

حذف سرب، مس، نیکل از آبهای باطله صنعتی توسط بنتونیت

زهرا حسینی نوه^۱، محمد رنجبر^۲، حسن حاجی امین شیرازی^۳، نادر درکی^۴

۱- دانشگاه شهید باهنر کرمان *stumining_145@yahoo.com*

۳،۲- دانشگاه شهید باهنر کرمان *shirazi.hha@gmail.com*، *m.ranjbar@mail.uk.ac.ir*

۴- آزمایشگاه مواد غذایی رفسنجان *ndoraki@yahoo.com*

چکیده

افزایش غلظت فلزات سنگین در پساب بسیاری از فرایندهای صنعتی (صنایع فلزی، معادن، کارخانه های شیمیایی، زه آب اسیدی معادن) و شهری باعث اثرات نامطلوب زیست محیطی شده است. از اینرو همه صنایع جهان ملزم به کاهش مقدار این فلزات از آبهای باطله تا سطح قابل قبول شدند. تا کنون روشهای متعددی برای جدایش این فلزات به کار رفته است. از میان این روشها استفاده از رس ها به عنوان جاذب به علت دسترسی آسان و هزینه پایین، مورد توجه قرار گرفته است.

در این تحقیق جذب سرب، مس و نیکل از محلولهای آبی در دمای محیط بر روی بنتونیت مورد مطالعه قرار گرفته است. تمامی محلولهای فلزات دو ظرفیتی در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر از نمکهای نیترات آنها تهیه و غلظت آنها به روش جذب اتمی اندازه گیری شده است. آزمایشات در سیستم های یک جزئی و چند جزئی به روش ناپیوسته (batch) انجام شده است. داده های جذب از معادلات فرند لیچ و لانگمور پیروی می کردند به طوری که جذب سرب و نیکل بیشتر از معادله فرند لیچ و جذب مس بیشتر از معادله لانگمور پیروی می کرد. نتایج نشان می دهد که در سیستم یک جزئی انتخاب پذیری بنتونیت در مورد کاتیونهای بالا به صورت $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ و در سیستم چند جزئی به صورت $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$ می باشد.

کلمات کلیدی: بنتونیت، فلزات سنگین، جذب

Application of Bentonite into the Removal of Lead, Copper and Nickel from Industrial Waste Water

Z. Hosseini Naveh, M. Ranjbar H. Haji Amin Shirazi, N. doraki

Abstract

Increasing contamination of industrial wastewater by heavy metals at many regions leads to serious problems. Due to environmental pressures, many industries are face to great challenge in decreasing heavy metals content of the wastes to acceptable level, utilizing various methods. Using clay minerals as sorbents to remove contaminants has increasingly been the focus of attention recently, due to being cheaper than other materials. In this study, the adsorption behavior of Bentonite with respect to Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} has been studied in ambient temperature. Batch experiments were conducted in both single and multi element systems. It is found that Freundlich model is fitted well on the experimental results of Lead and Nickel adsorption and Langmuir model is fitted with copper adsorption by Bentonite. Its selectivity in single element system in sequence is $Pb > Cu > Ni$, however in multi element system followed the sequence $Cu > Pb > Ni$.

Keywords Zeolite, Heavy metal, adsorption

۱- مقدمه

سمیت فلزات سنگین در ابتدا به بعضی از خاکهای فلز دار جهان محدود می شد که به تدریج در اثر فرایندهای صنعتی مقدار این فلزات در محیط افزایش یافت و اثرات نامطلوبی روی گیاهان، حیوانات و سلامتی انسان گذاشت [۶]. از اینرو تلاش های متعددی جهت از بین بردن فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفت چون عناصر فلزات سنگین به طور شیمیایی نمی توانند تخریب شوند باید روش هایی به کار می رفت که مقدار این فلزات را کاهش دهد. به این منظور فرایندهای فیزیکی شیمیایی متعددی برای حذف کاتیونهای فلزی از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفته است. که مهمترین این تکنیکها شامل رسوب شیمیایی، فیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترودیالیز تبادل یونی و جذب سطحی می باشد که اغلب این روشها دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه ها و عملیات، تولید لجن یا سایر مواد زائد سمی، نیاز به انرژی و فضای زیاد می باشد [۷ و ۱۱]. درسالهای اخیر چندین بررسی روی استفاده از جاذب های کم هزینه انجام شد که این جاذب ها شامل مواد باطله صنایع (Yamuna و Namasivayam در سال ۱۹۹۵)، ضایعات کشاورزی (Samantaroy) و همکارانش در سال ۱۹۹۷)، میکروارگانسیم های زنده^۱ (Ulku و Haluk در سال ۲۰۰۱ و Pino و همکارانش در سال ۲۰۰۵)، سرباره ها (Curkovic و همکارانش در سال ۲۰۰۱) و مواد رسی (Harvey و Chantawong در سال ۲۰۰۱) می باشد. [۷] که استفاده از رس ها به دلیل مساحت سطحی بالا، پایداری شیمیایی و مکانیکی و تنوع خصوصیات ساختاری و سطحی مورد توجه قرار گرفته است [۹]. بنتونیت خاکی رسی است که اساساً از کانی های گروه اسمکتیت تشکیل شده است. اسمکتیت شامل سریهای دی اکتا هدرال و تری اکتا هدرال است. کانیهای سری دی اکتا هدرال عبارتند از مونتوریونیت، بیدلیت و نانترونیت و انواع تری اکتا هدرال شامل کانی های هکتوریت و ساپونیت می باشد. از خواص مهم کانیهای خانواده اسمکتیت، خاصیت شکل پذیری، انبساط و انقباض یونی می توان نام برد. بنتونیت یک فیلسیلیکات آلومینیوم دار می باشد که اساساً از مونتوریونیت و کانی های گروه اسمکتیت تشکیل شده است [۳].

از نظر ساختمانی دارای ساختمان سه لایه ای می باشد که لایه آلومینا هشت وجهی بین دو لایه سیلیس چهار وجهی قرار می گیرد. صفحات چهاروجهی از SiO_4 تشکیل شده اند و هر چهار وجهی توسط سه اتم اکسیژن با چهاروجهی های مجاور خود پیوند دارند. صفحات هشت وجهی از کاتیون های ۲ و ۳ ظرفیتی تشکیل شده است [۵]. در این تحقیق امکان استفاده از بنتونیت برای جذب سرب، مس و نیکل در سیستم یک جزئی و چند جزئی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

بنتونیت مورد نیاز از معدن اکتشافی گرداب واقع در ۱۶۰ کیلومتری شرق رفسنجان تهیه شد. نمونه مورد نظر ابتدا توسط سنگ شکن و آسیای غلطکی آزمایشگاهی خرد و برای تهیه نمونه ای با اندازه متوسط ۷۵ میکرون سرنده شد. ترکیب شیمیایی آن نیز توسط آنالیز (XRD (X-Ray Diffraction) و (XRF (X-Ray florescence) تعیین گردید (جدول ۱). نتایج آنالیز XRD نشان می دهد که کانی های فاز اصلی شامل کریستوبالیت و مونتوریونیت است و فاز فرعی از میکا تشکیل شده است.

محلول های استاندارد فلزات سرب، مس، نیکل که از نمک نیترات آنها تهیه شده بود با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) به عنوان محلول مادر^۲ از شرکت مرک آلمان خریداری شد. در تمامی آزمایشات از آب دیونیزه استفاده شد.

1- biosorbents

2- stock

جدول ۱: آنالیز XRF بنتونیت گرداب

اکسید/عنصر	درصد وزنی	خطای استاندارد
SiO ₂	77	0.2
Al ₂ O ₃	15.5	0.2
Na ₂ O	1.7	0.06
MgO	1.6	0.06
CaO	1.5	0.06
Fe ₂ O ₃	1.5	0.06
Si	36	0.1
Al	8.2	0.1
Na	1.3	0.04
Mg	1	0.04
Ca	1.1	0.04
Fe	1.1	0.04

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

- دستگاه جذب اتمی (Atomic Absorption Spectrometer) مدل Braic WFX-130 که برای اندازه گیری غلظت یون فلزی با شعله و گازاستیلن کار می کرد. یک ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ مدل Mettler Toledo (B154) برای اندازه گیری مقدار بنتونیت مورد نیاز استفاده شد. pH اولیه محلول نیز با pH سنج Metrohm مدل 744 اندازه گیری شد و برای همزدن محلول از همزن مغناطیسی IKA-Werke مدل D-79219 استفاده شد.

۲-۳- روش آزمایش

آزمایش به روش نا پیوسته^۱ و در دمای محیط (۲۷±۱) انجام شد. محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر با آب دیونیزه رقیق کرده تا محلول های فلزی با غلظت های ۲۵،۵۰ و ۷۵ میلی گرم بر لیتر تهیه شود. مقدار ۵۰ میلی لیتر از محلول فلزی مورد نظر با غلظت معین و pH ثابت (۳/۶ ± ۰/۱) به ارلن مایر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر اضافه کرده و سپس مقدار مشخصی از جاذب (۵ gr/l) به آن افزوده شد و عمل اختلاط توسط همزن مغناطیسی در دوره زمانی معین برای رسیدن به زمان تعادل انجام شد دور همزن در تمام آزمایشات ۳۳۰ rpm در نظر گرفته شد. بعد از تمام شدن زمان در نظر گرفته شده، سوسپانسیون توسط کاغذ فیلتر صاف و غلظت فلز در محلول زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. در مورد آزمایش با سیستم چندجزئی مخلوطی از کاتیونهای فلزی هر کدام به حجم ۲۵ میلی لیتر و با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر استفاده شد.

در این آزمایش برای محاسبه میزان جذب هر یون فلزی به وسیله جاذب از فرمول زیر استفاده شد [۲].

$$q_e = (C_0 - C_e)V / W(mg / g)q_e \quad (1)$$

q_e : مقدار فلز جذب شده به ازاء واحد وزن جاذب

C_0 : غلظت اولیه فلز در محلول (mg/l)

C_e : غلظت تعادلی فلز در محلول

V : حجم محلول (ml)

W : وزن جاذب (gr)

داده های جذب را می توان توسط ایزوترم های جذب تجزیه و تحلیل نمود. که مهمترین ایزوترمها عبارتند از ایزوترم های لانگمور^۲ و فرنلیچ^۳ که در این ایزوترم ها با استفاده از بررسی درجه همبستگی و ثابت ایزوترم ها، می توان به توانایی و

3 -batch
4-Langmuir
5- Freundlich

ظرفیت جاذب در حذف یونهای فلزات سنگین از آبها و پسابها پی برد. معادله ایزوترم جذب فرندلیچ به صورت زیر می باشد [۲].

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + 1/n \text{Log} C_e \quad (3)$$

K_f و n ثابتهای ایزوترم جذب فرندلیچ هستند که به ترتیب ظرفیت جذب و انرژی جذب را نشان می دهند. و معادله لانگمور به کار برده شده برای جذب تعادلی عبارت است از :

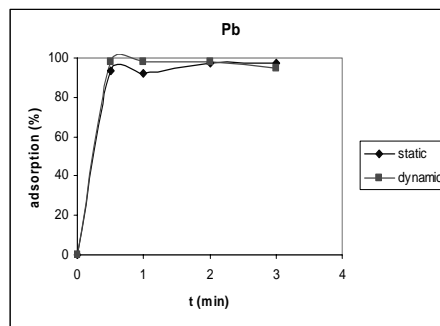
$$C_e/q_e = 1/Q_0 b + C_e/Q_0 \quad (4)$$

و Q_0 و b ثابتهای لانگمور هستند که بستگی به ظرفیت جذب و انرژی دارند.

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته ها

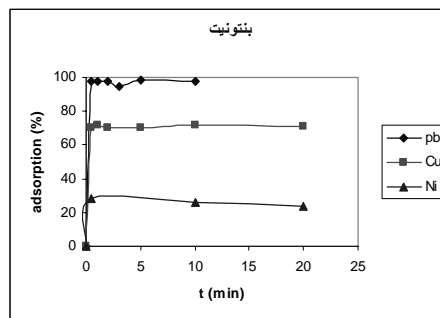
۳-۱- جذب فلزات روی بنتونیت در سیستم یک جزئی

جذب سرب، مس، نیکل توسط بنتونیت در دو حالت استاتیکی و دینامیکی برای بررسی تاثیر همزدن انجام شد. در سیستم یک جزئی، نیکل توسط بنتونیت جذب نشد و نتایج آزمایش برای جذب سرب و مس در شکل ۱ آورده شده است. همانطور که نمودارها نشان می دهند همزدن محلول باعث افزایش جذب سرب، مس و نیکل توسط بنتونیت می شود. و از آنجایی که آزمایش در حالت استاتیکی روند منظمی را دنبال نمی کند نتایج قابل اطمینانی نیز به دست نخواهد آمد از اینرو آزمایشات جذب در حالت دینامیکی به علت یکسان بودن تماس همه اجزاء جاذب با محلول فلزی از اطمینان بیشتری برخوردارند. همانطور که مشاهده می شود همزدن سرعت رسیدن به تعادل را افزایش می دهد.



شکل ۱- اثر همزدن بر میزان جذب سرب به وسیله بنتونیت (غلظت اولیه فلز ۵۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر)

همچنین اثر زمان تماس در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل میزان جذب سرب در زمانهای اولیه به بالاتر از ۹۰ درصد می رسد و در مورد مس و نیکل به بالاتر از ۲۰ درصد می رسد. همانطور که نتایج نشان می دهند جذب سرب به طور قابل توجهی بیشتر از مس و نیکل می باشد.

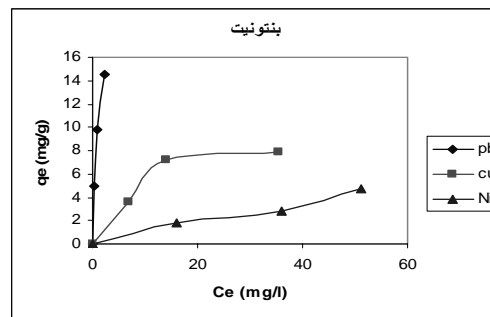


شکل ۲- اثر زمان تماس بر میزان جذب یونهای سرب، مس و نیکل (غلظت فلز ۵۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر)

میزان جذب سرب، مس و نیکل توسط بنتونیت وابسته به غلظت آنها می باشد که نتایج آن در جدول ۲ و شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود درصد جذب با افزایش غلظت سرب، مس و نیکل کاهش می یابد اما میزان جذب به ازاء واحد وزن جاذب افزایش می یابد. این نتایج مشابه نتایجی بود که سایر محققین در کارهای خود گزارش کرده اند [۱،۸،۱۰].

جدول ۲- تاثیر غلظت اولیه فلزات بر میزان جذب روی بنتونیت

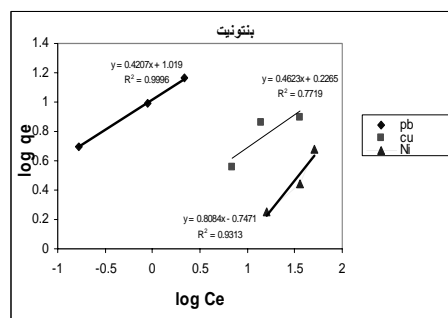
غلظت اولیه	جذب روی بنتونیت (%)		
	نیکل	مس	سرب
۲۵	۳۵/۴	۷۲/۲	۹۹/۳
۵۰	۲۸/۰	۷۲/۱	۹۸/۲
۷۵	۳۱/۸	۵۲/۸	۹۷/۱



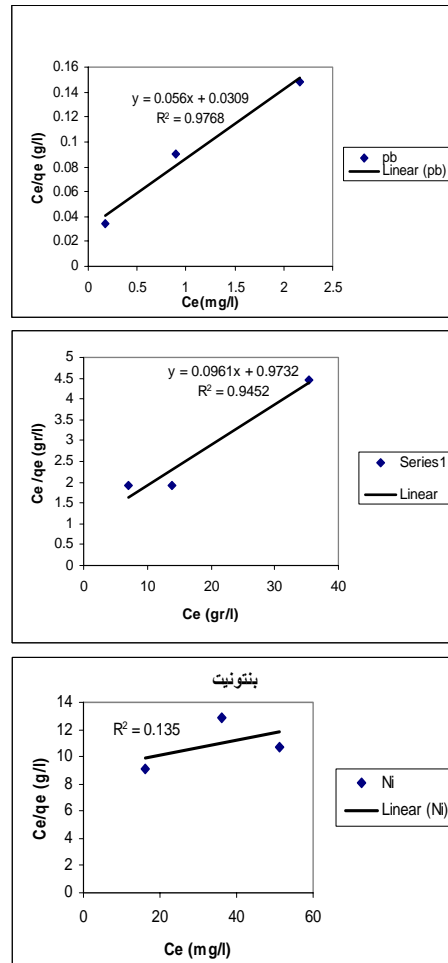
شکل ۳- ایزوترم جذب یونهای سرب، مس و نیکل توسط بنتونیت (غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۵ دقیقه)

۳-۲- انطباق نتایج آزمایش با معادلات ایزوترم جذب

ایزوترم های فرندلیچ در نمودار ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود. رسم لگاریتمی q_e بر حسب C_e یک خط راست با شیب $1/n$ و عرض از مبدا $\log k_f$ می باشد. و رسم C_e/q_e بر حسب C_e یا به عبارت دیگر ایزوترم های لانگمور در نمودار ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکلهای و ضرایب همبستگی به دست آمده، جذب سرب و نیکل بیشتر از معادله جذب فرندلیچ پیروی می کنند ($R^2 > 0.99$ و $R^2 > 0.93$ به ترتیب برای سرب و نیکل) و جذب مس بیشتر از معادله لانگمور پیروی می کند ($R^2 > 0.95$).



شکل ۴- ایزوترم های فرندلیچ برای جذب سرب، مس، نیکل توسط بنتونیت



شکل ۵- ایزوترم های لانگمور برای جذب سرب، مس، نیکل توسط بنتونیت

جدول ۳- ضرایب همبستگی و ثابت ایزوترمهای لانگمور و فرندلیچ حاصل از جذب سرب، مس، نیکل توسط بنتونیت ضرایب همبستگی و ثابتهای ایزوترمهای لانگمور و فرندلیچ

فرندلیچ			لانگمور			فلزات
R^2	K_f	n	R^2	K_l	S_m	
۰/۹۹	۱۰/۶۲	۲/۶۴	۰/۹۸	۰/۴۵	۱۷/۰۶	سرب
۰/۷۷	۱/۶۸	۲/۱۶	۰/۹۵	۱۰/۱۲	۱۰/۴۱	مس
۰/۹۳	۰/۱۸	۱/۲۵	۰/۱۳	۱۷۳/۵۹	۱۸/۶۲	نیکل

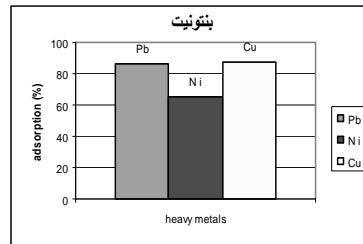
با توجه به نمودارهای ۵ و ۴ و ضرایب همبستگی به دست آمده، جذب سرب و نیکل بیشتر از معادله فرندلیچ و جذب مس از معادله لانگمور پیروی می کند. در تحقیقی که بر روی جذب سرب، مس، نیکل، کروم از محلول آبی توسط رس Polygonskite انجام گردید نشان داده شد که داده های جذب از مدل لانگمور و فرندلیچ پیروی می کند و مدل لانگمور فرایند جذب را بهتر از مدل فرندلیچ توصیف می کند [۷].

در پژوهشی دیگر که بر روی جذب مس و روی از آبهای باطله توسط جاذب های رسی تغییر یافته انجام شده است فرایند جذب با مدل لانگمور توصیف می شود [۱۰].

۳-۳- جذب فلزات توسط بنتونیت در سیستم چند جزئی

در سیستم چند جزئی جذب مخلوط کاتیونهای سرب، مس و نیکل توسط بنتونیت مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است روند جذب به صورت $Ni^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$ می باشد که با روند جذب در سیستم یک جزئی متفاوت است.

در تحقیقی که بر روی جذب سرب، مس، روی و کادمیم توسط کائولینیت انجام گرفت روند جذب در سیستم تک جزئی به صورت $Cd > Pb > Zn > Cu$ و در سیستم چند جزئی به صورت $Cd > Zn > Cu > Pb$ گزارش شده است [۴، ۵].



شکل ۶- جذب سرب، مس و نیکل توسط بنتونیت در سیستم چند جزئی (غلظت فلزات ۲۵ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۵ دقیقه)

۴- نتیجه گیری

- ۱- امکان استفاده از بنتونیت به عنوان جاذب برای جذب سرب، مس، نیکل از محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفت.
- ۲- در سیستم تک جزئی میزان جذب سرب به طور قابل توجهی بیشتر از مس و نیکل بود. در کمتر از ۵ دقیقه میزان جذب سرب بیشتر از ۹۸ درصد خواهد بود.
- ۳- در مطالعات جذب به روش ناپیوسته افزایش غلظت اولیه فلزات باعث کاهش درصد جذب و افزایش میزان جذب به ازاء واحد وزن جاذب شد.
- ۴- اطلاعات به دست آمده از آزمایش مطابق با معادلات ایزوترم لانگموور و فرنرندلیچ بود که فرایند جذب سرب و نیکل بیشتر از ایزوترم فرنرندلیچ پیروی می کرد و داده های جذب مس با ایزوترم لانگموور تطابق بیشتری داشت.
- ۵- نتایج نشان می دهد که روند جذب در سیستم یک جزئی متفاوت از سیستم چند جزئی می باشد در سیستم یک جزئی روند جذب به صورت $Pb > Cu > Ni$ می باشد و در سیستم چند جزئی روند جذب به صورت $Cu > Pb > Ni$ می باشد.

تقدیر و تشکر

از تمامی کارمندان آزمایشگاه کنترل و نظارت بر مواد غذایی رفسنجان که در اجرای این کار تحقیقاتی زحمات زیادی متحمل شدند و همچنین از سرکار خانم حسینی و کارشناسان بخش شیمی و سم شناسی برای هماهنگی در انجام آزمایشها تشکر و قدردانی به عمل می آید.

مراجع

- (1) Erdem, E. , Karapiner, N. , Donat, R. ,;2004; " The removal of heavy metal cations by natural zeolites" Journal of Colloid and Interface Sci. ,No. 280, pp. 309-314.
- (2) Echeverria JC, Morera MT, Mazkieran C.Garrido,;1998; " Competitive sorption of heavy metals by soils isotherms and fractional factorial experiments" Environmental pollution, No.101, pp. 257-284.
- (3) <http://www.ngdir.com/minmineral/>
- (4) Jorg C. Miranda-Trevino, Cynthia A. Coles, ;2003; "Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH" Applied Clay Sci. , No.23, pp.133-139.
- (5) Kozak, M. , Domka, L. , Skrzypczak, A. ,;2002; " Adsorption of the quaternary ammonium salts on Bentonite" Physicochemical problems of mineral processing ,No. 36, pp. 299-306.
- (6) Pandey, N. , Sharma, C.P. ;2002; " Effect of heavy metals Co^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} on growth and metabolism of cabbage" Plant Sci. ,No. 163, pp. 753-758.
- (7) Potgieter, J.H. , Potgieter_vermaak, S.S. , Kalibantonga, P.D. ,;2006; " Heavy metals removal from solution by polygorskite clay" Minerals Engineering, No. 19, pp. 463-470.
- (8) Peric, J. ,Trago, M. ,Vukojevic Medvidovic N. ,;2004; " Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite –a comparison of adsorption isotherms" Water Research , No.38, pp.1893-1899.
- (9) Sa-Hsia Lin, Ruey-Shin Juang,;2002; " Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite" J. Hazardous Materials, NO. B92, pp. 315-326.
- (10) Vengris, T. ,Binkiene, R. , Sveikauskaite, A. ,;2001; "Nickel, copper and zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent" Applied Clay Science, No.18, pp.183-190.
- (11) Wimgenfelder, U. ,Nowack, B. , Furrer, G. , Schulin, R.;2006; " Adsorption of pb and Cd by amin-modified zeolite" Water Research, No. 39, pp. 3287-3297.