

# جذب یون‌های مس، روی و نیکل توسط بنتونیت کلسیمی

مجید طهمورسی\*<sup>+</sup>

کرمان، مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، پژوهشگاه مواد

امیر صرافعی

کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی، بخش مهندسی شیمی

عبدالرضا ایرج منصوری، بتول لشکری

کرمان، مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، پژوهشگاه مواد

**چکیده:** رس‌ها و کانی‌های رسی به ویژه مونت‌موریلونیت و بنتونیت در کنترل آلاینده‌ها کاربرد گسترده‌ای دارند. فلزهای سنگین از آلاینده‌های مهم هستند. در این پژوهش جذب یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل توسط نمونه‌های بنتونیت مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نمونه ۱ از معدن خیرآباد، نمونه ۲ از معدن تنگ قوچان و نمونه ۳ از معدنی در حوالی مسجد راوری تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند و مشخص شد که این نمونه‌ها از نوع کلسیمی می‌باشند. ابتدا آزمایش‌های جذب بر روی نمونه خیرآباد انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که فرایند جذب بسیار تند بوده و همچنین کاهش pH باعث کاهش جذب یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل می‌شود. زمان مناسب برای تمامی آزمایش‌ها مدت ۵ دقیقه به دست آمد. سرانجام شرایط مناسب جذب توسط این نمونه به دست آمد و در این شرایط دو نمونه دیگر مورد آزمایش قرار گرفتند. نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که نمونه ۲ بیشترین و نمونه ۳ کمترین درصد جذب را در بین این نمونه‌ها دارند و افزایش CEC نمونه‌ها باعث افزایش جذب یون‌های مس، روی و نیکل می‌شود و جذب نیکل توسط این نمونه‌ها از جذب مس و روی کمتر است و در مجموع این نمونه‌ها می‌توانند جاذب عالی و ارزان برای یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل باشند.

**واژه‌های کلیدی:** بنتونیت، مونت‌موریلونیت، جذب سطحی، تعویض کاتیونی، مس، روی، نیکل.

**KEY WORDS:** Bentonite, Montmorillonite, Adsorption, Cation exchange, Copper, Zinc, Nickel.

## مقدمه

شایان گفتن است که در یونان و ترکیه قدیم برای مقابله با اثرهای مارگزیدگی و سموم و برای درمان زخم‌های چرکین از رس‌ها به عنوان دارو استفاده می‌کرده‌اند. همچنین در مصر باستان از رس‌های محلی که آنها را سپس (در سال‌های پایانی قرن ۱۹ میلادی) بنتونیت نامیدند

بنتونیت یک ماده معدنی است که در صنایع گوناگون از جمله نفت، گاز، پتروشیمی، غذایی، دارویی، همچنین عمران و کشاورزی کاربردهای فراوانی دارد [۱]. در زمینه محیط زیست با توجه به توانایی جذب بنتونیت، از آن در تصفیه پساب‌ها استفاده می‌شود.

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: tahmoresi@icst.ac.ir

علمی - پژوهشی

در شبکه بلوری مونتموریلونیت ایجاد می‌شود که برای خنثی نمودن آن کاتیون‌هایی مانند سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم به همراه ملکول‌های آب در فضای بین لایه‌ها جذب می‌شوند [۲،۵]. ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) نشان‌دهنده بار منفی ایجاد شده در رس است و می‌توان آن را تعیین کرد [۶،۷]. به طور معمول در بنتونیت استخراج شده افزون بر مونتموریلونیت به عنوان کانی اصلی، کانی‌های رسی دیگری مانند کائولینیت، ایلیت و دیگر کانی‌های گروه اسمکتیت و کانی‌های غیر رسی مثل کوارتز، کلسیت، فلدسپار، کریستوبالیت و ژپس می‌توانند وجود داشته باشند [۸]. از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) می‌توان در تشخیص مونتموریلونیت و کانی‌های همراه آن استفاده کرد. بنتونیت به دو نوع سدیمی و کلسیمی تقسیم بندی می‌شود که نوع اول آب زیادی جذب کرده و متورم می‌شود ولی نوع دوم جذب آب کمتری دارد تعیین اندیس تورم نوع بنتونیت را مشخص می‌کند [۸]. بنتونیت استخراج شده از معادن گوناگون ویژگی‌های متفاوت فیزیکی و شیمیایی دارند و در نتیجه کاربردهای آنها متفاوت است. میزان مونتموریلونیت و کانی‌های همراه آن و همچنین نوع بنتونیت بر روی این ویژگی‌ها تأثیر زیادی دارد [۸]. در زمینه جذب سطحی مواد گوناگون بر روی جاذب‌های متنوع پژوهش‌های بسیاری صورت گرفته و در رابطه با استفاده از بنتونیت برای حذف ترکیب‌های سمی فلزهای سنگین نیز کارهایی در دنیا انجام شده است [۹-۱۱].

در این پژوهش به‌کارگیری بنتونیت طبیعی کلسیمی به عنوان جاذب ارزان قیمت در فرایند جذب ترکیب‌های سمی فلزهای سنگین مس، روی و نیکل مورد نظر است. از آنجا که در صنعت از روش جذب سطحی ترکیب‌های سمی فلزها از پساب کارخانه‌ها روی ذره‌های جامد جاذب به فراوانی استفاده می‌شود پس نتیجه‌های به دست آمده از این کار می‌تواند به حذف و یا کاهش ترکیب‌های سمی فلزهای سنگین مس، روی و نیکل از پساب کارخانه‌هایی که با ترکیب‌های سمی این فلزها سر و کار دارند کمک کند و به دلیل ارزانی بنتونیت نسبت به جاذب‌های دیگر با صرفه‌تر است. شایان گفتن است که در این پژوهش ابتدا از بنتونیت کلسیمی معدن خیرآباد که نسبت به دیگر معادن بنتونیت استان کرمان بهتر ارزیابی شده است [۱۲] به عنوان جاذب یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل استفاده شد و سپس جذب دو نمونه بنتونیت دیگر نیز با نمونه خیرآباد مقایسه شد.

برای تصفیه و حذف کدورت آب رودخانه نیل استفاده می‌کردند و به‌همین دلیل این افراد نسبت به مردم کشورهای دیگر از اختلال‌های دستگاه گوارش کمتر رنج می‌بردند. البته در سال‌های اخیر آزمایش‌ها نشان داده‌اند که افزایش خاک رس به آب باعث حذف بسیاری از ویروس‌ها، انگل‌ها و باکتری‌های موجود در آب می‌شود [۲].

از آنجا که آلودگی‌های محیطی بر سلامتی و بقای عمر انسان‌ها و اکوسیستم شکننده کره زمین اثرهای ناخواسته‌ای می‌گذارند در دهه‌های اخیر فناوری‌ها و روش‌های جدیدی برای کنترل این آلودگی‌ها پدید آمده و توسعه یافته‌اند. البته در ابتدا از رس‌ها کمتر استفاده شده است به عنوان مثال در سال ۱۹۶۲ میلادی از ۳۴ مورد ذکر شده در زمینه‌ی کاربرد رس‌ها فقط سه مورد آنها مربوط به کنترل آلودگی‌های محیطی بوده‌اند که این سه مورد دفع زباله‌های رادیواکتیو، جذب مخمرها و تصفیه آب می‌باشد [۲].

ترکیب‌های سمی فلزهای سنگین مانند مس، روی و نیکل در بسیاری از صنایع شیمیایی و متالورژی مورد استفاده قرار می‌گیرند و در جریان پساب این صنایع وجود دارند. این نوع ترکیب‌های سمی آثار ناخواسته‌ای روی محیط زیست و سلامتی انسان‌ها می‌گذارند، در نتیجه این ترکیب‌ها باید از پساب‌های صنعتی حذف شوند. یکی از روش‌های رایج در این زمینه استفاده از فرایند جذب سطحی ترکیب‌های سمی فلزهای سنگین روی ذره‌های جامد جاذب است و بنتونیت می‌تواند به‌عنوان جاذب ارزان قیمت در این فرایند مورد بررسی و استفاده قرار گیرد. کانی اصلی تشکیل‌دهنده بنتونیت، مونتموریلونیت است که خود یکی از کانی‌های گروه اسمکتیت می‌باشد [۳،۴]. مونتموریلونیت از نظر شبکه بلوری یک کانی رسی سه صفحه‌ای است که از لایه‌های فشرده و با نظم مشخص تشکیل شده و هر لایه شامل یک صفحه هشت وجهی با کاتیون اصلی آلومینیوم در میان دو صفحه چهار وجهی با کاتیون اصلی سیلیسیم می‌باشد و از نظر شیمیایی یک آلومینیم سیلیکات آبدار به شمار می‌رود [۴]. در طبیعت ممکن است برخی از کاتیون‌ها مانند منیزیم و آهن دو ظرفیتی و به ندرت کاتیون‌های فلزهای دیگر جانشین کاتیون آلومینیم در صفحه هشت وجهی مونتموریلونیت شوند ولی در صفحه چهار وجهی امکان جانشینی بسیار کم است. در اثر این جانشینی که به جانشینی ایزومورفی موسوم است مقداری بار منفی

## بخش تجربی

در این پژوهش ابتدا نمونه ۱ از معدن بنتونیت خیرآباد تهیه شد. این معدن نسبت به دیگر معادن بنتونیت استان کرمان بهتر ارزیابی شده است [۱۲] و حدود ۶۵٪ بنتونیت این معدن مونتوریلونیت می‌باشد [۱۳]. سپس نمونه ۲ از معدن تنگ قوچان در ۸۰ کیلومتری جنوب شرقی سیرجان و نمونه ۳ از معدنی در حوالی مسجد راوری در ۵۴ کیلومتری کرمان در جاده کرمان - راور برای مقایسه جذب آنها با نمونه ۱ تهیه شدند. این نمونه‌ها توسط سنگ شکن ساده‌ای تا اندازه ورودی آسیا خرد شده و توسط یک آسیای چکشی تا جایی که ۸۰ درصد آنها از الک ۲۰۰ مش (۷۴ میکرون) عبور کند آسیا شدند. برای نرم کردن نمونه‌ها از Cross Beater Mill SK 100 ساخت شرکت Retsch استفاده شد و پس از آن نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس قرار گرفته و خشک شدند. برای تعیین تجزیه شیمیایی نمونه‌های بنتونیت از دستگاه XRF مدل Advant'x ساخت شرکت ARL استفاده شد و به منظور شناخت و بررسی بلوری نمونه‌های بنتونیت از پراش پرتو ایکس استفاده شد. این کار توسط دستگاه XRD مدل D8 Advance ساخت شرکت Bruker در شرایط ۴۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی آمپر با لوله مسی و سرعت یک درجه در هر دقیقه انجام گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس، بین زاویه ۲ تا ۹۰ درجه برای این نمونه‌ها در نظر گرفته شد. اندیس تورم نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D 5890 اندازه‌گیری و با واحد میلی‌لیتر به ازای ۲ گرم نمونه گزارش شد. ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) نمونه‌ها با استفاده از روش جذب کمپلکس اتیلن دی آمین مس اندازه‌گیری و بر حسب میلی اکی والان بر صد گرم نمونه محاسبه شد [۶].

آزمایش‌های جذب ابتدا با نمونه ۱ انجام شد و برای اندازه‌گیری میزان جذب فلزهای سنگین مس، روی و نیکل توسط این نمونه، محلول ۱۰۰ ppm مس، روی و نیکل با استفاده از نمک‌های سولفات آنها تهیه و در دمای اتاق نگهداری شد و برای بررسی چگونگی جذب فلزهای سنگین ذکر شده توسط نمونه ۱ و تعیین زمان تعادل، ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت مشخص (۱۰۰ ppm) یکی از فلزهای سنگین مس، روی و نیکل درون یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به این بشر، مقدارهای معینی نمونه (۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۷، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ گرم) در دمای محیط افزوده شد. شایان گفتن است که این مقادیر بر اساس آزمایش‌های اولیه تعیین شدند. سوسپانسیون محلول و نمونه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ rpm به هم زده و در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰،

۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه از آن نمونه برداری شد و غلظت نهایی آن به روش جذب اتمی و با دستگاه مدل Spectra PU9100X ساخت شرکت Philips و بر اساس منحنی کالیبراسیون اندازه‌گیری شد. برای تعیین درصد جذب عناصر مس، روی و نیکل غلظت نهایی از غلظت اولیه کم شده و مقدار به دست آمده بر غلظت اولیه تقسیم و در عدد ۱۰۰ ضرب شد.

شایان گفتن است که به منظور کنترل و اطمینان از کاهش نیافتن غلظت فلزهای سنگین در محلول در اثر رسوب گذاری، pH هر کدام از محلول‌ها در زمان انجام آزمایش (۱۸۰ دقیقه) توسط دستگاه pH متر مدل pH meter 691 ساخت شرکت Meterohm اندازه‌گیری شد و با کمترین pH لازم برای رسوب‌گذاری مقایسه شد. بر مبنای محاسبه‌های انجام شده در شرایط آزمایشگاهی مورد نظر رسوب مس هیدروکسید در pH کمتر از ۶/۱ و روی در pH کمتر از ۷/۱ و نیکل در pH کمتر از ۷/۵ تشکیل نخواهد شد. در نتیجه pH در بازه کمتر از pH محاسبه شده برای فلزهای سنگین مس، روی و نیکل در نظر گرفته شد. البته در pH‌های پایین نیز به دلیل وجود پروتون (یون‌های H<sup>+</sup>) در محلول شدت جذب کم می‌شود [۱۰]، در نتیجه آزمایش‌های تعیین pH مناسب برای جذب یون‌های هر کدام از فلزهای سنگین مس، روی و نیکل انجام شد و سرانجام با توجه به نتیجه‌های به دست آمده شرایط مناسب جذب هر کدام از فلزهای سنگین مس، روی و نیکل توسط نمونه ۱ به دست آمد. پس از این مرحله نمونه‌های ۲ و ۳ نیز در شرایط مناسب جذب مورد آزمایش قرار گرفته و درصد جذب یون‌های این فلزها توسط این نمونه‌ها به دست آمد. شایان گفتن است که مواد شیمیایی استفاده شده در آزمایش‌های جذب و آزمایش تعیین CEC از شرکت مرک خریداری شده بودند.

## نتیجه‌ها و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بنتونیت طبیعی در شکل‌های ۱ تا ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱ در نمونه ۱ علاوه بر مونتوریلونیت مقداری ایلیت، کریستوبالیت، هماتیت، کلسیت و کوارتز نیز وجود دارد. شکل ۲ نشان می‌دهد که در نمونه ۲ کانی‌هایی مانند کوارتز، ایلیت، کلسیت و مگنتیت به همراه مونتوریلونیت وجود دارند. شکل ۳ هم چنین نشان می‌دهد که در نمونه ۳ از نظر کیفی ناخالصی‌های بیشتری همچون فلدسپار، کوارتز، کریستوبالیت، کلسیت، ایلیت و هماتیت نسبت به نمونه‌های ۱ و ۲ کانی مونتوریلونیت را همراهی می‌کنند.

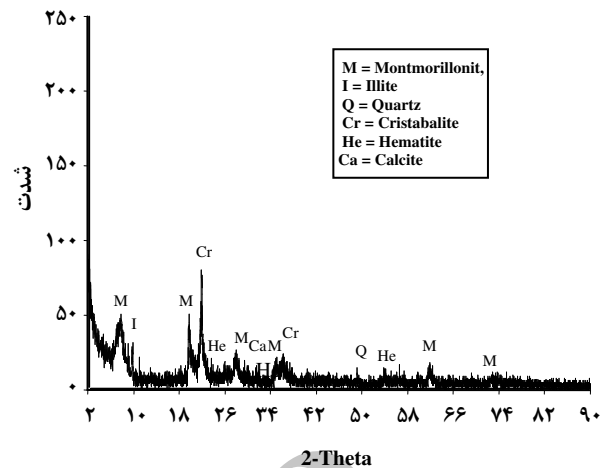
تجزیه شیمیایی، اندیس تورم و ظرفیت تعویض کاتیونی نمونه‌های بنتونیت در جدول ۱ آورده شده است.

در کانی مونت‌موریلونیت نسبت مولی عنصر سیلیسیم به آلومینیم ۲ است ولی بیشتر به واسطه جانشینی انجام شده عنصرهایی مانند منیزیم و آهن در شبکه هشت وجهی به جای آلومینیم و یا به علت حضور کانی‌هایی مانند کوارتز و کریستوبالیت این نسبت بیشتر از ۲ می‌باشد و پراش پرتو ایکس حضور کوارتز را در تمامی نمونه‌ها و کریستوبالیت را در نمونه‌های (۱ و ۳) تأیید می‌کند. میزان CaO و نیز Na<sub>2</sub>O نشان دهنده حضور سدیم و کلسیم در بین لایه‌های مونت‌موریلونیت است و می‌تواند سدیمی و یا کلسیمی بودن نمونه‌ها را مشخص کند. البته CaO می‌تواند به واسطه حضور کلسیت در نمونه‌ها نیز باشد. میزان K<sub>2</sub>O موجود در نمونه‌ها به‌طور عمده به دلیل حضور کانی ایلیت می‌باشد که پراش پرتو ایکس نیز این مطلب را تأیید می‌کند. وجود Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به علت حضور کانی هماتیت و یا مگنتیت و همچنین جانشینی انجام شده در صفحه هشت وجهی شبکه بلوری کانی مونت‌موریلونیت می‌باشد. میزان MgO به طور عمده مربوط به جانشینی انجام شده در صفحه هشت وجهی شبکه بلوری و به مقدار کمتر به علت قرار گرفتن در بین لایه‌های مونت‌موریلونیت می‌باشد.

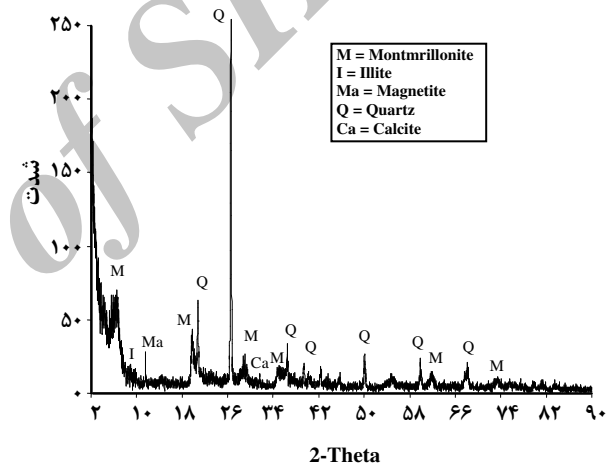
اندیس تورم نیز نوع بنتونیت را مشخص می‌کند. هر چه این اندیس بیشتر باشد دلیل بر سدیمی تر بودن نمونه است. اندیس تورم و تجزیه شیمیایی این نمونه‌ها که در جدول ۱ داده شده نشان دهنده کلسیمی بودن آنهاست. چون بنتونیت سدیمی کاربردهایی به مراتب بیشتر از بنتونیت کلسیمی دارد و همچنین ۹۰ درصد معادن بنتونیت دنیا کلسیمی هستند [۲] در نتیجه استفاده از این نمونه‌ها به عنوان جاذب فراوان و ارزان در جذب ترکیب‌های سمی فلزهای سنگین مانند مس، روی و نیکل مفید و مقرون به صرفه است.

در بنتونیت‌ها بسته به مقدار کانی مونت‌موریلونیت و جانشینی‌های ایزومورفی (جانشینی منیزیم و احیانا آهن دو ظرفیتی به جای آلومینیم در صفحه هشت وجهی شبکه بلوری) انجام شده در آنها میزان ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) متفاوت بوده و بین ۵۰ تا ۱۳۰ میلی اکی والان بر صد گرم رس متغیر است [۸]. ظرفیت تعویض کاتیونی این نمونه‌ها در این بازه قرار دارد.

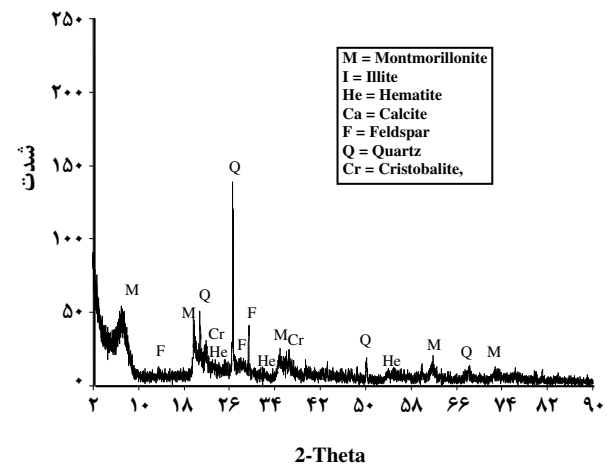
در مونت‌موریلونیت جانشینی‌های ایزومورفی باعث ایجاد بارهای موازنه نشده‌ای در شبکه بلوری می‌شود. این بار منفی دائمی به وسیله جذب کاتیون‌هایی در بین لایه‌ها جبران می‌شود.



شکل ۱- پراش پرتو ایکس نمونه ۱.



شکل ۲- پراش پرتو ایکس نمونه ۲.



شکل ۳- پراش پرتو ایکس نمونه ۳.

جدول ۱- تجزیه شیمیایی، اندیس تورم و ظرفیت تعویض کاتیونی نمونه‌های بنتونیت طبیعی.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	L.O.I	اندیس تورم	CEC
نمونه ۱	۷۱٫۶۸	۱۲٫۹۳	۲٫۷۶	۲٫۲۰	۲٫۲۴	۱٫۲۹	۰٫۴۵	۶٫۳۸	۱۰	۷۵
نمونه ۲	۶۹٫۳۴	۱۳٫۰۸	۱٫۳۰	۲٫۶۰	۱٫۵۳	۰٫۵۷	۰٫۰۸	۱۱٫۲۱	۱۲	۸۱
نمونه ۳	۶۶٫۴۱	۱۳٫۸۵	۲٫۲۳	۱٫۹۰	۱٫۱۸	۰٫۷۶	۰٫۳۵	۹٫۶۱	۶	۶۵

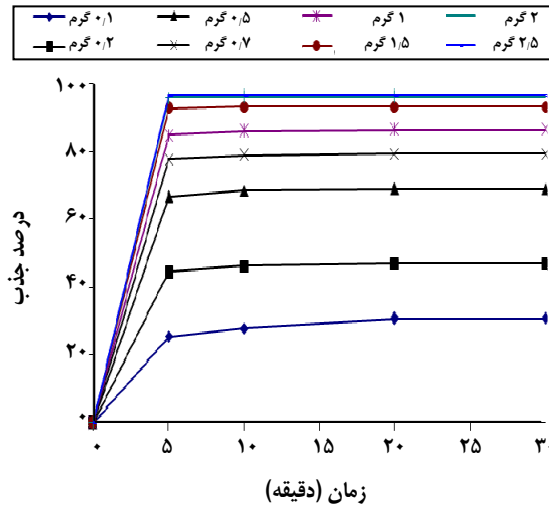
برای انجام آزمایش‌های جذب ترکیب‌های سمی فلزهای سنگین مس، روی و نیکل ابتدا از نمونه ۱ استفاده شد و شرایط مناسب جذب برای این نمونه به دست آمد و سپس نمونه‌های ۲ و ۳ در شرایط مناسب مورد آزمایش قرار گرفته و درصد جذب فلزهای سنگین مس، روی و نیکل توسط این سه نمونه مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

شکل ۴ درصد جذب مس را بر حسب مقادیرهای گوناگون نمونه (۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۵، ۰٫۷، ۱، ۱٫۵، ۲ و ۲٫۵ گرم) و زمان‌های گوناگون (۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه) در دمای محیط نشان می‌دهد. همچنین یادآور می‌شود که در تمامی آزمایش‌ها از محلول ۱۰۰ ppm یون مس استفاده شد و pH محلول در حین آزمایش‌های این مرحله ثابت و برابر ۶ نگه داشته شد چون این pH برای انجام آزمایش‌های جذب مس مناسب است [۱۰] و در pH‌های بالاتر از ۶ رسوب مس هیدروکسید تشکیل خواهد شد. شایان گفتن است در زمان‌های بیش از ۳۰ دقیقه (۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه) درصد جذب تغییری نداشت و به همین دلیل تا زمان ۳۰ دقیقه در شکل ۴ رسم شده است.

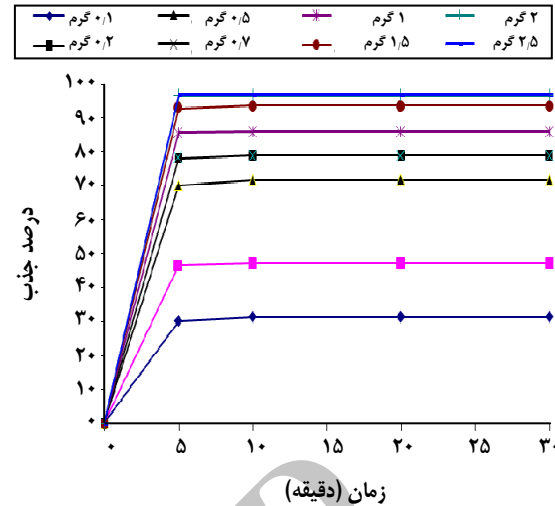
همان‌گونه که نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۴ نشان می‌دهد سامانه‌های گوناگون جذب در زمان‌ها و مقدارهای گوناگون نمونه بنتونیت در کمتر از ده دقیقه به تعادل می‌رسند و مقدارهای درصد جذب در زمان‌های بیش از ۱۰ دقیقه ثابت می‌ماند البته برای مقدارهای ۲ و ۲٫۵ گرم، این زمان کمتر از ۵ دقیقه است و با توجه به اینکه جذب مس بر روی بنتونیت بر اساس فرایندهای تعویض کاتیونی و جذب سطحی است و هر دوی این فرایندها تعادلی هستند [۱۴] در نتیجه جذب نشدن بیشتر مس در زمان‌های بیش از ۱۰ دقیقه به واسطه به تعادل رسیدن سامانه است. همان‌گونه که از شکل ۴ بر می‌آید بیشترین درصد جذب در زمان ۵ دقیقه و مقدار ۲٫۵ گرم نمونه بنتونیت به دست می‌آید ولی نکته قابل بحث این است که در مقدارهای کم نمونه (۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۵، ۰٫۷ و ۱ گرم)، کافی نبودن مقدار نمونه بنتونیت برای جذب یون مس

بنابراین بیشتر CEC در مونتموریلونیت ناشی از بار دائمی بوده و بار موقت که در اثر شکسته شدن پیوندهای اطراف لبه‌های واحدهای آلومینا - سیلیکا ایجاد می‌شود سهم کمتری در میزان CEC دارد [۵] و می‌توان فرایند تعویض کاتیونی را فرایند مهم در پدیده جذب فلزهای سنگین توسط بنتونیت طبیعی دانست. در فرایند تعویض کاتیونی یون‌های فلزهای سنگین از جمله مس، روی و نیکل جانشین کاتیون‌های بین لایه‌ای مونتموریلونیت مانند سدیم و کلسیم می‌شوند. البته فرایند جذب سطحی (جذب به واسطه بار موقت) در پدیده جذب فلزهای سنگین در مرتبه دوم اهمیت قرار دارد. شایان گفتن است که تعویض کاتیونی در اصل یک واکنش شیمیایی است و در آن اثر متقابل بین یون‌ها و جامد و همچنین نفوذ یون‌ها در فاز جامد وجود دارد و از آنجا که مکانیسم این فرایند بسیار شبیه فرایند جذب سطحی است در نتیجه در خیلی از موارد تعویض کاتیونی را حالت خاصی از جذب سطحی در نظر می‌گیرند [۱۴]. شایان گفتن است که در این مقاله جابه‌جایی کاتیون‌ها در بین لایه‌ها (به واسطه بار منفی دائمی)، فرایند تعویض کاتیونی و جذب کاتیون‌ها بر روی لبه‌های واحدهای آلومینا - سیلیکا (به واسطه بار منفی موقت) فرایند جذب سطحی نامیده می‌شود.

از آنجا که جذب ترکیب‌های سمی فلزهای سنگین مانند مس، روی و نیکل توسط بنتونیت به واسطه مونتموریلونیت است در نتیجه کانی‌های دیگر موجود در بنتونیت نقش چندانی در فرایند جذب ندارند. لازم به توضیح است که کانی‌های همراه مونتموریلونیت می‌توانند به میزان کم یون‌های فلزهای سنگین را جذب کنند به طور مثال در یک پژوهش میزان جذب سرب (q) در pH=۶ توسط مونتموریلونیت ۱۰/۴ میلی گرم بر گرم، فلدسپار ۰/۵۰۳ میلی گرم بر گرم و کوارتز ۰/۱۴۸ میلی گرم بر گرم گزارش شده است [۱۵] و این نشان می‌دهد که میزان جذب کانی‌های همراه مونتموریلونیت نسبت به مونتموریلونیت به مراتب کمتر است و می‌توان این میزان را نسبت به میزان جذب مونتموریلونیت قابل صرف نظر کردن دانست.



شکل ۵ - درصد جذب روی در مقادیرهای گوناگون نمونه ۱ و زمان‌های ۳۰ تا ۵ دقیقه، در دمای محیط،  $pH=7$  و غلظت اولیه  $ppm=100$ .



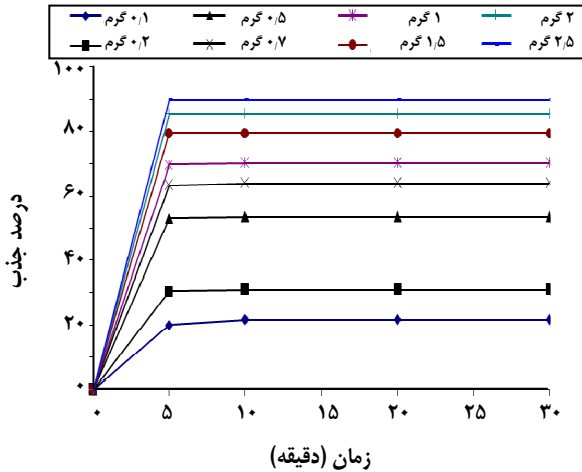
شکل ۴ - درصد جذب مس در مقادیرهای گوناگون نمونه ۱ و زمان‌های ۳۰ تا ۵ دقیقه، در دمای محیط،  $pH=6$  و غلظت اولیه  $ppm=100$ .

نظر به این که در ۵ دقیقه اول پدیده جذب بسیار تند بوده و درصد جذب به دست آمده در این مدت با درصد جذب در زمان تعادل تفاوت چندانی ندارد زمان ۵ دقیقه برای جذب روی توسط نمونه مناسب است. افزایش جذب روی به واسطه افزایش مقدار نمونه نیز روندی مانند جذب مس دارد.

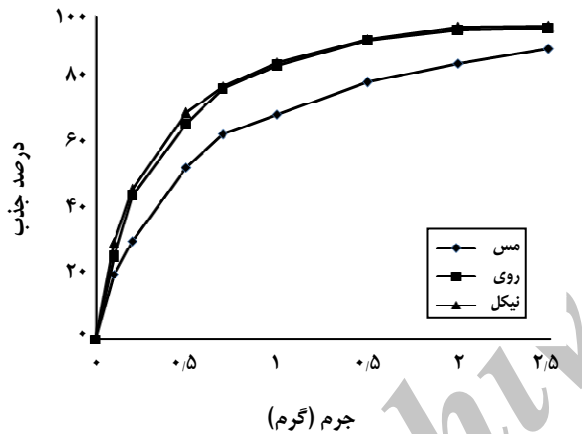
شکل ۶ درصد جذب نیکل را در زمان‌ها و مقادیرهای گوناگون نمونه در دمای محیط تا زمان ۳۰ دقیقه نشان می‌دهد. شرایط انجام آزمایش‌ها مانند شرایط مربوط به جذب مس است ولی باتوجه به  $pH$  رسوب‌گذاری نیکل هیدروکسید،  $pH$  مناسب برای جذب نیکل ۷ در نظر گرفته شد. بر اساس این نتیجه‌ها زمان رسیدن به تعادل سامانه‌های جذب نیکل برای مقادیرهای نمونه بتونیت کمتر و برابر یک گرم کمتر از ۱۰ دقیقه و برای مقادیرهای ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ گرم کمتر از ۵ دقیقه به دست آمد. نظر به این که در ۵ دقیقه اول پدیده جذب بسیار تند بوده و بیشترین جذب نیکل در این مدت صورت می‌گیرد در نتیجه زمان ۵ دقیقه برای جذب نیکل توسط نمونه مناسب است. این نتیجه‌ها همچنین نشان می‌دهند که افزایش مقدار نمونه باعث افزایش جذب نیکل می‌شود و روند جذب مشابه جذب مس بوده ولی میزان جذب یون‌های نیکل نسبت به یون‌های مس کمتر است و اگر مقدار نمونه افزایشی بیش از ۲/۵ گرم داشته باشد درصد جذب نیکل نیز افزایش خواهد یافت. برای بررسی این مسئله ۳ گرم نمونه در آزمایش جذب نیکل مورد استفاده قرار گرفت که درصد جذب حدود ۹۴٪ به دست آمد ولی برای مقایسه درصد جذب یون‌های مس، روی و نیکل در بررسی نتیجه‌ها بیشترین مقدار نمونه ۲/۵ گرم در نظر گرفته شد.

به‌خوبی قابل دیدن است ولی در مقادیرهای نمونه ۱/۵، ۲، ۲/۵ گرم افزایش مقدار نمونه اثر کمی بر روی جذب مس دارد و این نشان می‌دهد که مقدار نمونه کافی و حتی بیشتر از مقدار لازم برای جذب است ولی تعادلی بودن سامانه اجازه جذب بیشتر را نمی‌دهد. به عنوان مثال در زمان ۵ دقیقه افزایش میزان جذب وقتی که مقدار نمونه از ۰/۱ گرم به ۰/۲ گرم نمونه افزایش می‌یابد حدود ۱۶٪ است در صورتی که افزایش مقدار نمونه از ۲ گرم به ۲/۵ گرم در همین زمان فقط ۲٪ میزان جذب را افزایش می‌دهد. با توجه به این که در ۵ دقیقه اول بیشتر جذب مس صورت می‌گیرد در نتیجه زمان ۵ دقیقه برای جذب یون مس کافی به نظر می‌رسد. در آزمایش اول (۰/۱ گرم نمونه) به این دلیل که یون‌های مس در سامانه از شرایط تعادل دور می‌باشند، میزان جذب بالاست و به کار بردن نمونه بتونیت بیشتر (بیش از ۰/۱ گرم) باعث می‌شود که میزان جذب بیشتر شده ولی شدت افزایش جذب کاهش می‌یابد که این به واسطه نزدیک‌تر شدن به شرایط تعادلی سامانه است.

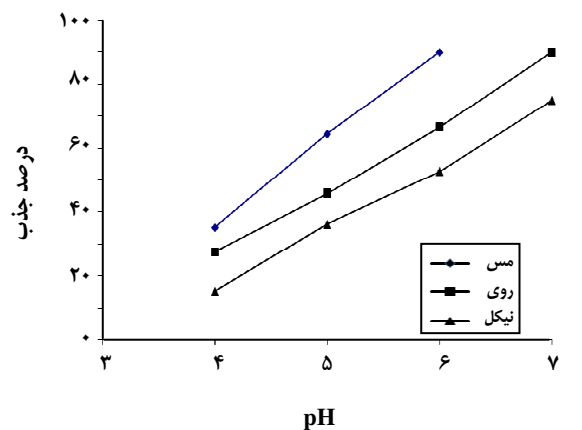
شکل ۵ درصد جذب روی را در زمان‌ها و مقادیرهای گوناگون نمونه در دمای محیط تا زمان ۳۰ دقیقه نشان می‌دهد. شرایط انجام آزمایش‌ها مانند شرایط مربوط به جذب مس است ولی با توجه به  $pH$  رسوب‌گذاری روی هیدروکسید،  $pH$  مناسب برای جذب روی ۷ در نظر گرفته شد. بر اساس این نتیجه‌ها زمان رسیدن به تعادل سامانه‌های جذب روی برای مقادیرهای نمونه کمتر از ۱ گرم بین ۱۰ و ۲۰ دقیقه و برای مقادیرهای ۱، ۱/۵ و ۲ گرم کمتر از ۱۰ دقیقه و برای مقدار ۲/۵ گرم کمتر از ۵ دقیقه به دست می‌آید.



شکل ۶- درصد جذب نیکل در مقادیرهای گوناگون نمونه ۱ و زمان‌های ۳۰ تا ۵ دقیقه، در دمای محیط،  $\text{pH}=7$  و غلظت اولیه  $100 \text{ ppm}$ .



شکل ۷- درصد جذب مس، روی و نیکل با مقادیرهای گوناگون نمونه ۱.



شکل ۸- درصد جذب مس، روی و نیکل در  $\text{pH}$ های گوناگون توسط نمونه ۱.

درصد جذب مس، روی و نیکل بر حسب مقادیرهای گوناگون نمونه در زمان پنج دقیقه در شکل ۷ رسم شده است و مقدار مناسب نمونه برای جذب مس و روی  $1/5$  و نیکل  $2/5$  گرم به دست می‌آید. شکل ۷ همچنین نشان می‌دهد که درمقدار ثابت نمونه جذب نیکل از جذب مس و روی کمتر است. به عنوان مثال اگر  $1/5$  گرم نمونه استفاده شود درصد جذب مس و روی به ترتیب  $92/9$  و  $92/7$  ولی درصد جذب نیکل  $79/6$  است. البته  $\text{pH}$  در آزمایش‌های جذب مس  $6$  و در آزمایش‌های جذب روی و نیکل  $7$  است.

برای بررسی مناسب بودن  $\text{pH}$  انتخاب شده، آزمایش‌ها در زمان  $5$  دقیقه و مقدار نمونه  $1/5$  گرم در  $\text{pH}$ های گوناگون  $4$ ،  $5$  و  $6$  انجام شد و مقادیرهای درصد جذب به دست آمد که نتیجه‌های آن در شکل ۸ آورده شده است و همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود با کاهش  $\text{pH}$  درصد جذب نیز کاهش می‌یابد و این به واسطه رقابت یون‌های هیدروژن موجود در محلول اسیدی با یون‌های هر کدام از فلزهای سنگین مس، روی و نیکل برای جذب شدن بر روی بنتونیت است و در  $\text{pH}$  پایین به ویژه  $\text{pH}$  کمتر از  $4$  این یون‌های هیدروژن (پروتون‌ها) هستند که گوی سبقت را از یون‌های دیگر می‌ربایند و باعث کاهش شدید جذب می‌شوند [۱۰]. البته در  $\text{pH}$  بالاتر از  $\text{pH}$ های تعیین شده رسوب هیدروکسید تشکیل شده و فقط باید فرصت ته نشینی به آن داد و در صورتی که نمونه بنتونیت هم مورد استفاده قرار گیرد پدیده جذب و پدیده رسوب‌گذاری همزمان اتفاق می‌افتند که باعث حذف بیشتر یون‌های هر کدام از فلزهای سنگین مس، روی و نیکل می‌شوند. شکل ۸ همچنین نشان می‌دهد که در  $\text{pH}$  ثابت درصد جذب مس از روی و روی از نیکل بیشتر است. به عنوان مثال در  $\text{pH}$  برابر با  $6$  درصد جذب مس، روی و نیکل به ترتیب  $90\%$ ،  $66/6\%$  و  $52/7\%$  است.

شرایط مناسب جذب مس، روی و نیکل توسط نمونه ۱ در جدول ۲ خلاصه شده است. این جدول نشان می‌دهد که نمونه ۱ به خوبی یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل را جذب می‌کند. این جدول همچنین نشان می‌دهد که در شرایط مناسب تعیین شده جذب مس و روی توسط نمونه ۱ به ترتیب با یکدیگر به تقریب برابر هستند ولی جذب نیکل نسبت به مس و روی کمتر است که پیش‌تر هم دیده شده است [۱۶]. در این زمینه شایان توضیح است که در جدول تناوبی عناصر نیکل، مس و روی با داشتن اعداد اتمی  $27$ ،  $28$  و  $29$  به ترتیب در یک ردیف و پشت سر هم قرار گرفته‌اند و شعاع یونی ( $+2$ ) آنها به ترتیب  $0/69$ ،  $0/72$  و  $0/74$  آنگسترم می‌باشد

جدول ۲- شرایط مناسب به دست آمده جذب مس، روی و نیکل توسط نمونه ۱.

میلی گرم ماده جذب شده گرم نمونه	درصد جذب	مقدار نمونه (گرم)	pH	زمان (دقیقه)	مس
۶/۱۹	۹۲/۹	۱/۵	۶	۵	مس
۶/۱۸	۹۲/۷	۱/۵	۷	۵	روی
۳/۶	۹۰	۲/۵	۷	۵	نیکل

جدول ۳- CEC نمونه‌ها و درصد جذب مس، روی و نیکل نمونه‌ها در شرایط مناسب به دست آمده توسط نمونه ۱.

CEC	درصد جذب نیکل	درصد جذب روی	درصد جذب مس	نمونه
۷۵	۹۰	۹۲/۷	۹۲/۹	نمونه ۱
۸۱	۹۰/۳	۹۳/۵	۹۳/۸	نمونه ۲
۶۵	۷۹/۱	۸۳/۳	۸۴	نمونه ۳

در نتیجه با افزایش CEC جذب این یون‌ها نیز بیشتر می‌شود. با توجه به جدول ۳ این نتیجه نیز به دست می‌آید که می‌توان هر سه این نمونه‌ها را به عنوان جاذبی عالی و ارزان برای یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل در نظر گرفت.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا بررسی نمونه‌های بنتونیت طبیعی انجام شد و مشخص شد که این نمونه‌ها از نوع کلسیمی می‌باشند. سپس آزمایش‌های جذب یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل توسط نمونه بنتونیت خیرآباد انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که فرایند جذب بسیار تند بوده و در مدت زمان خیلی کم (در بیشتر آزمایش‌ها کمتر از ده دقیقه) سامانه‌ها به تعادل می‌رسند و همچنین در زمان ۵ دقیقه به طور عمده بیش از ۹۵٪ جذب صورت می‌گیرد و به همین دلیل زمان مناسب جذب یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل ۵ دقیقه تعیین شد. نتیجه‌های به دست آمده همچنین نشان دادند که کاهش pH باعث کاهش جذب یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل می‌شود و سرانجام شرایط مناسب جذب مس، روی و نیکل توسط این نمونه به دست آمد و در این شرایط دو نمونه دیگر مورد آزمایش قرار گرفتند. نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که میزان جذب نیکل توسط نمونه‌ها از جذب مس و روی کمتر است و افزایش CEC باعث افزایش جذب یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل می‌شود.

و بر این اساس انتظار می‌رود که درصد جذب آنها توسط نمونه ۱ در حدود هم باشد ولی در مورد نیکل تفاوت به نسبت زیاد است. البته انرژی پیوند بین مونتوموریلونیت و یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل به ترتیب کاهش می‌یابد [۲] و این می‌تواند دلیلی بر جذب کمتر نیکل توسط نمونه نسبت به مس و روی باشد.

در شرایط مناسب (زمان، pH و مقدار نمونه) به دست آمده جذب مس، روی و نیکل توسط نمونه ۱، نمونه‌های ۲ و ۳ نیز مورد آزمایش‌های جذب قرار گرفتند که نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۳ آورده شده است.

با توجه به جدول ۳، نتیجه به دست آمده در مورد نمونه ۱ مبنی بر این که میزان جذب نیکل از میزان جذب مس و روی کمتر است و میزان جذب مس و روی به تقریب بایکدیگر برابرند توسط نمونه‌های ۲ و ۳ نیز به دست آمد. جدول ۳ همچنین نشان می‌دهد که میزان جذب مس، روی و نیکل توسط نمونه ۲ بیشتر از دو نمونه دیگر است و نمونه ۳ کمترین میزان جذب را نسبت به دو نمونه دیگر دارد. چون نمونه ۲ بیشترین و نمونه ۳ کمترین CEC را در بین نمونه‌ها دارند. بررسی نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۳ نشان دهنده آن است که افزایش ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) باعث افزایش جذب یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل می‌شود. از آنجایی که CEC یکی از ویژگی‌های مهم ساختاری مونتوموریلونیت می‌باشد و افزایش آن باعث افزایش تعویض کاتیون‌های بین لایه‌ای مونتوموریلونیت با یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل می‌شود.



و درمجموع این نمونه‌ها می‌توانند جاذب عالی و ارزان برای یون‌های فلزهای سنگین مس، روی و نیکل باشند. (قرارداد پژوهشی شماره ۱/۳۵۶۲ مورخ ۸۸/۱۲/۲۵) و فراهم آوردن امکانات لازم برای این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## قدردانی

نویسندگان مقاله بدین‌وسیله از مسئولان مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی به واسطه حمایت مالی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۲۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۳۰

## مراجع

- [1] Murry H.H., "Applied Clay Mineralogy", Elsevier, p. 113 (2007).
- [2] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., "Handbook of Clay Science", Elsevier, (2006).
- [3] Grim R.E., "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, (1968).
- [4] Brown G., Brindley G.W., "Crystal Structures of Clay Minerals and X-ray Identification", Mineralogical Society, London, (1980).
- [5] Luckham P.F., Rossi S., The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions, *Advances in colloid and Interface Science*, **82**, p. 43 (1999).
- [6] Bergaya F., Vayer M., CEC of Clays: Measurement by Adsorption of a Copper Ethylenediamine Complex, *Applied Clay Science*, **12**, p. 275 (1997).
- [7] Hang P.T., Brindley G.W., Methylene Blue Adsorption by Clay Minerals: Determination of Surface Area and Cation Exchange Capacity, *Clay and Clay Mineral*, **18**, p. 203 (1970).
- [8] Grim R.E., Guven N., "Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses", Elsevier, (1978).
- [9]- Malakul P., Srinivasan K.R., Wang H.Y., Metal Adsorption and Desorption Characteristics of Surfactant-Modified Clay Complexes, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, p. 4296 (1998).
- [10] Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E., Adsorption of Heavy Metals on Na-Monmorillonite Effect of pH and Organic Substances, *Water Research*, **37**, p. 1619 (2003).
- [11] Maria G.da Fonseca, de Oliveira.M.M, Arakaki.L.N.H, Removal of Cadmium, Zinc, Manganese and Chromium Cations from Aqueous Solution by a Clay Mineral, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, p. 288 (2006).
- [۱۲] طهمورسی مجید؛ صرافی امیر؛ حسینی محمد صادق؛ منصوری عبدالرضا ایرج؛ میرزایی مرتضی؛ ارزیابی نمونه بنتونیت استان کرمان، نشریه شیمی مهندسی شیمی ایران، (۲) ۲۹، (۱۳۸۹).
- [۱۳] طهمورسی مجید؛ ابراهیمی عبدالهادی؛ صرافی امیر؛ منصوری عبدالرضا ایرج؛ میرزایی مرتضی؛ جداسازی مونتموریلونیت از بنتونیت نوع سدیمی و کلسیمی، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۲) ۲، (۱۳۸۹).
- [14] Treybal R.E., "Mass Transfer Operations", 3rd ed., McGraw-Hill, (1981).

- [15] Zhenghua W., Zhimang G., Xiaorong W., Les E., Hongyan G., Effects of Organic Acids on Adsorption of Lead Onto Montmorillonite, Goethite and Humic Acid, *Environmental Pollution*, **121**(3), p. 469 (2003).
- [16] Liu Zhi-rong, Zhou Shao-qi, Adsorption of Copper and Nickel on Na-Bentonite, *Process Safety and Environmental Protection*, **88**, p. 62 (2010).

Archive of SID