

## Removal of Iodide Anions from Wastewater Using Strongly Basic Anion Resin

Mona Akbari, Shahram Sharifnia\*

Catalyst Research Center, Chem. Eng. Dept., Razi University, Kermanshah  
67149-67246, Iran

### Abstract

Iodide anion is found in some brine and wastewater. Iodide recovery from wastewater is beneficial from economic and environmental aspects. Discharge of iodide containing wastewater into surface water may lead to formation of some iodine containing species in drinking water sources. It is a treat for human health. In this study, iodide adsorption from wastewater )1000mg/l (using strongly basic anion exchange resins Amberlite IR400 Cl was investigated. Four common two-parameter models were used for description of isotherm adsorption data. Maximum static capacity of resin was obtained from Langmuir isotherm equation and it was 466.3mg/g. Iodide adsorption in various pH and presence of co-existing ions including  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  was investigated too. The maximum obtained capacity was related to neutral pH. Kinetics study showed that the uptake of iodide ions was well described by the pseudo-second-order kinetics. Dynamic capacities of resin were investigated with column study. They were 434.2mg/g and 304.6mg/g for iodide adsorption from iodide solution and iodide solution in presence of co-contaminant ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  in concentration of 8mmol/l). The data from breakthrough curve was analyzed with common breakthrough models including Thomas, Dose-response and Yun-nelson models. Morphology of resins was investigated with SEM image and presence of iodide on resin was confirmed by EDS analysis and Raman spectra. The adsorption capacity of resin in comparison with the other adsorbents was considerable.

### key words

Iodine

Iodide

Ion exchange resins

Amberlite IR400 Cl

Adsorption

\*To whom correspondence should be addressed:  
sharif@razi.ac.ir

## حذف آنیون یدید از پساب با استفاده از رزین آنیونی بازی قوی

منا اکبری\*، شهرام شریف‌نیا\*\*

مرکز تحقیقات کاتالیست، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه،  
صندوق پستی: ۶۷۱۴۹/۶۷۲۴۶

### چکیده

آنیون یدید در برخی از پساب‌ها و همچنین آب‌شور وجود دارد. بازیابی آن از پساب از نقطه نظر زیست‌محیطی و اقتصادی حائز اهمیت است. تخلیه آنیون یدید به آب‌های سطحی ممکن است منجر به شکل‌گیری برخی از ترکیبات یددار در منابع آب آشامیدنی شود که سلامت انسان را تهدید می‌کند. کار حاضر به بررسی جذب آنیون یدید از پساب سنتزی با غلظت  $1000 \text{ mg/l}$  با استفاده از رزین آنیونی بازی قوی آمبرلیت IR 400 Cl پرداخته است. چهار مدل ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیش، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ جهت بررسی ایزوترم جذب به کار گرفته شدند. حداکثر ظرفیت جذب استاتیک رزین با استفاده از نمودار ایزوترم جذب و مدل لانگمویر،  $466/3 \text{ mg/g}$  به دست آمد. عملکرد رزین در pH های مختلف و نیز حضور آلاینده‌های هم‌زمان سولفات، نیترات و کلر مورد بررسی قرار گرفت و بهترین عملکرد در پی‌اچ خنثی به دست آمد. آزمایش سینتیک جذب نشان داد که معادله سرعت شبه درجه دوم با داده‌های آزمایشگاهی تطابق کامل دارد. عملکرد رزین در فاز پیوسته با دو محلول یدید و همچنین محلول یدید همراه با غلظت برابر مولی آلاینده‌های سولفات، نیترات و کلر مورد بررسی قرار گرفت که ظرفیت جذب تا اشباع کامل ستون به ترتیب برابر  $434/2 \text{ mg/g}$  و  $304/6 \text{ mg/g}$  به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده، عملکرد رزین در مقایسه با سایر جاذب‌ها چشمگیر بود.

### کلمات کلیدی

ید

یدید

رزین تعویض یونی

آمبرلیت IR400 Cl

جذب

\*مسئول مکاتبات:

sharif@razi.ac.ir

## مقدمه

ید (Iodine) یک عنصر نافلز است که در جدول تناوبی در گروه هالوژن‌ها (Halogens) جای می‌گیرد. مولکول دو اتمی ید تحت شرایط استاندارد به رنگ بنفش مایل به سیاه و به شکل کریستالی است که به دلیل فشار بخار بالا به آرامی تصعید شده و به بخاری با خاصیت سوزش چشم، بینی و گلو تبدیل می‌شود [۱]. این عنصر دارای ۳۰ ایزوتوپ مختلف است که از میان آن‌ها تنها ایزوتوپ با عدد اتمی ۱۲۷ پایدار است. از میان رادیو ایزوتوپ‌های مختلف ید، دو رادیو ایزوتوپ  $^{131}\text{I}$  با نیمه عمر هشت روز و  $^{129}\text{I}$  با نیمه عمر  $1.6 \times 10^8$  سال از اهمیت بیشتری برخوردارند [۲]. این عنصر، عنصری کمیاب است که تنها در برخی از منابع محدود یافت می‌شود. از منابع آن می‌توان به برخی منابع آب زیرزمینی به خصوص آب‌های نزدیک چاه‌های نفت و گاز و زمین‌های نیتراته که در شیلی وجود دارد اشاره کرد. برخی از این آب‌های شور غلظتی حدود  $100 \text{ mg/l}$  یا بیشتر از ید دارند که یکی از عمده‌ترین منابع تولید ید جهان هستند [۱].

ید و ترکیبات مختلف یددار، خواص منحصر به فردی دارند که از جمله آن می‌توان به خواص بیولوژیکی، خاصیت جذب اشعه ایکس، افزایش رسانایی الکتریکی، خاصیت ضد باکتری و ویروس و واکنش‌پذیری بالا اشاره کرد. ید به دلیل خواص مختلف، از کاربردهای مختلف صنعتی و غیر صنعتی برخوردار است. بخش عمده‌ای از مصارف جهانی ید مربوط به حوزه سلامت انسان است؛ چراکه ید نقش مهمی در سلامت انسان دارد. از مهم‌ترین مصارف جهانی ید می‌توان به افزودنی غذای انسان و حیوان‌ها، آفتکش در کشاورزی، پزشکی، استفاده در صنعت ساخت (Liquid Crystal Displays (LCD)، کاتالیست، تثبیت کننده (Stabilizer) و غیره اشاره کرد [۱]. منابع محدود ید و مصارف زیاد آن در شاخه‌های مختلف، ید را به ماده‌ای با ارزش تبدیل کرده است که از منابع آب شور و همچنین برخی از پساب‌های صنعتی مورد بازیابی قرار می‌گیرد. علاوه بر مسائل اقتصادی، مسائل زیست‌محیطی نیز بر اهمیت حذف و یا بازیابی ید از پساب‌های صنعتی می‌افزاید؛ چرا که آزادسازی پساب یددار در آب‌های جاری و ورود مقدار اضافی آن به طبیعت، محیط زیست و نیز سلامت انسان را با مخاطراتی روبه‌رو می‌کند [۳-۴]. اهمیت حذف ید از پساب‌های حاوی ید رادیواکتیو که معمولاً از فرایندهای هسته‌ای ناشی می‌شوند به مراتب بیشتر از پساب‌های حاوی ید غیررادیواکتیو است. به طور کلی به منظور بازیابی ید از آب‌های شور دو روش دمشی (Blow-out) و تعویض یونی رزین مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی روش‌های حذف یا بازیابی ید از پساب‌ها متنوع‌تر هستند [۱]. روش‌هایی چون اسمز مستقیم (Forward osmosis) [۳].

اکسیداسیون و رسوبی (Oxidation and Precipitation) [۵]، جذب (Adsorption) [۵] با جاذب‌های مختلف مانند کربن فعال، ژئولیت و رزین‌ها و نیز مایع یونی (Ionic liquid) [۶]، از جمله این روش‌ها هستند.

جذب ید بر روی جاذب جامد یک فرآیند مهم است که چه در روش‌های بازیابی ید از آب و پساب و چه در روش‌های حذف ید از پساب به ویژه پساب‌های رادیواکتیو بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. در طی دهه‌های گذشته جاذب‌های زیادی به منظور جذب ید مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، مانند رزین‌های تعویض یونی (Anion exchange resins) [۷-۸] مواد معدنی، جاذب‌هایی بر پایه ژئولیت‌ها (Zeolite-based materials)، مواد بر پایه نقره (Ag-based materials)، اجزای شامل  $\text{Pb(II)}$ ،  $\text{Hg(II)}$  و  $\text{Cu(I)}$  [۶]، هیدروکسیدهای دو لایه (Layered double hydroxide)، پلیمرهای میکروپوروس (Microporous polymer)، سیکلودکسترین (Cyclodextrin) [۹]. در میان این جاذب‌ها، جاذب‌های بر پایه نقره پرتکرار هستند و جذب بسیار بالایی را از خود نشان داده‌اند، اما عملکرد آن‌ها با توجه به هزینه بالایشان محدود می‌شود. MOFها یک عضو جدید از خانواده جاذب‌ها هستند که پایداری کم آن‌ها در آب از جمله معایبشان محسوب می‌شود که استفاده عملی از آن‌ها را محدود می‌کند [۹]. حذف ید با استفاده از رزین تعویض یونی در طی دهه‌های گذشته گسترش یافته است. به طور کلی می‌توان گفت مکانیزم تعویض یونی یک کنش و واکنش الکتروستاتیک (Electrostatic interactions) است که فاکتورهای مختلفی بر سینتیک (Kinetics) و ترمودینامیک (Thermodynamics) آن اثرگذار است [۱۰]. این روش یک روش ساده، ایمن و کم‌هزینه است که از انعطاف‌پذیری بالایی برخوردار است. با استفاده از این روش می‌توان مولکول ید و یا یون آن را از آب و یا پساب در بازه گسترده‌ای از غلظت حذف کرد [۱۱]. دلیل استقبال گسترده از این روش را می‌توان ظرفیت بالای رزین‌های تعویض یونی، گزینش‌پذیری بالای آن‌ها برای ید، در دسترس بودن انواع تجاری مختلف این رزین‌ها، مقاومت بالای حرارتی و مکانیکی آن‌ها برشمرد [۱۲].

ساختار رزین تعویض یونی شامل یک ماتریکس پلیمری (Polymeric matrix) است که گروه‌های عاملی مختلف می‌تواند به آن پیوست داده‌شود و بر اساس نوع و تعداد این گروه‌ها به صورت‌های مختلفی دسته‌بندی می‌شوند. رزین‌های تعویض یونی بازی قوی رزین‌های دارای چهارگروه آمونیومی هستند که در مقابل آن‌ها رزین‌های تعویض یونی بازی ضعیف قرار دارند که دارای گروه‌های آمونیومی کمتری هستند. این رزین‌ها به دلیل داشتن یون منفی مانند یون هیدروکسید و یا کلر برای جذب آنیون‌ها بسیار مورد

آلاینده‌های آنیونی مورد بررسی قرار گرفته و اثرات آن با هم مقایسه شده است. در این مقاله سعی شده است تا تمام ابعاد جذب آنیون دید بر رزین آنیونی بازی بررسی گردد.

### آزمایش‌ها

#### مواد شیمیایی

همه‌ی مواد شیمیایی شامل  $\text{NaI}$ ،  $\text{NaCl}$ ،  $\text{NaNO}_3$ ،  $\text{AgNO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و محلول‌ها شامل اسید  $\text{HCl}$  ۳۷٪ از مرک (Merk) خریداری و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. در ساخت محلول‌ها و پساب سنتزی از آب دو بار تقطیر استفاده شد. رزین آنیونی بازی قوی مورد استفاده، رزین آمبرلیت (Amberlite IR400) شرکت روهم هاس (Rohm Haas) بود که مشخصات آن در جدول (۱) آورده شده است.

### آزمایش‌های فاز ناپیوسته

#### ایزوترم جذب

به منظور به دست آوردن بیشترین ظرفیت جذب رزین، ایزوترم جذب رزین مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایش‌های ایزوترم جذب مانند تمام آزمایش‌های فاز پیوسته، رزین به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر خیس شد. لازم به ذکر است رزین پس از خیس شدن متورم می‌شود و چگالی آن از  $0.72 \text{ Kg/l}$  به  $0.4 \text{ Kg/l}$  کاهش پیدا می‌کند. آزمایش‌های ایزوترم جذب در ارلن با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول انجام شد و وزن رزین خشک مورد استفاده در هر آزمایش ۱۰۰ میلی‌گرم بود. محلول دید با هفت غلظت مختلف ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و  $2000 \text{ mg/l}$  از انحلال مقدار مورد نیاز سدیم دید در آب دو بار تقطیر ساخته شده و در معرض رزین قرار گرفت. مدت زمان تعادلی آزمایش ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد که در این مدت محلول روی یک شیکر (Shaker) با دور  $250 \text{ rpm}$  و در دمای اتاق قرار داشت. پس از پایان آزمایش، محلول به منظور اندازه‌گیری غلظت دید باقی‌مانده جدا شد. ظرفیت جذب تعادلی  $Q_e$  با استفاده از رابطه (۱) به دست می‌آید.

$$Q_e = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$C_o$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت ابتدایی و تعادلی دید پس از پایان فرآیند برحسب  $\text{mg/l}$  هستند.  $V$  حجم محلول برحسب لیتر است و  $m$  جرم رزین خشک برحسب گرم است [۱۸].

به منظور بررسی رفتار جذب جاذب‌ها مدل‌های ایزوترم جذب مختلفی گسترش یافته است. در این

استفاده قرار می‌گیرند. نوع قوی آن‌ها در گستره بالای pH پروتونه شده و قابلیت تعویض یونی از خود نشان می‌دهند. علاوه بر آن به صورت معمول از ظرفیت بالاتری نیز نسبت به نوع ضعیف خود برخوردارند [۱۳].

در میان رزین‌های مختلف تجاری و سنتزی مورد استفاده برای جذب دید رزین‌های آنیونی بازی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. رزین‌های آنیونی بازی قوی به منظور حذف مولکول ید یا یون دید مورد بررسی قرار گرفته‌اند و به صورت معمول ظرفیت جذب بالایی از خود نشان داده‌اند. بیشتر تحقیقات انجام شده در این زمینه به صورت ثبت اختراع و پتنت درآمده‌اند [۱۴-۱۶].

یو و همکاران در سال ۲۰۱۹ از رزین آنیونی بازی که جزئیاتی از نوع آن منتشر نکردند جهت حذف ید از آب‌شور مورد استفاده برای تولید سدیم‌هیدروکسید استفاده کردند. آن‌ها برای این منظور از پیش‌تیمار (Pretreatment) اکسیداسیون استفاده کردند. غلظت اولیه آب‌شور از دید  $1/7$  میلی‌گرم بر لیتر بود و رزین آنیونی بازی در حذف همین مقدار کم دید که در محلولی با غلظت بالای کلر قرار داشت موفق بود و توانست که غلظت دید را به کمتر از  $0.2$  میلی‌گرم بر لیتر کاهش دهد. این در حالی بود که غلظت کلر آب‌شور مورد استفاده ۱۸۵ میلی‌گرم بر لیتر بود. کار آن‌ها یکی از کارهایی بود که به وضوح قدرت رزین آنیونی بازی را برای حذف آنیون دید حتی در آب‌شور غنی از کلر به اثبات رساند [۱۷].

در این مقاله جذب فراوان‌ترین یون ید یعنی آنیون دید ( $I^-$ ) از پساب سنتزی به وسیله یک رزین آنیونی بازی قوی مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایش‌ها در دو فاز پیوسته و ناپیوسته انجام می‌شود تا بتوان آنالیز جامعی را از جذب با استفاده از این جاذب انجام داد. در ابتدا، ایزوترم (Isotherm adsorption) جذب دید به منظور بررسی نحوه جذب و محاسبه ظرفیت استاتیک جاذب بررسی می‌شود و با استفاده از مدل‌های ایزوترم جذب مختلف پارامترهای آن استخراج می‌گردد و سپس اثر pH و آلاینده‌های هم‌زمان سولفات، نیترات و کلر بر جذب مورد آزمایش قرار می‌گیرد. همچنین، آزمایش بررسی سینتیک جذب انجام شده و دو معادله واکنش شبه درجه اول و دوم مورد مقایسه قرار می‌گیرد. به منظور بررسی ظرفیت دینامیک رزین، جذب در یک ستون تعویض یونی نیز بررسی شده و نمودار رخنه رسم می‌شود تا بتوان با اعمال مدل‌های مختلف، پارامترهای مربوطه را استخراج کرد. در پایان، اثر آلاینده‌های آنیونی مختلف در فاز پیوسته نیز بررسی می‌شود. اگرچه در طی سال‌های گذشته جذب آنیون دید بر رزین آنیون بازی قوی مورد بررسی قرار گرفته است، اما در این مقاله جذب در فاز پیوسته و ناپیوسته در حضور و عدم حضور مهم‌ترین

جدول (۱): مشخصات رزین آمبرلیت IR ۴۰۰ Cl  
Table 1: Specification of Amberlite IR400 resin supplied by Rohm Haas.

Properties	Comments
Matrix	Polystyrene divinylbenzene copolymer
Functional group	Quaternary Ammonium
Physical form	Pale yellow translucent beads
Ionic form as shipped	chloride
Total exchange capacity	≥1.4 meq/ml (Cl- form)
Shipping weight	0.72 Kg/l
Harmonic mean size	0.6-0.75 mm
Uniformly coefficient	≤1.6
Screen grading(wet)	16 to 50 mesh (US standard screens)
Operating temperature	77 °C (Cl form)
pH range	0-14

شده است [۲۰].

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (۳)$$

که در آن  $C_0$  بیشترین غلظت یا همان غلظت اولیه است. مقدار  $R_L$  معرف نوع جذب است؛ به این صورت که برای  $R_L = 0$  می‌توان ایزوترم را برگشت‌ناپذیر و برای  $R_L > 0$  می‌توان ایزوترم را مطلوب دانست.  $R_L = 1$  و  $R_L < 1$  نیز به ترتیب معرف ایزوترم خطی و ایزوترم نامطلوب هستند [۲۰].

ایزوترم فروندلیش (Freundlich) که در معادله (۴) آورده شده است، یک معادله تجربی است که جذب را روی سطح غیر یکنواخت (Heterogeneous) فرض می‌کند در نتیجه سایت‌های جذب انرژی‌های جذب متفاوتی دارند که به صورت معمول قوی‌ترین آن‌ها سریع‌تر اشغال می‌شود و هرچه تعداد سایت‌های اشغال شده بیشتر شود انرژی جذب کاهش می‌یابد.

$$Q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (۴)$$

ثابت  $k_f$  و  $n$  بیانگر ظرفیت و شدت جذب هستند. همچنین مقدار ضریب هتروژنی که با  $1/n$  نمایش داده می‌شود باید کمتر از یک باشد تا جذب مطلوبی وجود

پژوهش چهار ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیش، تمکین (Temkin) و دوبینین-رادوشکویچ (Dubinin-Radushkevich: D-R) بر روی داده‌های آزمایشگاهی بررسی شد و برای این منظور از رگرسیون خطی با آنالیز حداقل مربعات غیر خطی با استفاده از نرم افزار اکسل مایکروسافت (Microsoft Excel) استفاده شد [۱۹]. در مدل لانگمویر (Langmuir) جذب تک لایه (Monolayer) و یکنواخت (Uniform) با تعداد سایت‌های جذب محدود در نظر گرفته می‌شود. همچنین فرض می‌شود پیوند بین جاذب (Adsorbent) و جذب شونده (Adsorbate) فیزیکی است که در آن تمام سایت‌های جذب انرژی یکسانی دارند. صورت اصلی یا غیر خطی معادله لانگمویر در معادله (۲) قابل مشاهده است.

$$Q_e = \frac{bQ_{\max}C_e}{1 + bC_e} \quad (۲)$$

در این معادله [۲۰] غلظت تعادلی  $C_e$  برحسب mg/l و ظرفیت تعادلی برحسب mg/g است.  $Q_{\max}$  ظرفیت ثنوری، تک لایه یا حداکثر برحسب mg/g است. در این مدل  $b$  یا همان ثابت لانگمویر، معرف انرژی جذب است و ویژگی بنیادی مربوط به مدل لانگمویر با عدد بدون بعد  $R_L$  بیان می‌شود که در معادله (۳) آورده

### آزمایش بررسی سینتیک

به منظور بررسی سینتیک جذب، ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول پدید ۱۰۰۰ mg/l بدون تنظیم pH در معرض ۵۰۰ میلی‌گرم رزین از قبل خیس شده در دمای محیط و دور شیکر ۲۵۰ rpm قرار گرفت. از محلول واکنش پس از ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۳۳۰ دقیقه و نیز ۲۴ ساعت نمونه‌گیری شد و سپس مورد آنالیز قرار گرفت. معادلات سرعت شبه درجه اول و شبه درجه دوم که شکل خطی آن‌ها در معادلات (۹) و (۱۰) آورده شده است برای آنالیز داده‌ها به کار گرفته شدند.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{k_1}{2.33} t \quad (9)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (10)$$

در این معادلات  $Q_e$  (mg/g) ظرفیت تعادلی جذب و  $Q_t$  ظرفیت جذب در زمان  $t$  است.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $k_2$  ( $\text{g} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) به ترتیب ثابت سرعت معادله سرعت شبه درجه اول و دوم هستند [۱۸].

### آزمایش‌های فاز پیوسته

#### ستون تعویض یونی

برای بررسی ظرفیت جذب رزین در ستون تعویض یونی و همچنین ترسیم و بررسی نمودار رخنه (Breakthrough) از یک ستون شیشه‌ای به قطر ۸ میلی‌متر استفاده شد. میزان یک گرم رزین از قبل خیس شده در داخل ستون پر شد که حجمی معادل ۲/۵ میلی‌لیتر از ستون را اشغال می‌کرد. در این حالت ارتفاع رزین داخل بستر ۵ سانتی‌متر و دبی عبوری از آن ۲/۵ ml/min بود. جریان سیال به صورت بالارونده و با استفاده از یک پمپ پرستالتیک با شیلنگ از جنس تایگون (Tygon) و قطر داخلی یک میلی‌متر از ستون عبور داده شد. پس از عبور سیال از ستون، خروجی آن در زمان‌های مختلف جمع‌آوری و تا زمانی که ستون به اشباع کامل رسید آنالیز شدند. اثر حضور هم‌زمان سه آلاینده سولفات، نیترات و کلر با غلظت ۸ mmol/l نیز در آزمایش با شرایط مشابه بررسی شد.

#### آنالیز داده‌های فاز پیوسته

با استفاده از رابطه (۱۱) ظرفیت ستون در حالت اشباع کامل ( $Q_{\max}$  (The capacity of resin at exhaustion time) محاسبه می‌شود.  $C_0$  غلظت ورودی برحسب mg/l و  $C_t$  غلظت خروجی در زمان  $t$  است.  $U$  دبی برحسب ml/min و  $m$  جرم رزین خشک برحسب g است.  $t_{ex}$  زمان اشباع کامل برحسب دقیقه است [۲۳].

برخلاف مدل فروندلیش که در آن کاهش انرژی جذب لگاریتمی در نظر گرفته می‌شود، در فرضیات مدل ایزوترم تمکین کاهش انرژی جذب هم‌زمان با افزایش ماده جذب شده خطی در نظر گرفته می‌شود.  $AT$  و  $bT$  ثابت‌های معادله تمکین هستند در که در معادله (۵) آورده شده است.  $(RT/b_T)$  را می‌توان تحت عنوان  $B$ ، ثابت گرمای جذب تعریف کرد. همچنین  $R$  همان ثابت جهانی گازها و  $T$  معرف دما برحسب کلوین است [۲۱].

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (5)$$

با استفاده از مدل D-R می‌توان مکانیزم غالب جذب را تعیین کرد. این مکانیزم می‌تواند فیزیکی، شیمیایی و یا تعویض یونی باشد. این مدل در معادله (۶) بیان شده است که  $B_D$  ثابت آن برحسب  $\text{J}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$  و  $\epsilon^2$  با معادله (۷) مشخص می‌شود.  $E_D$  که با معادله (۸) بیان می‌شود گرمای آزاد جذب را نشان می‌دهد و تعیین کننده مکانیزم غالب جذب است. در  $E_D < 8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  جذب به صورت فیزیکی در نظر گرفته می‌شود. همچنین  $E_D > 16 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  جذب شیمیایی قوی را نشان می‌دهد. مکانیزم تعویض یونی نیز بین این دو مرز قرار می‌گیرد [۲۲].

$$Q_e = Q_{\max} e^{-B_D \epsilon^2} \quad (6)$$

$$\epsilon^2 = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

$$E_D = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (8)$$

### بررسی اثر pH و آلاینده‌های هم‌زمان

در تمام آزمایش‌های این بخش ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول پدید به غلظت ۱۰۰۰ mg/l در معرض ۱۰۰ میلی‌گرم رزین از قبل خیس شده قرار گرفت. آزمایش‌ها در دمای اتاق و با دور شیکر ۲۵۰ rpm انجام شد و مدت زمان تعادلی آن ۲۴ ساعت بود. برای کاهش pH از اسید HCl استفاده و آزمایش‌ها در محدوده pH ۱ تا ۷ انجام شدند. آلاینده‌های هم‌زمان مورد استفاده آنیون‌های سولفات، نیترات و کلر بودند که به صورت معمول در آب‌های شور به همراه ید وجود دارند. برای این منظور از انحلال نمک سدیم این یون‌ها در آب استفاده شد. در این آزمایش‌ها، غلظت‌های هر یک از این آنیون‌ها ۸، ۴ و ۸۰ mmol/l در نظر گرفته شد. مقادیر برحسب مول محاسبه و بیان شده‌اند تا اثر حضور یون‌ها قابل مقایسه باشند. همچنین در یک آزمایش اثر حضور هر حضور هم‌زمان هر سه یون نیز بررسی شد.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef}}{b}\right)^a} \quad (14)$$

$$b = V(50\%) = \frac{mQ_0}{C_0} \quad (15)$$

### تعیین مشخصات رزین

غلظت محلول یدید قبل و بعد از جذب با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری با یک پتانسیومتر مدل Metrohm potentiometer (GPD titrino ۷۵۱) اندازه‌گیری شد. تیتراسیون مورد استفاده، تیتراسیون رسوبی با معرف نیترات نقره بود. همچنین برای اطمینان بیشتر، محلول‌ها با مقدار و غلظت پایین از یدید با استفاده از روش ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) هم اندازه‌گیری شدند. دستگاه مورد استفاده ICP OP-۷۱۰۰ TIMAL بود.

مورفولوژی رزین نیز قبل و بعد از جذب با استفاده از آنالیز SEM (Scanning Electron Microscope) مورد بررسی قرار گرفت که حضور یا عدم حضور یدید روی رزین در آنالیز EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) مشخص می‌شود. از آنالیز رامان نیز برای همین منظور استفاده شد که دستگاه آن از نوع Horiba XploRA Plus Microscope بود.

### نتایج و بحث

#### ایزوترم جذب

در شکل (۱) نمودار ایزوترم جذب محلول یدید بر روی رزین قابل مشاهده است. چهار مدل لانگمویر، فروندلیش، تمکین و D-R بر روی داده‌ها اعمال شده‌است که پارامترهای مستخرج از آن‌ها در جدول (۲) آورده شده‌است. در میان چهار مدل بررسی شده مدل‌های فروندلیش و تمکین تطابق بهتری را نشان می‌دهند که بیانگر این است که جذب را نمی‌توان تک لایه و یکنواخت در نظر گرفت، بلکه انرژی جذب با افزایش میزان جذب شونده کاهش می‌یابد و با توجه به  $R^2$  بالاتر معادله تمکین این کاهش را می‌توان خطی در نظر گرفت. حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده  $446/3 \text{ mg/g}$  است که از معادله لانگمویر به دست می‌آید.

$R_L$  به دست آمده از این معادله در محدوده بین صفر و یک قرار دارد که نشان می‌دهد جذب مطلوب است. همین امر از مقدار کمتر از یک برای فاکتور  $n$  در مدل فروندلیش استنباط می‌شود. مقدار فاکتور ED برابر  $8/94$  نشان می‌دهد که مکانیزم جذب از نوع تعویض یونی است؛ به این معنی که آنیون یدید با آنیون کلر تعویض یونی می‌کنند و به ازای جذب یدید،

$$Q_{ex} = \frac{UC_0}{m} \int_0^{t_{ex}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (11)$$

### بررسی نمودار رخنه

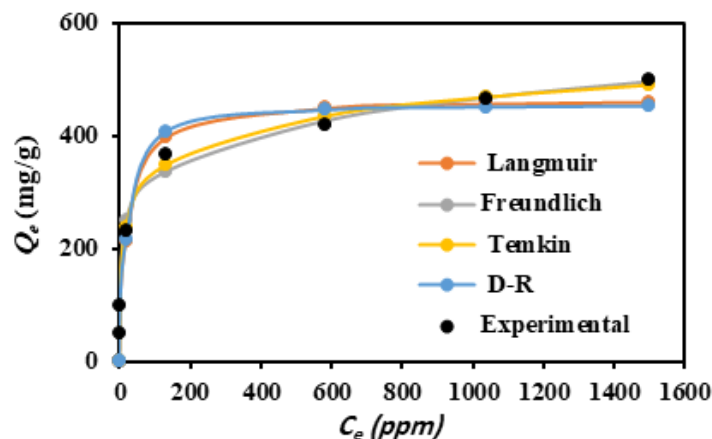
برای ارزیابی عملکرد جذب یک جاذب در ستون، پارامترهای مختلفی می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. زمان شکست (Breakpoint time)، زمان اشباع کامل (Exhaustion time) و ظرفیت جذب رزین با استفاده از ترسیم نمودار  $C/C_0$  در مقابل  $t$  به دست می‌آید. سه مدل توماس (Thomas)، پاسخ داس (Dose-Response) و یون-نلسون (Yoon-Nelson) برای بررسی نمودار رخنه مورد استفاده قرار گرفتند [۲۴]. برای محاسبه بیشترین ظرفیت دینامیکی رزین  $Q_0$  (Maximum dynamic adsorption capacity) و همچنین ثابت سرعت جذب توماس یا  $K_{Th}$  (Thomas adsorption rate constant) که برحسب  $l/(mg \cdot min)$  است از مدل توماس استفاده شد. این مدل بر اساس تئوری انتقال جرم فرض می‌کند که مدل لانگمویر و معادله سرعت شبه درجه دوم به خوبی داده‌های آزمایشگاهی را تأیید می‌کنند. معادله توماس در معادله (۱۲) نمایش داده شده‌است که در آن  $V_{ef}$  حجم سیال برحسب لیتر است و مابقی پارامترها از قبل تعریف شده‌اند [۲۴].

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{k_{Th}}{U}(Q_0 m - C_0 V_{ef})}} \quad (12)$$

استفاده از مدل یون-نلسون که در معادله (۱۳) نمایش داده شده‌است برای تفسیر نمودار رخنه بسیار رایج است و دلیل آن نیز عدم نیاز به داده‌های اضافی است. تنها داده مورد نیاز این مدل غلظت است. در این معادله  $k_{YN}$  ثابت یون-نلسون برحسب  $\text{min}^{-1}$  و  $\tau$  نیمی از زمان رسیدن به اشباع کامل برحسب دقیقه است [۲۴].

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (13)$$

مدل پاسخ داس یک مدل تجربی است که استفاده از آن به منظور بررسی رفتار جذب در ستون رایج است؛ چراکه خطای سایر مدل‌ها مانند مدل توماس را به کمترین حد می‌رساند. این مدل در معادله (۱۴) قابل مشاهده است که در آن  $a$  و  $b$  ثوابت مدل هستند. در این جا  $b$  همان  $V_{(0.5\%)}$  برحسب لیتر است که بیانگر غلظت زمانی است که نیمی از پاسخ اتفاق می‌افتد و با استفاده از آن مطابق معادله (۱۵) می‌توان  $Q_0$  را محاسبه کرد [۲۴].



شکل (۱): ایزوترم جذب یدید بر روی رزین آمبرلایت IR۴۰۰ Cl. وزن رزین مورد استفاده ۱۰۰ میلی گرم، حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، مدت زمان جذب ۲۴ ساعت و pH برابر ۶ بوده است.

Fig. 1: Iodide Adsorption isotherm of Amberlite IR 400 Cl resin. The weight of dry resin, the volume of solution, the time of reaction and pH of solution were 100mg, 100ml, and 24h and 6 respectively.

کلر آزاد می شود. از خود نشان می دهد. با توجه به این که رزین مورد استفاده یک رزین آنیونی بازی قوی است طبیعی است که در گستره زیادی از pH پروتونه شود و جذب خوبی را از خود نشان دهد. کاهش ظرفیت جذب رزین در pH برابر یک، به دلیل مصرف زیاد HCl جهت کاهش pH است چرا که حضور یون کلر مانند آلاینده هم زمان عمل کرده و ظرفیت رزین را کاهش می دهد [۲۵]. مشاهدات آزمایشگاهی نشان می دهد جهت کاهش pH به مقادیر ۳، ۲ و ۱ به ترتیب غلظت یون کلر به ۳، ۱۸ و ۲۰۰ mmol/l می رسد. غلظت یون کلر در pH

نمودار ظرفیت تعادلی جذب رزین در pH های مختلف در شکل (۲) به نمایش درآمده است. در این بخش تنها محدوده pH اسیدی مورد بررسی قرار گرفته است؛ زیرا محدوده pH قلیایی از طریق افزایش احتمال تبدیل یون یدید به یدات اثر مثبتی بر جذب نخواهد داشت [۱۷]. با توجه به این نمودار می توان دریافت که رزین در گستره pH ۲ تا ۷ جذب مشابهی را

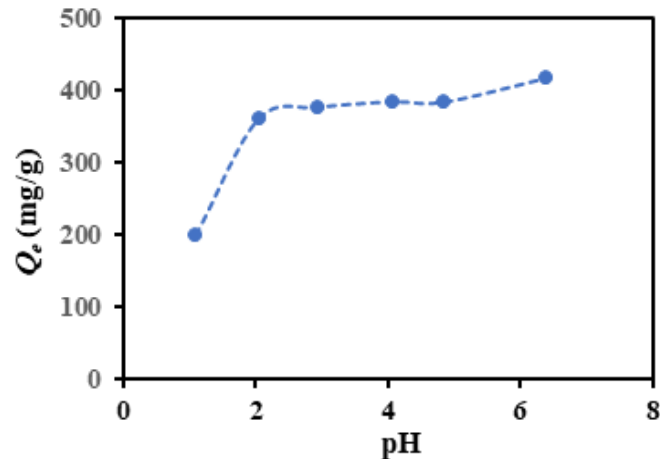
جدول (۲): پارامترهای استخراج شده از نمودار ایزوترم جذب با چهار مدل لانگمویر، فروندلیش، تمکین و D-R.

Table 2: Obtained key parameters from common tow-parameter isotherm models for the adsorption of iodide by Amberlite IR 400 Cl resin.

Model	Parameters	Iodide solution
Langmuir	$Q_{max}$ (mg/g)	466.3
	$b$ (l/mg)	0.0423
	$R_L$	0.0117
	$R^2$	0.9184
Freundlich	$k_f$	154.1
	$n$	6.25
	$R^2$	0.9679
Temkin	$A_T$ (l/mg)	2.8775
	$B$	58.5
	$b_T$ (kJ/mol)	42.3
	$R^2$	0.9815
D-R	$Q_{max}$ (mg/g)	457.3
	$B_D$ (mol <sup>2</sup> .J <sup>2</sup> )	0.0062
	$E_D$ (KJ/mol)	8.94
	$R^2$	0.8907

\*Iodide solution oxidized under optimum conditions





شکل (۲): ظرفیت جذب رزین آمبرلیت IR400 Cl برای محلول یدید ۱۰۰۰ mg/l در گستره pH بین ۲-۷. وزن رزین مورد استفاده ۱۰۰ میلی‌گرم، حجم محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر، مدت زمان جذب ۲۴ ساعت بوده است.

Fig. 2: Adsorption capacity of Amberlite IR400 Cl for iodide adsorption from 1000 mg/l iodide solution in various pH (7-2). The weight of dry resin, the volume of solution, the time of reaction were 100mg, 100ml, and 24h, respectively.

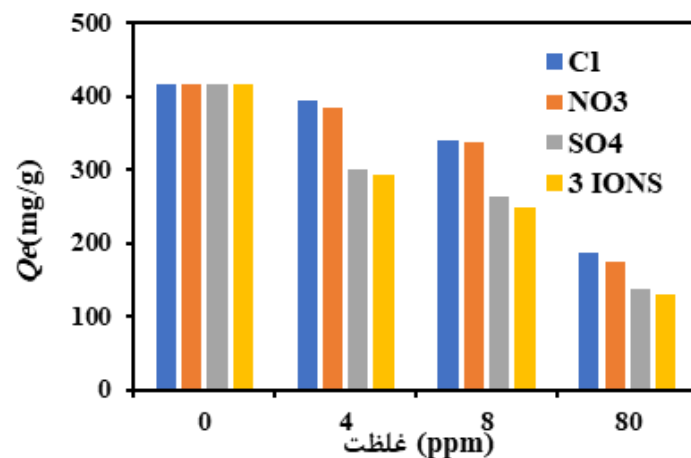
۸۰ mmol/l آلاینده‌ها، چیزی بیش از ده برابر غلظت مولی یدید آلاینده در محلول وجود دارد و بدیهی است که اثر رقابتی زیادی را بر سیستم اعمال کند که در نتیجه ظرفیت رزین برای حذف یدید کاهش چشم‌گیری دارد.

رزین آمونیومی بازی قوی دارای گروه‌های آمونیوم است که خود اسید لوئیس ضعیف محسوب می‌شود. یون یدید نیز یک باز لوئیس ضعیف است بنابراین جاذبه اسید-باز لوئیس (Lewis acid-base) (LAB interaction) به خوبی بین آن‌ها شکل می‌گیرد و ظرفیت جذب یدید را افزایش می‌دهد. هر سه یون سولفات، نیترات و کلر باز لوئیس سخت محسوب می‌شوند؛ بنابراین، گزینش پذیری آن‌ها نسبت به یدید کمتر است. از بین این سه یون درجه سختی یون سولفات به دلیل بزرگی مولکول آن از بقیه کمتر است که جاذبه اسید-باز لوئیس را افزایش می‌دهد [۲۶].

برابر یک حدود بیست و پنج برابر غلظت یون یدید در محلول است که اثر رقابتی بسیار زیادی بر سیستم اعمال می‌کند.

شکل (۳) عملکرد رزین را در حضور سه آلاینده هم‌زمان کلر، سولفات و نیترات نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، گزینش‌پذیری رزین برای چهار یون بررسی شده به صورت زیر است. یدید < سولفات < نیترات < کلر

نتایج به دست آمده با گزینش‌پذیری رزین آنیونی بازی قوی مطابقت دارد [۲۵]. هنگامی که غلظت همه یون‌ها برحسب مول با غلظت یدید تقریباً برابر است یعنی غلظت ۸ mmol/l حضور کلر جذب یدید را ۱۸/۵٪ کاهش می‌دهد این کاهش برای نیترات و سولفات به ۱۹ و ۳۷٪ می‌رسد و هنگامی که سه آلاینده با هم حضور دارند این کاهش به ۴۱٪ می‌رسد. در غلظت



شکل (۳): ظرفیت جذب رزین برای محلول یدید ۱۰۰۰ mg/l در حضور سه آلاینده کلر، نیترات و سولفات در سه غلظت متفاوت ۴، ۸ و ۸۰ mmol/l. وزن رزین مورد استفاده ۱۰۰ میلی‌گرم، حجم محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر و مدت زمان جذب ۲۴ ساعت بوده است.

Fig. 3: The capacity of resin for iodide adsorption from 1000mg/l iodide solution in presence of three co-existing anions including chlorine, nitrate, and sulfate in three different concentrations of 8, 4, and 80 mmol/l. The weight of dry resin, the volume of solution, the time of reaction were 100mg, 100 ml, and 24h, respectively.

## بررسی سینتیک جذب

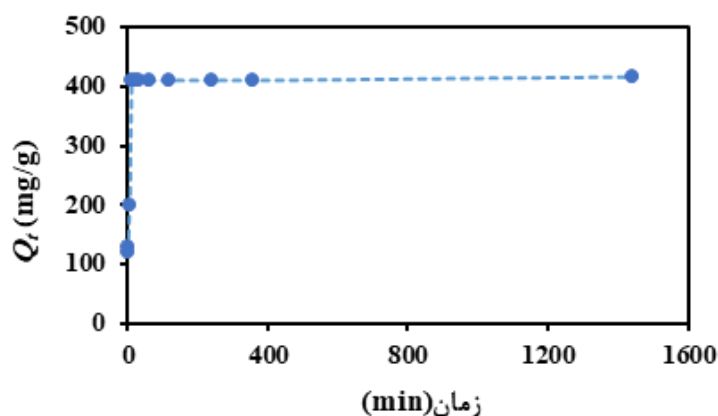
## آنالیز داده‌های فاز پیوسته و نمودار رخنه

نمودار رخنه ستون جذب برای جذب آنیون یدید از محلول یدید در شکل (۵) قسمت (الف) آورده شده است. دبی عبوری سیال از

بستر یکی از فاکتورهای تأثیرگذار بر ظرفیت جذب رزین است. مشاهدات آزمایشگاهی نشان داد که با کاهش دبی عبوری از ۲/۵ ml/min ظرفیت رزین افزایش چندانی ندارد.

حداکثر ظرفیت رزین برای جذب در ستون به صورت آزمایشگاهی با استفاده از معادله (۱۱) محاسبه شده است و در جدول (۴) آورده شده است. همچنین در جدول (۴) پارامترهای مستخرج از سه مدل توماس، یون-نلسون و پاسخ داس آورده شده است. از داده‌های این جدول می‌توان دریافت که هر سه مدل تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارند و مقدار حداکثر ظرفیت داینامیک محاسبه شده از مدل توماس و پاسخ داس به مقدار محاسبه شده از داده‌های آزمایشگاهی نزدیک است. از میان سه مدل بررسی شده مدل

شکل (۴) نمودار ظرفیت جذب رزین را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، سرعت جذب رزین بسیار بالاست و جذب پس از گذشت ۱۰ دقیقه کامل می‌شود. برای بررسی بهتر مکانیزم جذب معادله سرعت شبه درجه اول و دوم روی داده‌ها اعمال شده است که پارامترهای مستخرج از آن در جدول (۳) آورده شده است. لازم به ذکر است که معادله سرعت شبه درجه اول روی داده‌های ده دقیقه ابتدایی اعمال شده است در غیر این صورت عدد  $R^2$  خیلی کوچک می‌شد. با توجه به مقدار  $R^2$  به دست آمده، معادله سرعت شبه درجه دوم تطابق بهتری با داده‌ها دارد. طبق فرضیات معادله سرعت شبه درجه دوم، مرحله کنترل سرعت جذب شیمیایی شامل مرحله تعویض یونی است که با نتایج ایزوترم جذب نیز همخوانی دارد [۲۷]. همچنین مقدار  $Q_e$  به دست آمده از معادله سرعت شبه درجه دوم همخوانی بیشتری با مقدار به دست آمده از معادله ایزوترم جذب لانگمویر دارد.



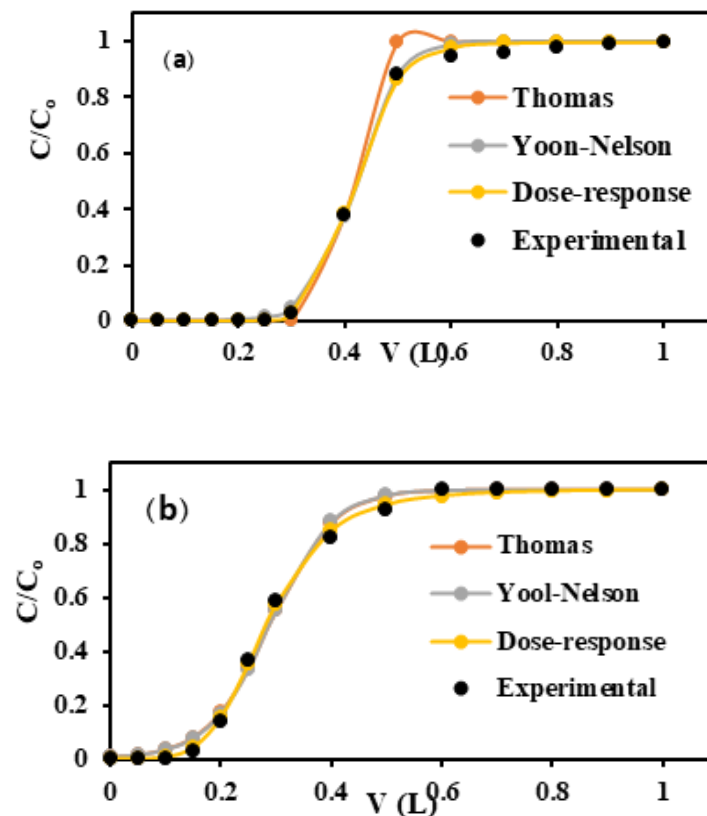
شکل (۴): ظرفیت جذب رزین در زمان‌های مختلف برای محلول یدید  $1000 \text{ mg/l}$ ، وزن رزین  $500 \text{ میلی گرم}$  و حجم محلول  $500 \text{ میلی لیتر}$  بوده است.

Fig. 4: Iodide adsorption capacity of resin in different times. Initial concentration of iodide, the weight of dry resin, and volume of solution were  $1000 \text{ mg/l}$ ,  $500 \text{ mg}$ , and  $500 \text{ ml}$ , respectively.

جدول (۳): پارامترهای حاصل از معادلات سرعت شبه درجه اول و دوم.

Table 3: Extracted parameters from pseudo-first-order kinetics and pseudo-second-order kinetics.

Model	Parameter	Value
The pseudo First order kinetics	$Q_e$ (mg/g)	692.2
	$k_1$ (1/min)	0.9495
	$R^2$	0.879
The pseudo second order kinetics	$Q_e$ (mg/g)	416.7
	$k_2$ (g/mg.min)	$8.5 \times 10^{-4}$
	$R^2$	0.9999



شکل (۵): نمودار رخنه ستون جذب با یک گرم جاذب، محلول یدید (۱۰۰۰ mg/l با دبی ۲/۵ ml/min) بدون حضور آلاینده، (b) در حضور غلظت برابر مولی از آلاینده‌های سولفات، نیترات و کلر. Fig. 5: The breakthrough curve of iodide adsorption (weight of dry resin 1 g, the iodide concentration of solution 1000 mg/l, and flow rate of solution 2.5 ml/min). a) Without co-existing ions, b) In presence of co-existing anions including chlorine, nitrate, and sulfate in the same molar concentration of iodide.

برای ظرفیت استاتیک یا همان حداکثر ظرفیت در فاز ناپیوسته به ۴۱٪ می‌رسید که این بیانگر عملکرد بهتر فاز پیوسته در مقایسه با فاز ناپیوسته است. در یک رآکتور ناپیوسته غلظت یدید که آلاینده اصلی است در حضور رزین به دلیل گزینش‌پذیری بالاتر یدید به یک‌باره افت کرده و این افت غلظت به سایر آلاینده‌ها اجازه می‌دهد تا به دلیل دارا بودن غلظت بالاتر با آلاینده اصلی وارد رقابت شده و به رزین جذب شوند. این در حالی است که در یک رآکتور پیوسته (Plug) که در این جا همان ستون است افت غلظت آلاینده اصلی تدریجی است و سایر آلاینده‌ها زمان کمتری برای ورود به رقابت با آلاینده اصلی دارند [۲۸]. پس از اشباع رزین، می‌توان با استفاده از محلول سود ۵٪ و سپس سدیم کلراید ۵-۱۰٪ رزین را احیا کرد و پس از شست و شو با آب مقطر دوباره از آن استفاده نمود.

#### تعیین خصوصیات رزین

تصویر SEM و آنالیز EDS رزین قبل و بعد از جذب یدید در شکل (۶) قسمت‌های الف و ب آورده شده است. حضور ید در آنالیز EDS پس از جذب مشخص است و

پاسخ داس بیشترین مقدار  $R^2$  را داشته و  $Q_0$  به دست آمده از آن نیز به مقدار آزمایشگاهی نزدیک‌تر است. همان‌طور که در شکل پیداست شیب نمودار بسیار تند است که این از نقطه نظر طراحی ستون جذب مطلوب است چراکه به حالت ایده‌آل نزدیک‌تر است. حالت ایده‌آل نمودار بری ستون جذب حالتی است که بین نقطه شکست و اشباع کامل فاصله‌ای وجود نداشته باشد و شیب نمودار بی‌نهایت باشد؛ چراکه در این حالت طول نواحی انتقال جرم در ستون به سمت صفر میل می‌کند و تمام ظرفیت ستون برای جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. این نوع از ستون‌ها را می‌توان به صورت تکی مورد استفاده قرار داد و نیازی به سری کردن جهت افزایش ظرفیت ندارند [۲۸].

داده‌های نمودار رخنه برای ستون جذب با شرایط قبلی و حضور ۸ mmol/l از آنیون‌های سولفات، نیترات و کلر در شکل (۵) قسمت (ب) آورده شده است و پارامترهای مستخرج از سه مدل اعمال شده در جدول (۴) قابل مشاهده است. مانند نمودار قبلی سه مدل اعمال شده تطابق خوبی را با داده‌ها نشان می‌دهند. کاهش ظرفیت دینامیکی رزین در حضور این آلاینده‌ها ۳۰ درصد است، این در حالی است که این کاهش

جدول (۴): داده‌های مستخرج از اعمال سه مدل توماس، یون-نلسون و پاسخ داس بر روی داده‌های آزمایشگاهی ستون جذب با مقدار جاذب یک گرم و محلول عبوری یدید ۱۰۰۰ mg/l با دبی ۲/۵ ml/min.

Table 4: Key parameters for three common dynamic models of breakthrough curve for the adsorption of iodine solution (mass of dry resin, flow rate and initial concentration were 1 g, 2.5 mL/min, 1000 ppm, respectively).

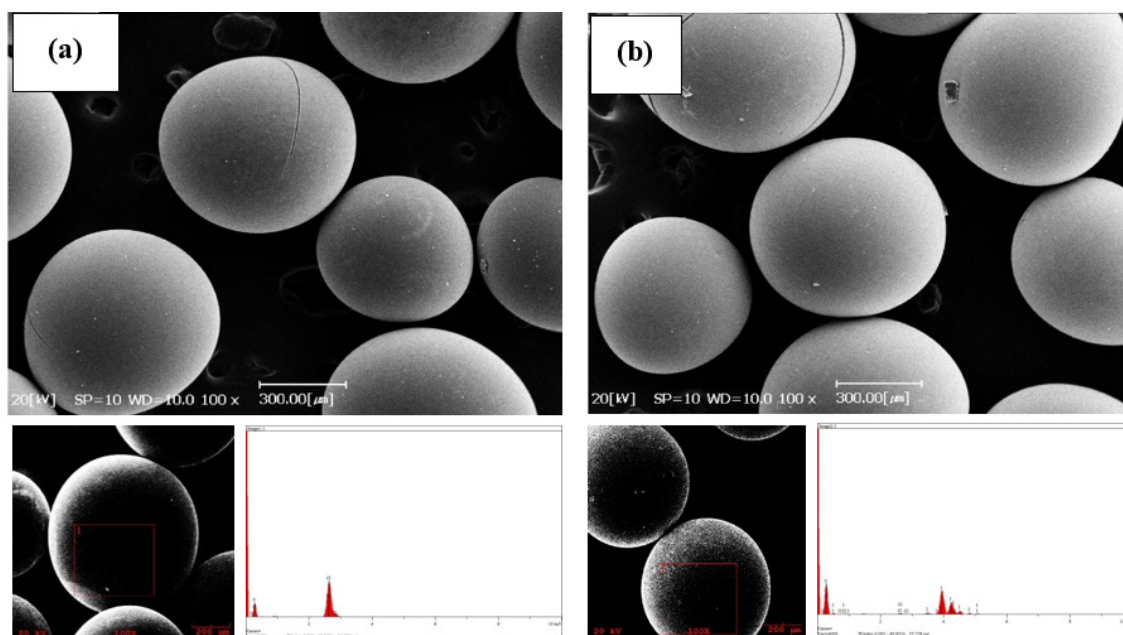
Model	Parameter	Iodide solution	Iodide and co-existing ions solution
Thomas	$k_{Th}$ (l/min.mg)	0.0000894	0.000045
	$Q_0$ (mg/g)	401.4	288.5
	$R^2$	0.9926	0.9940
Yoon-Nelson	$k_{YN}$ (1/min)	0.0626	0.0448
	$\tau$ (min)	168.2	115.4
	$R^2$	0.9984	0.9948
Dose-response	a	10.4	4.9
	b	0.4185	0.2824
	$Q_0$ (mg/g)	418.5	282.24
	$R^2$	0.9989	0.9990
	$Q_0$ exp. (mg/g)	432.2	304.6

می‌شود [۲۹].

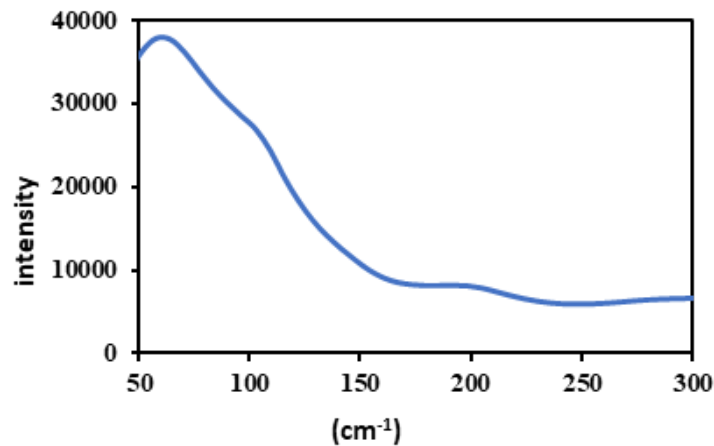
مقایسه ظرفیت رزین آمبرلیت Cl IR۴۰۰ با سایر جاذب‌ها

به منظور مقایسه ظرفیت جذب رزین آمبرلیت Cl IR۴۰۰ با سایر جاذب‌ها و رزین‌ها، کارهای انجام شده در سال‌های اخیر در جدول (۵) خلاصه شده‌اند. همان‌طور که از مقایسه داده‌ها مشخص است رزین‌ها از ظرفیت جذب بالاتری نسبت به سایر جاذب‌ها مانند

مطابق با کار یو (Yu) و همکاران است [۱۷]. همچنین طیف آنالیز رامان (Raman) رزین پس از جذب در شکل (۷) به نمایش در آمده است. لازم به ذکر است که یون یدید پیک قابل توجهی در آنالیز رامان از خود نشان نمی‌دهد. دو پیک ضعیف دیده شده در طول موج ۱۰۳ و ۲۰۴ نانومتر را می‌توان به جذب مولکول ید روی رزین نسبت داد چراکه یون ید در محیط آبی به مقدار ناچیز اکسید شده و به مولکول ید تبدیل



شکل (۶): تصویر SEM و آنالیز EDX مربوط به رزین a) قبل از جذب یدید و b) بعد از جذب یدید.  
Fig. 6: SEM images and EDX analysis of resin. a) pre- and b) poste-iodide adsorption.



شکل (۷): طیف رامان رزین آمبرلایت IR ۴۰۰ پس از جذب یدید.  
Fig. 7: Raman spectra of iodide saturated amberlite IR 400 Cl resin.

جدول (۵): ظرفیت جاذب‌های مختلف برای جذب آنیون یدید.  
Table 5: Iodide capacity of different adsorbent.

adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
Cu/CuO <sub>2</sub> hybrids	22.86	[32]
CuO <sub>2</sub> / Cu-C	41.2	[32]
Mg-Al LDO/SiO <sub>2</sub>	69.87	[32]
MIL-101(Cr)-SO <sub>3</sub> Ag	244.2	[32]
Ag <sub>2</sub> O-SNF	295.91	[32]
LDH	52.36	[32]
MR-δ-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	182.88	[32]
Nanosheets-built flowerlike micro/nanostructured Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	285	[9]
im-SCMNPs	14.84	[33]
Ag <sub>2</sub> O grafted titanate nanolamina	431.8	[34]
H.M.W resin	638.8	[32]
SiPyR-N4 resin	149	[32]
Lewatit A365 (weak base anion exchange resin)	589	[19]
Purolite MTS9850 (weak base anion exchange resin)	761	[19]
Ag-D201(strong anion exchange resin)	312.5	[30]
Cu loaded bispicolylamine chelating resin	305	[31]

### نتیجه‌گیری

رزین آمبرلایت IR ۴۰۰ Cl حداکثر ظرفیت جذبی برابر ۴۶۶/۳ mg/g برای جذب یدید از خود نشان داد که در گستره pH بین ۲-۷ تقریباً ثابت بود. از میان چهار مدل لانگمویر، فروندلیش، تمکین و D-R، مدل تمکین

کربن اکتیو یا MOF ها برخوردارند. رزین آمبرلایت IR ۴۰۰ Cl با حداکثر ظرفیت ۴۶۶/۳ mg/g از ظرفیت بالایی برخوردار است و حتی نسبت به دو رزین بهبود یافته با نانوذرات نقره [۳۰] و مس [۳۱] که در بهبود عملکرد جاذب‌ها برای ید رایج هستند از عملکرد بهتری برخوردار است.

جذب در ستون با محلول  $1000 \text{ mg/l}$  از یدید و دبی  $\text{ml/min}$  در  $2/5$  در حضور و عدم حضور آلاینده‌های هم‌زمان انجام شد که غلظت آلاینده‌های سولفات، نیترات و کلر به میزان برابر مولی با یدید بود. نمودار رخنه برای جذب یدید در عدم حضور آلاینده‌ها شیب تندی را برای اشباع کامل نشان داد که این از نقطه نظر طراحی برج‌های صنعتی مطلوب است. حداکثر ظرفیت دینامیکی رزین در این مرحله  $434/2 \text{ mg/g}$  بود و سه مدل توماس، یون-تلسون و پاسخ داس تطابق خوبی را با داده‌ها نشان دادند.

حضور آلاینده‌ها در این سیستم  $30$  درصد ظرفیت جذب را برای یدید کاهش داد که در مقایسه با همین غلظت آلاینده در فاز ناپیوسته، کاهش کمتری را نشان می‌داد. مقایسه حداکثر ظرفیت رزین با سایر جاذب‌ها بررسی شده در مراجع نشان داد که رزین ظرفیت خوبی برای جذب یدید از خود نشان داده‌است.

تطابق بهتری با داده‌های ایزوترم جذب داشت که نشان می‌دهد جذب یکنواخت نبوده و انرژی جذب با افزایش میزان جذب‌شونده به صورت خطی کاهش می‌یابد و همچنین با توجه به پارامتر  $E_D$  از مدل D-R مشخص شد که مکانیزم جذب از نوع تعویض یونی است. بررسی سینتیک جذب نشان داد که معادله سرعت شبه درجه دوم با داده‌ها تطابق کامل دارد و تعویض یونی مرحله کنترل کننده سرعت واکنش است. به منظور بررسی اثر حضور سه آنیون سولفات، نیترات و کلر بر جذب یدید حضور غلظت نصف تا ده برابر مولی از این آلاینده در محلول یدید مورد بررسی قرار گرفت که نشان داد گزینش‌پذیری رزین برای یدید از همه بیشتر است و اثر حضور یون‌ها بر جذب یدید از زیاد کم به ترتیب سولفات، نیترات و کلر است که با توجه به گزینش‌پذیری رزین آنیون باز قوی برای این یون‌ها قابل توجه است. به منظور بررسی جذب یدید در فاز پیوسته و یا ستون جذب، آزمایش

## مراجع

- [1] Kaiho T., Physical Properties of iodine John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 9-130, 2015.
- [2] Hou X., Hansen V., Aldahan A., Possnert G., Christian Lind O. and Lujanienė G., A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples, 181-196, 632, Anal. Chem. Act. 2009.
- [3] Chang H-M., Chen Sh-Sh., Chen Y-T., Chang W-Sh, Li Ch-W, Nguyen N. C., Ray S. S., Cao D. Th. N., Recovery of iodide as triiodide from thin-film transistor liquid crystal display wastewater by forward osmosis, 123637,403, J. Hazard. Mater. 2021.
- [4] Chang, Hau-Ming., Chen S., Chen Y., Chang W., Li C., Cong Nguyen N., Ray S.S., Cao D. T. N. Recovery of Iodide as Triiodide from Thin-film Transistor Liquid Crystal Display Wastewater by Forward Osmosis. 123637, 403, J. Hazard.s Mat. 2021.
- [5] Valizadeh B., Nguyen T. N., Smit B., and Stylianou K C., Porous Metal-Organic Framework @ Polymer Beads for Iodine Capture and Recovery Using a Gas-Sparged Column, 1-6, 1801596, Adv. Func. mater. 2018.
- [6] Chen Y., Zhang F. and Xue Zh., Iodine capture by ionic liquids and recovery by compressed CO<sub>2</sub>, 202-208, 223, J. Mol. Liq. 2016.
- [7] Baimenov A. Zh., Berillo D. A., and Inglezakis V. J., Cryogel-based Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O Nanocomposites for Iodide Removal from Water. 112134, 299, J. Mol. Liq. 2020.
- [8] Li L., Yu S., Zheng R., Li P., Li Q., and Liu J., Removal of Iodide Anion in Water by Silver Nanoparticles Supported Polystyrene Anion Exchanger. 45-54, 128, J. Environ. Sci. 2023.
- [9] Liu Sh., Kang Sh. g, Wang H., Wang G., Zhao H. and Cai W., Nanosheets-built flowerlike micro/nanostructured Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.33 and its highly efficient iodine removal performances, 219-230, 289, Chem. Eng. J. 2016.
- [10] Levitskaia T. G., Campbell E. L., Hall G. B., Chatterjee S., Boglajenko D., Reilly D. D. and Carlson M. A., Characterization of spent Puro-lite A530E resin with implications for longterm radioactive contaminant removal, 104155, 8, J. Environ. Chem. Eng. 2020.
- [11] Becker M., Heineke T. S. and Schneider M. A C., Iodine recovery system., US 2010/0119438 A1. 2010.
- [12] Liguori F., Moreno-Marrodan C. and Barbaro P., Metal nanoparticles immobilized on ion-exchange resins: A versatile and effective catalyst platform for sustainable chemistry, 1157-1169, 36, Chin. J. Cat. 2015.
- [13] Holl W. H., Anion Exchangers: Ion Exchange, 4477-4484, 3, Water Treat. 2000.
- [14] Colombo G.V., Process for Removing Iodide/Iodine from Aqueous Solutions, United State Patent 5,624,567. 1997.
- [15] Shigenobu Sh., Hujihira H., and Kanbe S., Method for Recovering Iodine, United State Patent 7,736,617 B2. 2010.
- [16] Herkelmann R., Rodolph W., and Seffer D., Method of Recovering Iodine United State Patent 5,536,611.1994.
- [17] Yu X., Cui W., Zhang F., Guo Y. and Deng T., Removal of iodine from the salt water used for caustic soda production by ion-exchange resin adsorption., 76-83, 458, Desalination. 2019.
- [18] Hamed M.M., Holiel M. and El-Aryan Y.F., Removal of selenium and iodine radionuclides from waste solutions using synthetic inorganic ion exchange, 722-731, 242, J. Mol. Liq. 2017.
- [19] Barton D. N.T., Robshaw T. J., Okusanya O., Kim D., Pepper S. E., Sharrad C. A., Lee T. S. and Ogden M. D., Remediation of radioiodine using polyamine anion exchange resins, 210-221, 78, J. Indus. Eng. Chem. 2019.
- [20] Belhachemi M. and Addoun F., Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons 111-117, 1, Appl. Water. Sci. 2011.
- [21] Vijayaraghavan K., Padmesh T.V.N., Palanivelu K. and Velan M., Biosorption of nickel (II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, 304-308, 133, J. Hazard. Mater. 2006.
- [22] Al-Ghouti M. A. and Da'ana D. A., Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, 122383, 393, J. Hazard. Mater. 2020.
- [23] Dardouri S. and Sghaier J., A comparative study of adsorption and regeneration with different agricultural wastes as adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solu-

- tion, 1282-1287, 25, J. Mol. Liq. 2016.
- [24] Zhang Y., Jin F., Shen Zh., Wang F., Lynch R., Al-Tabbaa A., Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) onto ZSM-5 zeolite: Fixed-bed column tests, breakthrough curve modelling and regeneration, 422-431, 220, chemosphere. 2019.
- [25] Samatya S., Kabay N., ksel U. Y., Arda M. and Ksel M. Y., Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, 1206-1214, 66, React. Func. Poly. 2006.
- [26] Pan B., Xu J., Wu B., Li Zh. and Liu X., Enhanced removal of fluoride by polystyrene anion exchanger supported hydrous zirconium oxide nanoparticles, 9347-9354, 47, Environ. Sci. Technol. 2013.
- [27] Hamed M. M., Rizk S. E. and Nayl A. A., Adsorption Kinetics and Modeling of Gadolinium and Cobalt Ions Sorption by an Ion-Exchange Resin, 716-724, 24, 6, Part. Sci. Technol. 2015.
- [28] Thomas W., Crittenden B. J., Adsorption Technology and Design. Butterworth-Heinemann. 135-183. 1988.
- [29] Yuzyuk Y. I., Almeida A., Pinto F., Chaves M. R., Moreira J. A. and Klopperpieper A., Raman spectra and phase transition in betaine potassium iodide dihydrate, 1497-1506, 12, J. Phys. Cond. Matter. 2000.
- [30] Li J., Wang M., Liu G., Zhang L., He Y., Xing X., Qian Z., Zheng J. and Xu C., Enhanced Iodide Removal from Water by Nano-Silver Modified Anion Exchanger. 17401-17408, 57, 51, Indus. Eng. Chem. Res. 2018.
- [31] Robshaw Th. J., Griffiths S. M., Canner A., Bezzina J. P., Waller A. G.L., Hammond D. B., van Meurs S., Ogden M. D., Insights into the interaction of iodide and iodine with Cu (II)-loaded bispico-lylamine chelating resin and applications for nuclear waste treatment, 124647, 390, Chem. Eng. J. 2020.
- [32] Ye Zh., Chen L., Liu C., Ning Sh., Wang X. and Wei Y., The rapid removal of iodide from aqueous solutions using a silica-based ion exchange resin, 52-57, 135, React. Func. Poly. 2019.
- [33] Madrakian T., Afkhami A., Zolfigol M. A., Ahmadi M. and Koukabi N., Application of Modified Silica Coated Magnetite Nanoparticles for Removal of Iodine from Water Samples, 57-63, 4, 1, Nano-Micro Letter. 2012.
- [34] Bo A., Sarina S., Zheng Zh., Yang D., Liu H. and Zhu H., Removal of radioactive iodine from water using Ag<sub>2</sub>O grafted titanate nanolamina as efficient adsorbent, 199-205, 246-247, J. Hazard. Mater. 2013.