  
 $C_L =$  غلظت یون فلزی در فاز مایع ( $\text{eq/Lit}$ )  
 $t =$  زمان انحلال کاتدی (دقیقه)  
 $P_0 =$  ضریب توزیع حد ( $\text{Lit/Kg}$ )  
 $P_{max} =$  ضریب توزیع ماگزیمم ( $\text{Lit/Kg}$ )