



## حذف فلزات سنگین از پسماندهای سنتزی توسط بنتونیت طبیعی و بنتونیت فعال شده با اسید

سیدحمید جزایری<sup>۱</sup>، مجید حیاتی آشتیانی<sup>۱</sup>، سیدنظام‌الدین اشرفی‌زاده\*<sup>۱</sup>، محمد قنادی‌مراغه<sup>۲</sup>، احمد نوزاد گلی‌کند<sup>۲</sup>  
۱- آزمایشگاه تحقیقاتی صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶، تهران - ایران  
۲- پژوهشگاه چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

**چکیده:** در این پژوهش به بررسی امکان استفاده از بنتونیت (مونت‌موریلونیت) طبیعی و فعال شده با اسید به عنوان جاذبی ارزان و در دسترس برای حذف فلزات سنگین از پسماندهای مایع سنتزی پرداخته شده است. بنتونیت یکی از کانی‌های رسی آلومینوسیلیکاتی لایه‌ای است که مهم‌ترین فاز سازنده آن مونت‌موریلونیت می‌باشد که دارای حفرات و ساختاری در ابعاد نانو است (نانو ساختار و حفره‌ای مونت‌موریلونیت). مونت‌موریلونیت کلیه‌ی خواص بنتونیت را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در مرحله‌ی بعدی اثر فعال‌سازی اسیدی در جذب دو فلز سرب (Pb) و تالیوم (Tl) مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق، پس از کانی‌شناسی، تجزیه‌ی عنصری و دانه‌بندی، جذب فلزات سنگین چون Cr، Co، Cu، Fe، Pb، Ni، Tl و Zn بر روی پنج نمونه S2-RAW، S3-RAW، ES3-RAW، G1-RAW، GH1-RAW بررسی شد. سپس در فرایند فعال‌سازی اسیدی، از سولفوریک اسید برای تقویت قابلیت جذب بنتونیت استفاده شد و اثر غلظت، نسبت مایع به جامد، زمان و دمای فعال‌سازی بر میزان جذب دو فلز سنگین سرب و تالیوم بر روی دو نمونه‌ی طبیعی و فعال شده‌ی ES3-RAW و GH1-RAW مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی موارد فاز غالب نانومونت‌موریلونیت موجود در بنتونیت‌ها به علت ساختار ویژه‌ی نانومونت‌موریلونیتی، از قابلیت جذب بیش‌تری نسبت به سایر رس‌ها برخوردار بوده است.

**واژه‌های کلیدی:** بنتونیت، جذب سطحی، فعال‌سازی اسیدی، فلزات سنگین، نانو ساختار و نانو حفره‌ای مونت‌موریلونیت

## Heavy Metal Removal from Synthetics Wastes by Natural and Acid-Activated Bentonites

S.H. Jazayeri<sup>1</sup>, M. Hayati Ashtiani<sup>1</sup>, S.N. Ashrafizadeh\*<sup>1</sup>, M. Ghannadi Maragheh<sup>2</sup>, A. Nozad Golikand<sup>2</sup>

1- Mineral Processing Laboratory, Chemical Engineering Department, Iran University of Science and Technology, P.O. Box: 16846-13114, Tehran-Iran

2- Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

**Abstract:** This paper examines heavy metals removal from synthetics wastes by the use of natural and sulfuric acid-activated bentonite so that a cheap adsorbent can be attained for removing these metals from the wastes. Bentonite is a 2:1 layer aluminosilicate whose dominant mineral is montmorillonite which is a nano-structure and nanoporous material. Montmorillonite affects all the properties of bentonite. In the next step, the effect of acid activation on the adsorption of both of lead (Pb) and thallium (Tl) is studied. In this research, after the mineralogical and chemical composition analyses by X-ray diffraction and fluorescence (XRD and XRF) methods, granulometric analysis is carried out on five samples namely, S2-RAW, S3-RAW, ES3-RAW, G1-RAW and GH1-RAW to remove the heavy metals such as Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Tl, Ni, and Zn accompanying atomic absorption spectroscopy (AAS). Then, the effect of four factors including concentration, liquid to solid ratio (L/S), time, and activation temperature in acid activation process were studied. This process is done by a mineral acid, sulfuric acid, to promote the adsorbability of lead and thallium in both natural and activated types of ES3-RAW and GH1-RAW. In all case, due to the presence of dominant mineral of nano-montmorillonite and its unique structure, montmorillonite has a higher adsorbability in comparison with that of the other clay minerals.

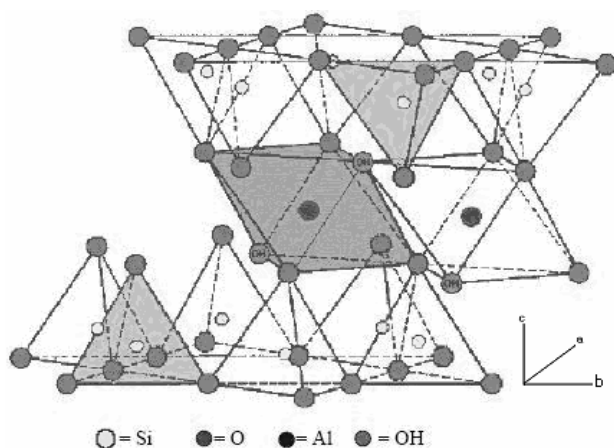
**Keywords:** Bentonite, Adsorption, Acid-Activation, Heavy Metals, Nanostructured and Nanoporous Montmorillonite



## ۱- مقدمه

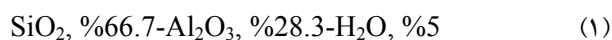
## جدول ۱- مقایسه‌ی قیمت برخی از جاذب‌های معمولی.

مرجع	قیمت (U.S.\$ kg <sup>-1</sup> )	نوع جاذب	مرجع	قیمت (U.S.\$ kg <sup>-1</sup> )	جاذب
[۷]	۰٫۲۳	Peat	[۳]	۰٫۰۴-۰٫۱۲	رس
[۸]	۰٫۳۴	Coconut shell charcoal (CSC)	[۴]	۲۰-۲۲	کربن فعال صنعتی
[۹]	۰٫۰۲	Sphagnum moss peat	[۵]	۱۵٫۴۳	زنولیت
[۱۰]	۱٫۵	یرلیت	-	۱٫۰۷	سلولز کروی
-	۰٫۰۶	لیگنین	[۶]	۰٫۰۳-۰٫۱۲	کلینولیت
[۱۱]	۱۵٫۴۳	چیتوسان	[۶]	۰٫۰۳-۰٫۱۲	شبابزیت



شکل ۱- ساختار مونتوریلونیت.

در نتیجه، ابعاد محور «C» در مونتوریلونیت از مقدار کمینه‌ی  $9.6 \text{ \AA}$  در وقتی که هیچ مولکول قطبی بین لایه‌ها موجود نمی‌باشد تا مقادیر بالاتر متغیر است. فاصله‌ی محوری «C» براساس کاتیون‌های موجود در بین لایه‌های سیلیکاتی نیز متغیر است. فرمول مونتوریلونیت  $(\text{Si}_{7/8}\text{Al}_{1/8})^{IV}(\text{Al}_{2/3}\text{Mg}_{1/6})^{VI}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  می‌باشد و ترکیب درصد شیمیایی نظری آن بدون در نظر گرفتن مواد میان لایه‌ای این است



فرمول مونتوریلونیت، نشان‌دهنده‌ی جانشینی  $\text{Si}^{4+}$  با  $\text{Al}^{3+}$  در لایه‌ی چهاروجهی و جانشینی  $\text{Al}^{3+}$  با  $\text{Mg}^{2+}$  در لایه‌ی هشت‌وجهی است. بار لایه‌ای خالص مونتوریلونیت نیز برابر است با

$$[7.8(+4)]+[0.2(+3)]+[3.4(+3)]+[0.6(+2)] \\ +[20(-2)]+[4(-1)]=-0.8\text{Charge/unit cell}$$

اصطلاح «کانی رسی»<sup>(۱)</sup> برای فیلسیلیکات‌های (لغت مخصوص ساختارهای سیلیکاتی لایه‌ای) خاصی چون سیلیکات‌های آلومینیمی یا منیزیمی لایه‌ای و آبدار با اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر از  $2\mu\text{m}$  به کار می‌رود. واژه‌ی «رس» نیز از دیدگاه علمی به آن بخش از ذرات غیرآلی کلوییدی خاک اطلاق می‌شود که ابعاد ذرات آن کوچک‌تر از  $2\mu\text{m}$  هستند. این تعریف بدون در نظر گرفتن ترکیب و ساختار بلورین رس به کار می‌رود [۱ و ۲]. ویژگی‌هایی نظیر سطح مخصوص بالا، مقاومت شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه‌ای، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا موارد استفاده‌های بسیاری از خاک‌های رسی را به عنوان جاذب‌های طبیعی برای حذف فلزات سنگینی از پساب‌های صنعتی در سال‌های اخیر به همراه داشته است. مطابق جدول ۱، از مقایسه‌ی قیمت برخی از جاذب‌ها با خاک‌های رسی مشخص می‌شود که خاک‌های رسی به لحاظ قیمت نیز می‌توانند جاذب‌های مناسب و ارزان قیمتی حتی در مقایسه با زنولیت‌ها باشند [۳ تا ۱۱].

بنتونیت ماده‌ای معدنی است که مخلوط تعداد زیادی از کانی‌های مختلف رسی و گاه‌آه غیررسی است. مهم‌ترین عمده‌ترین کانی رسی آن مونتوریلونیت است که کلیه‌ی خواص بنتونیت را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

توصیف ساختار قابل قبولی از مونتوریلونیت که مهم‌ترین سازنده‌ی بنتونیت است در سال ۱۹۳۵ توسط مارشال انجام پذیرفت [۱۲]. براساس این مشاهدات، مونتوریلونیت از دو لایه‌ی نازک چهاروجهی سیلیس که در وسط آن لایه‌ی نازک هشت‌وجهی آلومینا قرار دارد، تشکیل شده است (شکل ۱) [۱۳]. لایه‌ی چهاروجهی و هشت‌وجهی به گونه‌ای به هم دیگر متصل می‌شوند که گوشه‌های لایه‌ی چهاروجهی سیلیسی و یکی از لایه‌های هیدروکسیلی لایه‌ی هشت‌تایی تشکیل لایه‌ی مشترک می‌دهند. اتم‌های این لایه که در هر دو لایه مشترک هستند، به جای هیدروکسیل، اکسیژن می‌باشند.

واحدهای سیلیکا-آلومینا-سیلیکا در جهت‌های «a» و «b» پیوسته بوده و در جهت «c» به یک‌دیگر چسبیده‌اند. به هنگام چسبیدن این واحدها به یک‌دیگر، لایه‌های اکسیژنی هر واحد با اکسیژن واحدهای همسایه مشترک می‌باشند. به این دلیل، پیوندی خیلی ضعیف و شکاف قابل ملاحظه‌ای بین این واحدها پدید می‌آید [۱۴]. پی‌آمد مشخصات ساختاری این نوع رس آن است که آب و مولکول‌های قطبی به سادگی وارد فضای بین لایه‌ها می‌شوند که این امر به انبساط لایه‌ای در جهت بلورشناختی «c» منجر می‌شود.



جدول ۳- دانه بندی نمونه های مختلف.

GH1-RAW (g)	G1-RAW (g)	ES3-RAW (g)	S3-RAW (g)	S2-RAW (g)	Mesh No. ( $\mu\text{m}$ )
۳۱,۸۳	۴۶,۳۲	۱۰,۸۵	۷	۴,۴۱	-۱۶+۱۲۰ (-۱۱۹۰+۱۲۵)
۲۳,۵۴	۲۴,۴۴	۲۱,۳۴	۲۹,۵۳	۲۵,۲۴	-۱۲۰+۲۰۰ (-۱۲۵+۷۱)
۱۷,۱۷	۱۲,۶۷	۲۳,۲۶	۲۳,۱۷	۱۷,۱۰	-۲۰۰+۳۲۵ (-۷۱+۴۰)
۶,۵۵	۱,۲۱	۴,۲۰	۱۰,۱۱	۱۰,۲۲	-۳۲۵+۴۰۰ (-۴۰+۳۶)
۱۹,۲۸	۱۳,۲۵	۴۰,۲۰	۲۹,۳۲	۴۲,۶۶	(-۳۶)-۴۰۰
۹۸,۹۱	۹۷,۸	۹۹,۸۵	۹۹,۱۳	۹۹,۶۳	جمع کل (g)

### ۳-۲ تعیین میزان جذب فلزات سنگین

به منظور تعیین میزان جذب فلزات سنگین برای بنتونیت و بنتونیت فعال شده با اسید از ضریب توزیع  $K_d$  (فرمول ۲) و شرایط زیر استفاده شد. به  $0.3\text{g}$  از هر نمونه ی بنتونیت طبیعی یا فعال شده با اسید پس از انتقال به ظرف پلی اتیلنی درب دار مقدار  $25\text{ml}$  از نمک نترات های کاتیون های مورد نظر  $\text{Cr}$ ،  $\text{Co}$ ،  $\text{Cu}$ ،  $\text{Fe}$ ،  $\text{Pb}$ ،  $\text{Ni}$  و  $\text{Zn}$  اضافه و در دمای  $25^\circ\text{C}$  به مدت  $24$  ساعت در تکاننده با تندی  $250$  دور در دقیقه هم زده شد. میزان جذب توسط بنتونیت فعال و غیرفعال با استفاده از روش طیف سنجی جذب اتمی (AAS) تعیین گردید.

$$K_d = [(C_o - C_i) / C_i] * (V / M) \quad (2)$$

که در آن،

$K_d$  ضریب توزیع (ml/g)،

$C_o$  غلظت اولیه (ppm)،

$C_i$  غلظت نهایی (ppm)،

$V$  حجم محلول اولیه (در این جا  $25\text{ml}$ )،

$M$  وزن جاذب یا مبادله کننده (در این جا  $0.3\text{g}$ ) می باشد.

### ۳- یافته ها و بحث

#### ۳-۱ آنالیز XRD

بر اساس اطلاعات جدول ۲ و شکل ۲ قله های تیز اول، مربوط به خانواده ی کانی های رسی اسمکتیتی می باشد که مونتموریلونیت مهم ترین عضو آن و کانی رسی سازنده ی بنتونیت می باشد. علاوه بر فاز غالب مونتموریلونیت، سایر کانی ها چون کریستوبالیت،

بار منفی خالص نیز توسط کاتیون های جذب شونده در بین لایه ها و در اطراف لبه ها خنثی می شود.

مونتموریلونیت یک کانی رسی با قابلیت جاننشینی ایزومورفی<sup>(۲)</sup> بالا می باشد. کاتیون های قابل تعویض در ساختار ۲:۱ لایه ای T:O:T آن با بار منفی تولیدی در اثر جاننشینی ایزومورفی موازنه می شوند. سینتیک تبادل کاتیون های قابل تبادل سریع می باشد و کاتیون هایی نظیر  $\text{Na}^+$  و  $\text{Ca}^{2+}$  که در بخش های خارجی تر قرار دارند با کاتیون های محلول به سادگی مبادله می شوند و غلظت آن را تغییر می دهند. جذب فلزات سنگین از پسماند مایع به pH محلول نیز بستگی دارد.

بر اساس تعریف لامار [۱۵] «فعال سازی»<sup>(۳)</sup> نوعی فرآوری شیمیایی یا فیزیکی است که برای نوع معینی از خاک های رسی استفاده می شود تا قابلیت جذب آن را افزایش دهد. بر اساس تعریف گرگ [۱۶]، لغت «فعالیت» بیان گر نوعی فعالیت شیمیایی یا فیزیکی - شیمیایی است که افزایش آن با افزایش مساحت سطح جامد معمولاً ناچیز است [۱۷ و ۱۸].

### ۲- روش تحقیق

#### ۲-۱ آنالیزهای XRD و XRF

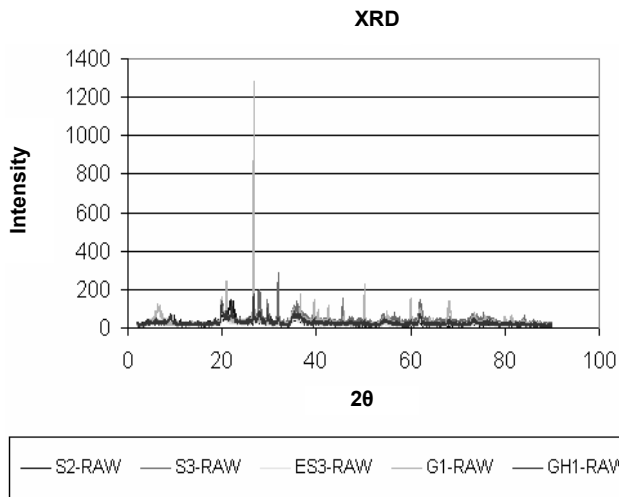
برای انجام آزمایش ها از ۵ نمونه ی طبیعی بنتونیت با نام های GH1-RAW و G1-RAW، ES3-RAW، S3-RAW، S2-RAW استفاده شد (جدول ۲). عملیات کانی شناسی و تجزیه ی عنصری نمونه های فوق با استفاده از تکنیک های XRD و XRF و دستگاه های XRD مدل Philips PW 1800 و XRF مدل Oxford ED-2000 انجام پذیرفت.

#### ۲-۲ دانه بندی

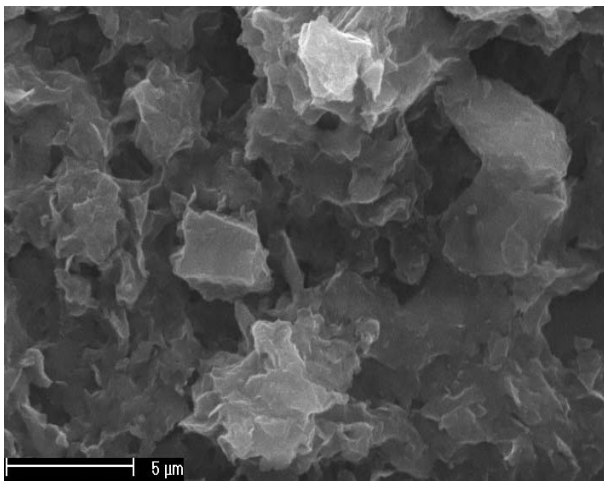
با استفاده از تعدادی الک، محدوده هایی برای توزیع دانه بندی ایجاد و درصد فازی و مینرالی بنتونیت در این محدوده ها مشخص شد. بدین ترتیب سهم کانی های رسی به ویژه مونتموریلونیت و غیررسی در هر محدوده ی دانه بندی تعیین گردید (جدول ۳).

#### جدول ۲- نتایج تجزیه ی نمونه های مختلف با استفاده از تکنیک XRD.

نمونه	نتایج آنالیز
S2-RAW	مونتموریلونیت، زئولیت، کریستوبالیت، هالیت
S3-RAW	مونتموریلونیت، کریستوبالیت، کوآرتز، هالیت، آلبیت (فلدسپار)، باریت، باسانیت
ES3-RAW	مونتموریلونیت، کریستوبالیت، کوآرتز، آلبیت (فلدسپار)
G1-RAW	مونتموریلونیت، کریستوبالیت، کوآرتز
GH1-RAW	مونتموریلونیت، کریستوبالیت، کوآرتز، کلسیت



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های مختلف.



شکل ۳- عکس مونتوریلونیت S2-RAW که بیان‌گر اندازه‌ی ریز و ساختار پولکی آن می‌باشد.

کوارتز و گاهاً هالیت، آلبیت (فلدسپار) و کلسیت نیز مشاهده گردید. تنها نمونه‌ی S2-RAW (شکل ۳) دارای زئولیت می‌باشد که از نوع طبیعی آن و از خانواده‌ی هیولاندیت می‌باشد. با بررسی بیش‌تر نام این عضو کلینوپتیلولایت تعیین شد [۱۹]. زئولیت‌ها به علت ساختار شبکه‌ای، از قابلیت جذب بالایی برای فلزات سنگین برخوردار می‌باشند.

### ۳-۲- آنالیز XRF

نتایج تجزیه‌ی عنصری نمونه‌های مختلف با استفاده از تکنیک XRF در جدول ۴ نشان داده شده است. درصد  $Al_2O_3$  در نمونه‌ی ES3-RAW نسبت به سایر نمونه‌ها بیش‌تر است و از آن جهت که سایر فازهای تشکیل‌دهنده‌ی آن  $Al_2O_3$  ندارند نتیجه می‌شود که سهم فاز مونتوریلونیت بیش‌تر می‌باشد و مطابق با جداول ۲ و ۳ نیز میزان کانی‌های رسی آن، مونتوریلونیت در محدوده‌ی ابعاد کوچک‌تر از مش ۴۰۰ یا  $3.6\mu m$ ، بیش‌تر از بقیه محدوده‌ها است (در جدول ۳ منظور از  $120+16$ - ذراتی است که از غربال با مش ۱۶ عبور کرده‌اند یعنی، ریزتراند و از غربال با مش  $120+120$  عبور نکرده‌اند یعنی، درشت‌تراند و روی الک با مش  $120+120$  باقی مانده‌اند) میزان جذب بیش‌تری برای آن پیش‌بینی می‌شود. نتایج به دست آمده برای میزان جذب (جدول ۵) نیز پیش‌بینی فوق را تأیید می‌نماید.

جدول ۴- نتایج تجزیه‌ی عنصری نمونه‌های مختلف با استفاده از تکنیک XRF.

GHI-RAW	GI-RAW	ES3-RAW	S3-RAW	S2-RAW	آلایت
۲	۱٫۴	۱	۲٫۲	۰٫۷	% Na <sub>2</sub> O
۲	۳٫۸	۲٫۲	۳٫۶	۱٫۴	%MgO
۱۳٫۲	۱۶	۲۲	۱۴٫۳	۱۰٫۳	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۷۱٫۶	۷۴٫۲	۷۱٫۶	۶۴٫۴	۸۱	%SiO <sub>2</sub>
۰٫۳	۰٫۵	۰٫۷	۰٫۶	۰٫۲	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۰٫۳	۰٫۵	-	۵٫۵	۱٫۴	%SO <sub>3</sub>
۰٫۲	-	۳۰۰ppm	۵٫۵	۱٫۴	%Cl
۰٫۴	۰٫۳	۰٫۱	۰٫۲	۰٫۸	%K <sub>2</sub> O
۲٫۹	۱٫۷	۰٫۲	۰٫۲	۱٫۶	%CaO
۰٫۵	۰٫۱	۸۵۰ppm	۰٫۵	۰٫۲	%TiO <sub>2</sub>
۳٫۶	۰٫۸	۱٫۸	۲	۱٫۸	%TFeO*
۲	۱٫۴	۱	۲٫۵	۱٫۲	% H <sub>2</sub> O

\*TFeO=FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**جدول ۵-** میزان جذب و ضریب توزیع ( $K_d$ ) عناصر  $(Cr^{3+}) Cr$ ،  $(Co^{2+}) Co$ ،  $(Cu^{2+}) Cu$ ،  $(Fe^{3+}) Fe$ ،  $(Pb^{2+}) Pb$ ،  $(Ti^{+}) Ti$ ،  $(Ni^{2+}) Ni$  و  $Zn$  برای ۵ جذب  $S_2$ -RAW،  $S_3$ -RAW،  $ES_3$ -RAW و  $G_1$ -RAW.

Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ti <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	کاتیون جذب شده
۳۲۷	۲۹۳	۲۰۴۴	۱۰۳۶	۱۸۵	۳۱۸	۲۹۵	۱۷۳	غلظت اولیه (ppm)
۵۰	۱۲۲	۷۰۰	۱۱۲	۸۸	۴۰	۶۰	۶۵	غلظت نهایی برای $S_2$ -RAW بر حسب ppm
۴۵۶	۱۲۶	۱۶۰	۶۸۸	۹۲	۵۷۱	۳۲۶	۲۱۳۵	$K_d$ برای $S_2$ -RAW
۸۷	۱۱۱	۱۱۵۰	۹	۱۳۹	۷۶	۸۲	۱،۵	غلظت نهایی برای $S_3$ -RAW بر حسب ppm
۲۲۸	۱۳۷	۶۵	۹۵۰۹	۲۷	۲۶۵	۲۱۵	۹۵۲۸	$K_d$ برای $S_3$ -RAW
۹	۲۱	۱۵۵۰	۱۳	۱۰۱	۱۲	۲۲	۱	غلظت نهایی برای $ES_3$ -RAW بر حسب ppm
۲۷۸۵	۱۰۷۹	۲۷	۶۵۵۸	۶۹	۲۰۳۷	۱۰۱۰	۱۴۳۳۳	$K_d$ برای $ES_3$ -RAW
۷۱	۹۵	۱۴۳۰	۲۶۵	-	۱۰۰	۱۱۲	۹،۵	غلظت نهایی برای $G_1$ -RAW بر حسب ppm
۲۹۸	۱۷۲	۳۶	۲۴۲	-	۱۸۰	۱۳۵	۱۴۳۴	$K_d$ برای $G_1$ -RAW
۶۳	۱۷۵	۱۲۳۰	۲۲۲	-	۸۰	۱۰۱	۳	غلظت نهایی برای $GH_1$ -RAW بر حسب ppm
۳۴۶	۵۶	۵۵	۳۹۶	-	۲۴۸	۱۵۹	۴۷۲۲	$K_d$ برای $GH_1$ -RAW*

\* شرایط  $K_d$ های حاصله:  $V=25$  cc،  $M=0.3$  g و با غلظت‌های اولیه و ثانویه داده شده.

مدل درجه دوم سرعت جذب کبالت را بهتر توصیف می‌نماید و جذب آن گرماساز است [۲۱]. در pH بالاتر از ۸ کبالت به صورت رسوب از محلول جدا می‌شود. در این عملیات جذب، علاوه بر دلایلی نظیر میزان مونتموریلونیت و سایر ناخالصی‌ها، تغییر ساختار و تبادل کاتیون با محلول آبی منجر به جذب بیش‌تر  $Co^{2+}$  از محلول می‌شود. در این بررسی به علت pH تقریباً بالای بنتونیت‌ها و محلول که در حد آب مقطر است، میزان جداسازی  $Co^{2+}$  کم می‌باشد. قسمتی از  $Co^{2+}$  به صورت رسوب از محلول جدا شد.

در مورد مس، نشان داده شده است که افزایش pH، میزان جذب مس (II) را افزایش می‌دهد. اما تشکیل رسوب در  $pH > 6$  عامل بازدارنده در افزایش بیش‌تر pH است و فعال‌سازی اسیدی مونتموریلونیت باعث افزایش جذب مس (II) می‌گردد که علت آن افزایش سطح و حجم منافذ می‌باشد [۱۳].  $ES_3$ -RAW، که خود به علت سدیمی بودن، pH آب مقطر محلول را به سمت بازی افزایش می‌دهد، باعث جداسازی بیش‌تر فلز مس به روش غالب رسوب و با درجه‌ی کم‌تر به روش جذب سطحی می‌گردد. پس از  $ES_3$ -RAW بیش‌ترین میزان جذب مربوط به بنتونیت زئولیت‌دار  $S_2$ -RAW می‌باشد ( $K_d = 571$ ). این پدیده علاوه بر رسوب‌گذاری، به ساختار شبکه‌ای زئولیت‌ها نیز مربوط می‌باشد که خود منجر به گیر افتادن و رسوب بیش‌تر کاتیون‌های  $Cu^{2+}$  در داخل ساختار می‌شود. هم‌چنین، pH پایین ( $pH=7.5$ ) و وجود مکان‌های اسیدی برونستدی و لویسی، بر میزان جذب  $S_2$ -RAW به روش جذب سطحی در مقایسه با  $ES_3$ -RAW می‌افزاید.

### ۳-۳ ضریب توزیع $K_d$

نتایج به دست آمده برای ضرایب توزیع یون‌های  $Co^{2+}$ ،  $Cr^{3+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Fe^{3+}$ ،  $Pb^{2+}$ ،  $Ti^{+}$  و  $Ni^{2+}$  در جدول ۵ آورده شده‌اند.

جذب کروم (III) بر روی بنتونیت گرماساز و جذب کروم (VI) بر روی آن گرماساز است [۲۰]. در مورد حذف کروم (III)، علاوه بر عامل تبادل یونی، پیوندهای شکسته شده در لبه‌های رسی به ویژه مونتموریلونیت و میزان تشکیل رسوب  $Cr(OH)_3$  نیز مؤثر می‌باشند. در مورد نمونه‌ی  $ES_3$ -RAW، علاوه بر تمامی موارد فوق میزان بالای مونتموریلونیت نمونه نیز منجر به جذب بالای  $Cr^{3+}$  شده است و pH بالای این نوع بنتونیت ( $pH=10$ ) به علت تولید گروه‌های هیدروکسیلی به فرایند جذب و رسوب بیش‌تر کروم به صورت  $Cr(OH)_3$  کمک می‌نماید. به این علت میزان جذب کروم بیش‌تر از سایر فلزات گزارش شده است.

علت این که بنتونیت کلسیک  $GH_1$ -RAW از ظرفیت جذب کم‌تری نسبت به بنتونیت سدیک  $ES_3$ -RAW برخوردار می‌باشد این است که رسوب هیدروکسید فلزی ظرفیت جذب  $H^+$  کم‌تری دارد. نتایج جدول ۶ نیز بیان‌گر صحت این ادعا می‌باشند.

برای کبالت، ظرفیت جذب لانگمویر توسط مونتموریلونیت و مونتموریلونیت فعال شده با اسید به ترتیب،  $28.6$  و  $29.7$   $mg \cdot g^{-1}$  می‌باشد که نسبتاً بالا است، اما بین نوع فعال و غیرفعال آن تفاوت قابل توجهی وجود ندارد هر چند که اثر مثبتی روی جذب دارد.



**جدول ۶-** ظرفیت جذب کادمیم (II) بر روی انواع بنتونیت و مونتموریلونیت (یکای ظرفیت جذب لانگمویر و فروندلیچ، به ترتیب،  $\text{mg g}^{-1}$  و  $\text{mg}^{-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$  می‌باشد).

ظرفیت جذب فروندلیچ	ظرفیت جذب لانگمویر	جاذب
۸۶	۳۲٫۷	مونتموریلونیت
۲٫۵	۲۷٫۷	ZrO-مونتموریلونیت
۴٫۴	۳۰	TBA-مونتموریلونیت
۱۲٫۹	۳۳٫۲	مونتموریلونیت فعال شده با اسید
-	۹٫۳	بنتونیت
-	۲۶٫۲	بنتونیت سدیمی
-	۷٫۳	بنتونیت کلسیمی

میزان جذب تعادلی تالیم برای جاذب‌های مختلف در جدول ۵ گزارش شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان  $\text{Kd}$ ها چندان مناسب نیستند که این بیان‌گر آن است که بنتونیت به تنهایی جاذب مناسبی برای تالیم نمی‌باشد. اما ممکن است به صورت کامپوزیت یا برای جداسازی دو فلز از یک‌دیگر نظیر جداسازی سرب از تالیم مناسب باشد زیرا بنتونیت نسبت به سرب از توان جذب بالا و نسبت به تالیم از توان جذب پایینی برخوردار است. لذا می‌تواند این دو فلز را از یک‌دیگر جدا نماید. سیمسک و دیگران [۲۳] با تهیه‌ی نوعی کامپوزیت نشان داده‌اند که میزان جذب تالیم (I) به مقدار قابل توجهی نسبت به زمانی که صرفاً از بنتونیت استفاده می‌شود، افزایش می‌یابد. بیش‌ترین میزان جذب تالیم متعلق به نمونه‌ی  $\text{S2-RAW}$  و کم‌ترین میزان آن متعلق به نمونه‌ی  $\text{ES3-RAW}$  می‌باشد.

در رابطه با نیکل، علت جذب پایین در نمونه‌ی  $\text{GH1-RAW}$  علاوه بر حضور ناخالصی‌های تشخیص داده شده در آنالیز XRD که منجر به کاهش سهم میزان مونتموریلونیت می‌گردد، نوع بنتونیت کلسیمی نیز می‌باشد.  $\text{Ca-GH1-RAW}$  که براساس XRF انجام شده بالاترین میزان  $\text{CaO}$  ۲٫۹۰٪ را دارا است. آیوسو و سانچز [۲۴] نشان داده‌اند که جذب نیکل گرمازا است.

خاک‌های رسی کلسیمی از ظرفیت جذب کم‌تری نسبت به  $\text{H}^+$  برخوردارند [۱۴] که بیان‌گر رسوب کم‌تر هیدروکسید فلزی می‌باشد. هم‌چنین ظرفیت تبادل کاتیونی کم‌تر این نوع بنتونیت‌ها، و مقدار بار بیش‌تر  $\text{Ca}^{2+}$  نسبت به  $\text{Na}^+$  نیز می‌تواند باعث کاهش ظرفیت جذبی  $\text{Ni}^{2+}$  شود. مقایسه‌ی نتایج دو نوع بنتونیت کلسیمی و سدیمی  $\text{GH1-RAW}$  و  $\text{ES3-RAW}$  بیان‌گر صحت این گفته می‌باشد.

جذب آهن، توسط خاک‌های رسی چندان مورد بررسی قرار نگرفته است. در آزمایش‌های مربوط، pH محلول حاوی کاتیون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  بالاتر از ۴ در نظر گرفته شد تا از احتمال جداشدن کاتیون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  از طریق تشکیل رسوب کاسته شود. نتایج به دست آمده برای سه نمونه‌ی مورد بررسی (۶۲ و  $\text{Kd}=92/27$ ) نشان می‌دهد که بنتونیت طبیعی به تنهایی نمی‌تواند جاذب مناسبی برای جداسازی  $\text{Fe}^{3+}$  باشد. انجام تصحیحات مناسب نظیر فعال‌سازی اسیدی و ستونی شدن<sup>(۴)</sup> از آن جهت که به افزایش سطح و مکان‌های جذب منجر می‌شود و احتمال جذب را افزایش می‌دهد، قابل بررسی است.

علت دیگری که علاوه بر اسیدی بودن محیط برای جذب  $\text{Fe}^{3+}$  می‌توان بیان نمود اشباع شدن سطح جاذب بنتونیت طبیعی در لحظات آغازین جذب می‌باشد که مانع نفوذ کاتیون‌های بیش‌تر  $\text{Fe}^{3+}$  به داخل منافذ و حفرات بنتونیت می‌شود. اسیدی بودن محلول به علت محلول‌مادر اولیه نیز عامل دیگری در میزان جذب پایین می‌باشد. اثر تغییر pH محلول در کارهای آتی قابل بررسی است.

مطالعات سال‌های اخیر در رابطه با جذب سرب نشان داده است که بنتونیت از قابلیت جذب خوبی برای سرب (II) برخوردار است. با افزایش pH از ۱٫۴ به ۳٫۴ میزان جذب از ۳۰ به ۹۴٫۵٪ افزایش یافته است و در pH=۵ این مقدار به ۴۰٪ تقلیل یافته است. نشان داده شده است که حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر سرب (II)- بنتونیت  $52/6 \text{ mg g}^{-1}$  می‌باشد [۲۲].

در پژوهشی دیگر نشان داده شده است که در زمان تعادل ۱۸۰ دقیقه و در دمای  $303\text{K}$  ظرفیت جذب سرب (II) از محلول  $2\text{g/L}$  آن برای مونتموریلونیت طبیعی از  $86/7$  ( $21/6 \text{ mg g}^{-1}$ ) به  $90/7$  ( $22/7 \text{ mg g}^{-1}$ ) افزایش می‌یابد. ۹۶٪ جذب سرب (II) که شدیداً گرمازا نیز می‌باشد. در ۱۰ دقیقه اول اتفاق می‌افتد و بیش‌ترین مقدار سرب (II) در ۴۰ دقیقه جذب می‌شود. زمان حصول تعادل ۱۸۰ دقیقه گزارش شده است. جذب سرب (II) بر روی مونتموریلونیت و مونتموریلونیت فعال شده با اسید از معادله‌ی درجه دوم تبعیت می‌کند که ضرایب ثابت سرعت آن به ترتیب  $8/4 \times 10^{-2}$  و  $11/2 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  گزارش شده است [۲۳ و ۲۴]. میزان جذب تعادلی برای جاذب‌ها در مورد سرب در جدول ۵ گزارش شده است که باز هم بیش‌ترین مقدار آن متعلق به نمونه‌ی  $\text{ES3-RAW}$  می‌باشد [۱۴].



GH1 با زمان‌های فعال‌سازی ۲، ۴ و ۶ ساعت و غلظت‌های ۵، ۶، ۷ و ۸ مول در لیتر سولفوریک اسید می‌باشند.

همان‌طور که از نتایج سمت چپ جدول ۷ در مورد جذب سرب مشخص می‌شود در این قسمت با توجه به نتایج  $K_d$  به دست آمده برای نمونه‌های طبیعی، جداسازی دو فلز Pb و Tl از یک‌دیگر توسط دو جاذب ES3-RAW و GH1-RAW مدنظر می‌باشد.

لازم به ذکر است که Pb و Tl محصولات نهایی واپاشی هسته‌ای  $^{203}Tl$  تولید شده در سیکلوترون می‌باشند. با جداسازی سرب از تالیم، از تالیم در پزشکی هسته‌ای از جمله در تشخیص سرطان تیروئید، و در تصویربرداری از قلب استفاده می‌شود.

عامل مهم‌تر در جذب  $Zn^{2+}$ ، کوچکی ابعاد ذرات آن است که منجر به سطح بیش‌تری می‌شود. با توجه به این که نمونه‌ی ES3-RAW از خانواده‌ی کانی‌های رسی ریز اسمکتیتی دارای بیش‌ترین سهم می‌باشد که مونتموریلونیت مهم‌ترین عضو این مجموعه است، لذا بیش‌ترین میزان جذب  $Zn^{2+}$  تحت شرایط آزمایش مربوط به این نمونه می‌باشد.

### ۳-۴ بنتونیت فعال شده با اسید

از آنجایی که با نمونه‌های ساخته شده در شرایط غلظت ذکر شده بیش‌ترین میزان جذب برای فلز سرب حاصل نگردید، نمونه‌های دیگری نیز مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه‌های شماره ۵۷ تا ۶۸ مربوط به ES3 و نمونه‌های شماره ۶۹ تا ۸۰ مربوط به

**جدول ۷- ضرایب توزیع  $K_d$  محاسبه شده برای جذب فلزات سنگین سرب (Pb) و تالیم (Tl) توسط ۸۰ نمونه‌ی طبیعی و فعال شده‌ی بنتونیت‌های ES3 و GH1 با سولفوریک اسید.**

Pb								Tl							
ES3		GH1		ES3		GH1		ES3		GH1		ES3		GH1	
ردیف	$K_d$	ردیف	$K_d$	ردیف	$K_d$	ردیف	$K_d$	ردیف	$K_d$	ردیف	$K_d$	ردیف	$K_d$	ردیف	$K_d$
۱	۲۳۴۴۸	۲۹	۴۴۳۲	۵۷	۵۰۱۱۸	۶۹	۲۵۸۷۷	۱	۸۸	۲۹	۱۰۲	۵۷	۱۷۳	۶۹	۱۶۵
۲	۲۹۶۶۷	۳۰	۱۹۲۲۱	۵۸	۶۳۲۵۰	۷۰	۷۸۱۶۴	۲	۸۴	۳۰	۹۲	۵۸	۱۵۰	۷۰	۱۶۶
۳	۴۵۹۳۹	۳۱	۱۱۳۵۹	۵۹	۴۴۲۶۵	۷۱	۶۵۵۳۳	۳	۷۳	۳۱	۱۰۱	۵۹	۱۸۴	۷۱	۱۶۷
۴	۵۰۸۶۵	۳۲	۴۰۸۵۰	۶۰	۳۶۷۹۰	۷۲	۶۸۷۸۷	۴	۱۰۵	۳۲	۹۳	۶۰	۱۶۸	۷۲	۲۱۲
۵	۴۸۰۶۷	۳۳	۵۵۲۶۶	۶۱	۳۷۴۵۴	۷۳	۳۹۲۲۵	۵	۸۵	۳۳	۸۸	۶۱	۱۶۸	۷۳	۱۷۴
۶	۴۹۷۹۶	۳۴	۴۸۹۱۷	۶۲	۵۵۸۴۵	۷۴	۷۸۱۶۴	۶	۸۱	۳۴	۸۰	۶۲	۱۷۴	۷۴	۱۸۳
۷	۳۶۲۹۲	۳۵	۴۴۵۸۲	۶۳	۵۸۸۰۹	۷۵	۷۰۵۳۹	۷	۸۹	۳۵	۹۳	۶۳	۱۸۱	۷۵	۱۵۷
۸	۳۹۵۸۳	۳۶	۲۳۶۴۹	۶۴	۵۸۸۰۹	۷۶	۵۹۶۵۴	۸	۱۰۰	۳۶	۱۰۳	۶۴	۱۷۸	۷۶	۱۶۵
۹	۳۵۵۹۱	۳۷	۴۸۳۴۷	۶۵	۶۷۶۶۷	۷۷	۴۳۵۴۷	۹	۹۳	۳۷	۸۹	۶۵	۱۶۳	۷۷	۱۵۴
۱۰	۵۱۶۵۶	۳۸	۴۷۱۱۲	۶۶	۵۴۵۶۱	۷۸	۶۵۵۳۳	۱۰	۹۰	۳۸	۸۶	۶۶	۱۷۲	۷۸	۱۶۵
۱۱	۵۱۹۷۹	۳۹	۴۱۸۸۱	۶۷	۵۵۱۰۴	۷۹	۷۲۳۸۰	۱۱	۸۰	۳۹	۹۴	۶۷	۱۸۴	۷۹	۱۷۸
۱۲	۳۶۵۳۲	۴۰	۵۱۰۲۱	۶۸	۴۸۲۲۶	۸۰	۵۶۲۲۳	۱۲	۹۳	۴۰	۶۵	۶۸	۱۶۷	۸۰	۱۶۲
۱۳	۳۳۶۴۱	۴۱	۴۶۷۱۴					۱۳	۸۱	۴۱	۹۶				
۱۴	۳۱۵۹۰	۴۲	۵۲۳۰۷					۱۴	۸۲	۴۲	۸۴				
۱۵	۴۴۳۲	۴۳	۵۲۱۴۲					۱۵	۷۴	۴۳	۷۵				
۱۶	۵۱۵۷۹	۴۴	۵۴۱۸۴					۱۶	۸۸	۴۴	۷۲				
۱۷	۵۱۳۳۶	۴۵	۵۷۷۶۴					۱۷	۸۵	۴۵	۸۵				
۱۸	۵۲۸۰۶	۴۶	۳۵۳۶۴					۱۸	۷۵	۴۶	۶۰				
۱۹	۴۸۲۰۷	۴۷	۴۴۳۴۳					۱۹	۸۳	۴۷	۸۱				
۲۰	۴۲۷۴۵	۴۸	۴۵۸۱۲					۲۰	۸۵	۴۸	۸۶				
۲۱	۳۸۳۰۳	۴۹	۴۳۵۲۹					۲۱	۱۰۶	۴۹	۸۷				
۲۲	۴۰۴۵۲	۵۰	۴۱۹۸۷					۲۲	۹۳	۵۰	۹۸				
۲۳	۱۳۹۸۸	۵۱	۴۳۹۹۱					۲۳	۹۳	۵۱	۹۸				
۲۴	۴۱۹۸۷	۵۲	۳۲۹۰۷					۲۴	۹۴	۵۲	۸۵				
۲۵	۴۴۷۰۲	۵۳	۳۶۴۵۲					۲۵	۹۹	۵۳	۸۷				
۲۶	۲۲۴	۵۴	۳۵۹					۲۶	۶۳۸	۵۴	۳۶۲				
۲۷	۲۹۶	۵۵	۶۸۱					۲۷	۵۲۰	۵۵	۳۱۲				
۲۸	۳۶۶	۵۶	۸۷۳۶					۲۸	۵۰۳	۵۶	۳۰۰				



شده‌ی  $ES^3$ ، میزان جذب  $Pb^{2+}$  بیش تری نشان می‌دهد (تقریباً ۱/۲ برابر، ردیف ۵۸ و ۷۰ جدول ۷).

همان‌طور که از نتایج جدول ۷ در مورد جذب تالیوم برمی‌آید، فعال‌سازی اسیدی نه تنها باعث افزایش میزان جذب نمی‌شود بلکه میزان جذب  $Tl^+$  در هر دو نوع بنتونیت  $ES^3$  و  $GH_1$  را کاهش می‌دهد. (ردیف‌های ۲۶ تا ۲۸ و هم‌چنین ۵۴ تا ۵۶ تالیوم). بیش‌ترین جذب  $Tl^+$  برای نمونه‌های طبیعی  $ES^3$  و  $GH_1$  مشاهده شده است (ردیف ۲۶ و ۵۴). نکته‌ی قابل ذکر دیگر این است که خردایش دو نمونه‌ی بنتونیت طبیعی از مش ۱۶ تا مش ریزتر ۲۰۰ با وجود این که سطح قابل جذب را افزایش می‌دهد اما از آن جهت که سهم کانی‌های رسی از جمله مونت‌موریلونیت را افزایش می‌دهد، میزان جذب  $Tl^+$  را کاهش داده است؛ یعنی، سهم کانی‌های غیررسی در جذب  $Tl^+$  از سهم کانی‌های رسی بیش‌تر است. همان‌سان که مشاهده می‌شود میزان جذب برای نمونه‌ی طبیعی  $ES^3$  با مش ۱۶ بنتونیت از نمونه طبیعی  $GH_1$  با مش ۱۶ بیش‌تر است (تقریباً ۱/۸ برابر، ردیف‌های ۲۶ و ۵۴). از مقایسه‌ی ردیف‌های ۵۸ و ۷۰ مربوط به بیش‌ترین میزان جذب  $Pb^{2+}$  و ردیف‌های ۲۶ و ۵۴ مربوط به بیش‌ترین جذب  $Tl^+$  برمی‌آید که  $K_d$  مربوط به  $Tl^+$  به مراتب کوچک‌تر از سرب است.

این نتایج نشان می‌دهد که فعال‌سازی اسیدی عامل مناسبی برای جداسازی دو کاتیون  $Pb^{2+}$  و  $Tl^+$  می‌باشد. همان‌طور که از مقایسه‌ی  $K_d$  دو کاتیون  $Pb^{2+}$  و  $Tl^+$  برمی‌آید (شکل ۴)، نمونه‌های شماره ۱۸ و ۴۰ مناسب‌ترین نمونه‌ی فعال‌سازی شده برای جداسازی کاتیون  $Pb^{2+}$  از پسماند حاوی  $Pb^{2+}$  و  $Tl^+$  می‌باشد. بدیهی است که برای نتیجه‌گیری قطعی در این مورد، بررسی محلول‌های حاوی هر دو فلز ضروری است. نمونه‌های فعال‌سازی شده‌ی شماره ۵۸ و ۷۰ نیز دارای  $K_d$ ‌های نسبی ۴۲۱ و ۴۷۰ می‌باشند که مقادیر مطلوبی می‌باشند.

بالاخره این که، در تصحیح به روش فعال‌سازی اسیدی، بر اثر جانشینی ایزومرفی کاتیون‌های بین لایه‌ای نظیر  $K^+$ ،  $Na^+$ ،  $Ca^{2+}$  و غیره با  $H^+$  اسیدی میزان سطح و هم‌چنین جای گاه‌های فعال اسیدی افزایش می‌یابند، که در نتیجه میزان جذب فلزات و فلزات سنگین افزایش می‌یابد.

برای فعال‌سازی اسیدی، میزان ۵۰ گرم از بنتونیت با مش ۲۰۰ ( $75\mu m$ ) [ASTM E:۱۱] توزین گردید و با نسبت‌های L:S مختلف ۸، ۱۶ و ۲۴ (به ترتیب در ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ میلی‌لیتر از مایع) همگن گردید. برای بررسی اثر غلظت، از سولفوریک اسید با غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ مول در لیتر استفاده شد. اثر زمان با انتخاب زمان‌های ۲، ۴ و ۶h و اثر دما با انتخاب دماهای ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰، ۹۵ و ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای سوسپانسیون بررسی گردید.

براساس رابطه‌ی ۲ مقادیر ضریب توزیع  $K_d$  فلزات سنگین سرب و تالیوم مربوط به ۱۶۰ نمونه طبیعی و فعال شده اسیدی بنتونیت‌های  $ES^3$  و  $GH_1$  (هر کدام ۸۰ نمونه) برحسب ml/gr در جدول ۷ آورده شده است. لازم به ذکر است ۸۰ نمونه‌ی بنتونیت، ۳ نمونه‌ی طبیعی و بقیه فعال، تهیه گردید. از نمونه‌ی شماره ۱ تا ۱۸ مربوط به  $ES^3$  و نمونه‌های شماره‌ی ۲۹ تا ۴۶ مربوط به  $GH_1$  می‌باشند که طی زمان‌های ۲، ۴ و ۶h در غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳ و ۴ مول در لیتر فعال‌سازی شده‌اند. نمونه‌های شماره‌ی ۱۹ و ۲۰ مربوط به  $ES^3$  و نمونه‌های شماره ۴۷ و ۴۸ مربوط به  $GH_1$  در شرایط غلظت ۲ مول در لیتر، زمان ۴ ساعت، دمای  $95^\circ C$  و نسبت مایع به جامد ۴۰۰ و  $50\text{gr}/1200\text{ml}$  فعال شده‌اند. فعال‌سازی نمونه‌های شماره ۲۱ تا ۲۵ مربوط به  $ES^3$  و نمونه‌های شماره ۴۹ تا ۵۳ مربوط به  $GH_1$  نیز تحت همان شرایط غلظت و زمان، با نسبت مایع به جامد  $50\text{gr}/800\text{ml}$  و در دمای ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام پذیرفته است. سری نمونه‌های ۲۶ تا ۲۸ مربوط به  $ES^3$  و سری نمونه‌های ۵۴ تا ۵۶ مربوط به  $GH_1$  هر کدام، به ترتیب، نمونه‌ی طبیعی مش ۱۶ شسته نشده، نمونه طبیعی مش ۲۰۰ شسته نشده و نمونه طبیعی مش ۲۰۰ شسته شده می‌باشند. بر اساس اطلاعات جدول ۷ میزان جذب  $Pb^{2+}$ ، در غلظت ۵ مول در لیتر با نسبت  $L/S=800$  در مدت زمان ۶h و در دمای  $T=95+1^\circ C$  به بیش‌ترین مقدار خود برای بنتونیت  $ES^3$  می‌رسد (ردیف ۵۸ جدول ۷). میزان جذب  $Pb^{2+}$  برای بنتونیت  $GH_1$ ، در غلظت تا ۴ مول در لیتر، با افزایش نسبت L/S تا مقدار بهینه‌ی ۸۰۰ و با افزایش زمان تا ۴h و دما تا دمای بهینه‌ی  $T=95+1^\circ C$  به بیش‌ترین مقدار خود برای بنتونیت  $ES^3$  می‌رسد (ردیف ۷۰ جدول ۷). بهترین نمونه‌ی فعال شده‌ی  $GH_1$  نسبت به بهترین نمونه‌ی فعال



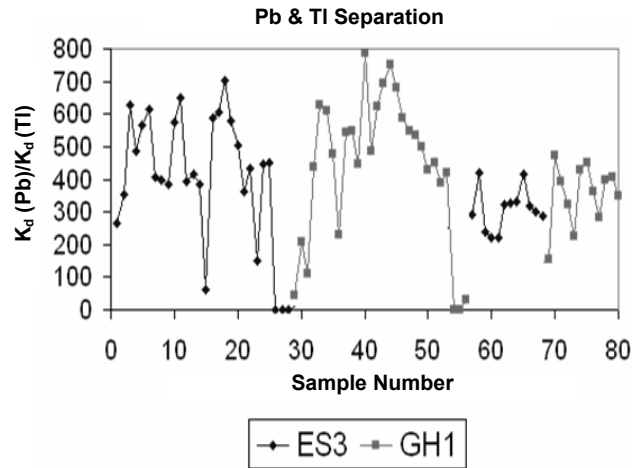


### تشکر و قدردانی

مؤلفان لازم می‌دانند یاد و خاطره‌ی زنده یاد مرحوم آقای دکتر سیدحمید جزایری رضوان ... تعالی علیه را که این تحقیق را پایه‌گذاری نمودند گرامی بدارند. ضمناً نویسندگان از جناب آقای دکتر محمود حبیبیان که راهنمایی‌های ایشان مؤثر و مفید واقع شده‌اند، کمال تشکر و امتنان را دارند.

### پی‌نوشت‌ها:

- ۱- Clay Mineral
- ۲- Isomorphic Substitution
- ۳- Activation
- ۴- Pillaring



**شکل ۴-** نمودار نسبت ضریب توزیع  $K_d$  سرب به تالیم برای ۸۰ نمونه طبیعی و فعال‌سازی شده با اسید بنتونیت‌های ES3 و GH1 ( $M=0.3\text{ g}$ ,  $V=25\text{ cc}$  و با غلظت‌های اولیه و ثانویه داده شده).

### ۴- نتیجه‌گیری

بنتونیت به علت وجود کانی رسی غالب سازنده آن یعنی مونتموریلونیت که باعث تقویت خواص جذبی آن برای فلزات سنگین از جمله سطح، مکان‌های اسیدی پرونستدی و لویسی و ظرفیت بالای تبادل کاتیونی می‌شود. این امر، استفاده از آن برای جداسازی اغلب فلزات به ویژه فلزات موجود در پسماندهای مایع عمدتاً حاوی  $\text{Zn}$  و  $\text{Ni}$ ،  $\text{Tl}$ ،  $\text{Pb}$ ،  $\text{Fe}$ ،  $\text{Cu}$ ،  $\text{Co}$ ،  $\text{Cr}$  را مناسب می‌سازد. برای بنتونیت سدیمی ES3-RAW به علت دارا بودن بیش‌ترین مقدار کانی‌های رسی به ویژه مونتموریلونیت نسبت به بقیه‌ی بنتونیت‌های مورد بررسی اثر افزایش قابلیت جذب مشهودتر می‌باشد.

در اثر انجام تصحیح به روش فعال‌سازی اسیدی، بر اثر جانشینی ایزومرفی کاتیون‌های بین لایه‌ای نظیر  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$  و غیره با  $\text{H}^+$  اسیدی میزان سطح و هم‌چنین مکان‌های فعال اسیدی افزایش می‌یابند که در نتیجه میزان جذب فلزات و فلزات سنگین افزایش می‌یابد.

نتایج به دست آمده نشان داد که از بین دو بنتونیت سدیمی ES3-RAW و کلسیمی GH1-RAW، نمونه‌ی ES3 فعال شده با سولفوریک اسید ۵ مولار بیش‌ترین میزان جذب را نسبت به سرب داشته است. این امر، با توجه به این که میزان جذب تالیم تحت این شرایط ناچیز است، جداسازی سرب و تالیم از یک‌دیگر را امکان‌پذیر می‌سازد.



## References:

1. K.A. Carrado, "Introduction: clay structure, surface acidity and catalysis," in: "Handbook of layered materials" (S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Eds), Marcel Dekker, New York, 1 (2004).
2. T.J. Pinnavaia, *Intercalated Clay Catalysts*, Science, 220, 365-371 (1983).
3. R. Virta, USGS minerals information, US Geological Survey, Mineral Commodity Summary, (January 2002). ([ftp:// minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/clays/190496.pdf](ftp://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/clays/190496.pdf)).
4. S. Babel and T.A. Kurniawan, "Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review," *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219-243 (2003).
5. R. Virta, USGS minerals information, US Geological Survey, Mineral Commodity Summary, (January 2001). ([ftp:// minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeomyb00.pdf](ftp://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeomyb00.pdf)).
6. S.K. Ouki, M. Kavanagh, "Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents," *Waste Manage. Res.*, 15, 383-394 (1997).
7. S.M. Jasinski, SGS Minerals Information, US Geological Survey Mineral Commodity Summary 2001, (January 2002). ([ftp:// minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/peat/510302.pdf](ftp://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/peat/510302.pdf)).
8. S. Babel and T.A. Kurniawan, "Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agent and/or chitosan," 54, 951-967 (2004).
9. D.C. Sharma, C.F. Forster, "Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat," *Water Res.*, 27, 1201-1208 (1993).
10. T. Mathialagan, T. Viraraghavan, "Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite," *J. Hazard. Mater.*, 94, 291-303 (2002).
11. G.L. Rorrer, J.D. Way, "Chitosan beads to remove heavy metal from wastewater," *Dalwoo-ChitoSan* (May 2002). ([ftp:// dalwoo.com/chitosan/rorrer.html](ftp://dalwoo.com/chitosan/rorrer.html)).
12. C.E. Marshall, "Layer lattices and base-exchange," *Z. Krist.*, 91, 433-449 (1935).
13. K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta, "Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study," *Chemical Engineering Journal*, 136, 1-13 (2008).
14. K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review," *Advanced Colloid Interface Science*, 1-55 (2009).
15. R.S. Lamar, "Bentonite Activation," *California Journal of Mines*, 49, 297-302 (1951).
16. S.J. Gregg, "In surface phenomena in chemistry and biology: Danielli, J, Pankhust, K.G.A; Riddiford, A.C; Pergamon Press; London, 195 (1958).
17. F.R.V. Diaz, P.S. Santos, "Studies on the Acid Activation of Brazilian Smectitic Clays," *Quim Nova*, 24(3), 345-353 (2001).
18. H.Y. Zhu and S. Yamanaka, "Molecular recognition by Na-loaded alumina pillared Clay," 93, 477-480 (1997).
19. S.H. Jazayeri, M. Habibian, M. Ghannadi, M. Hayati-Ashtiani, "Instrumental analyses of zeolitic bentonites," *The 1<sup>st</sup> Iran International Zeolite Conference (IIZC08)*, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran, 29 April-1 May (2008).
20. S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, "Adsorption of Ni(II) on Clays," *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 21-32 (2006).
21. K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta, "Adsorption of Co(II) from aqueous medium on natural and acid-activated Kaolinite and montmorillonite," *Separation Science and Technology*, 42, 3391-3418 (2007).
22. S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, "Interaction of metal ions with clays. I. A Case 367 Study with Pb(II)," *Applied Clay Science*, 30, 199-206 (2005).
23. S. Simsek, U. Ulusoy, O. Ceyhan, "Adsorption of  $UO_2^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ra^{2+}$  and  $Ac^{3+}$  onto polyacrylamide-bentonite composite," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256, 315-321 (2003).
24. E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, "Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites," *Clays and Clay Minerals*; 51, 475-480 (2003).