

سورة



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده کشاورزی

مطالعه تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی جذب روی و مس بوسیله
پالیگورسکیت و سپیولیت

پایان نامه کارشناسی ارشد علوم خاک

پریسا خسروی

اساتید راهنما

دکتر مهران شیروانی

دکتر حسین شریعتمداری



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده کشاورزی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته علوم خاک خانم پریسا خسروی

تحت عنوان

**مطالعه تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی جذب روی و مس بوسیله پالیگورسکیت و
سپولیت**

در تاریخ ۱۳۹۰/۱۲/۱۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| دکتر مهران شیروانی | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر حسین شریعتمداری | ۲- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر امیرحسین خوش گفتارمنش | ۳- استاد مشاور پایان نامه |
| دکتر مجید افیونی | ۴- استاد داور |
| دکتر منوچهر حیدرپور | ۵- استاد داور |
| دکتر احمد ریاسی | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

با استقامت از خدای منان بر دستان پر و مادی که بذر عشق به آموختن را در وجودم نهاد بوسه می زخم و آن دورا که تجلی مهر و لطف خداوندی بر من هستند عاشقانه می ستایم. از خواهر و برادر مهربانم حبیب حاتمی که حامی همیشگی در تمام سختات زندگی ام هستند تشکر می نمایم. برخورد لازم می دانم که مراتب سپاس و قدردانی از استاد راهنما جناب آقای دکتر شیردانی به پاس زحمات مجدانه و صبر و لطف بی درنیشان در طول انجام این پژوهش را به جای آورم. همچنین از آقای دکتر شیردستاری به پاس راهنمایی های ارزنده شان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از محضر استاد گرامی آقای دکتر خوشگلنکار که مشاورت اینجانب را بر عهده داشتند نهایت تشکر را دارم. از آقایان دکتر افونی و دکتر حیدرپور که زحمات بازنواری و داوری این پایان نامه را پذیرفته کمال تشکر و قدردانی را دارم. از دیگر اساتید بزرگوار گروه علوم خاک که حضور کوهبارشان آفریننده برگ های سبز و تقریر اینجانب شده سپاسگزارم. از بهنجاری صمیمانه مسئولین محترم آزمایشگاه خاکشناسی و آقای صفار تشکر می نمایم.

از خانم مهندس بهنجاری و آقای مهندس شیخ حسینی به احترام کمال های فزاینده شان سپاس گزار می نمودم و پیروزی ایشان را در تمامی مراحل زندگی آرزو مندم. یاد و خاطره تمامی دوستان عزیزم در دوره کارشناسی ارشد در گروه علوم خاک خانم ها: سولماز روستایی، غنیمه موسوی، شیواترانی، سید خداجی، مرضیه شمایی، زهره محمودی، عارفه فیض بخشیان، شبنم سلطانی و دیگر دوستان که ذکر نام آن ها در این مجال نمی گنجد را گرامی داشته و برای تمامی آن ها سعادت، سلامت و پیروزی را آرزو دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، اختراعات و
نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم بہ مہربانی کران مادرم

استواری بی پایان پدرم

صمیمیت بی مانند خواہرم ہما

روح جاودان و حضور ہمیشہ سبز یگانہ برادرم مہمد

گرچہ بی نیاز از این تقدیم اند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
فهرست شکل ها	یازده
فهرست جدول ها	سیزده
چکیده	۱

فصل اول: مقدمه

۱-۱- پیش گفتار	۲
۲-۱- آلودگی خاک	۳
۳-۱- فلزات سنگین	۳
۱-۳-۱- روی	۴
۲-۳-۱- مس	۵
۳-۳-۱- حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب های مختلف	۶
۴-۱- رس های سیلیکاتی رشته ای	۷
۱-۴-۱- ساختار	۹
۲-۴-۱- مورفولوژی	۱۰
۳-۴-۱- سطح ویژه	۱۰
۴-۴-۱- مکان های فعال جذب روی سیولیت و پالیگورسکیت	۱۲
۵-۴-۱- ظرفیت تبادل کاتیونی	۱۳
۶-۴-۱- تأثیر حرارت بر ساختار کانی ها	۱۳
۷-۴-۱- شناسایی به روش پراش پرتو ایکس	۱۴
۵-۱- مکانیسم جذب فلزات سنگین بوسیله کانی ها	۱۵
۱-۵-۱- برون جذب	۱۶
۲-۵-۱- رسوب سطحی	۱۸
۳-۵-۱- پخش یون ها به درون فاز جامد	۲۰
۶-۱- هم دماهای جذب	۲۱

۲۳	۷-۱- معادلات هم‌دماهای جذب
۲۳	۱-۷-۱- معادله فروندلیخ
۲۳	۲-۷-۱- معادله لانگمویر
۲۴	۸-۱- سینتیک فرآیندهای شیمیایی در خاک
۲۵	۱-۸-۱- قوانین سرعت
۲۶	۲-۸-۱- اندازه‌گیری مرتبه واکنش و ثابت‌های سرعت
۲۸	۳-۸-۱- مدل‌های سینتیکی
۳۲	۴-۸-۱- مقایسه مدل‌های سینتیکی
۳۳	۹-۱- مطالعات ترمودینامیکی
۳۴	۱۰-۱- مروری بر مطالعات انجام شده در مورد جذب فلزات سنگین به وسیله سپولیت و پالیگورسکیت
۳۶	۱۱-۱- مروری بر مطالعات انجام شده در مورد جذب فلزات سنگین روی و مس بوسیله کانی‌های مختلف
۳۸	۱۲-۱- ضرورت انجام تحقیق
۳۸	۱۳-۱- اهداف مطالعه
۳۸	۱۴-۱- اهداف مطالعه

فصل دوم: مواد و روش‌ها

۴۰	۱-۲- کانی‌های مورد استفاده
۴۰	۱-۱-۲- حذف کربنات‌ها
۴۱	۲-۱-۲- اکسیداسیون مواد آلی
۴۱	۳-۱-۲- حذف اکسیدهای آهن آزاد
۴۱	۴-۱-۲- اشباع سازی بخش رس با کلسیم
۴۲	۲-۲- هم‌دماهای جذب و مطالعه ترمودینامیک جذب مس و روی بوسیله کانی‌ها
۴۳	۳-۲- سینتیک جذب مس و روی بوسیله کانی‌ها

فصل سوم: نتایج و بحث

۴۶	۱-۳- ویژگی‌های کانی‌های مورد مطالعه
۴۷	۲-۳- جذب مس بوسیله سپولیت و پالیگورسکیت: مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی
۴۷	۱-۲-۳- جذب تعادلی مس در دماهای مختلف
۵۸	۲-۲-۳- پارامترهای ترمودینامیک جذب مس بوسیله کانی‌ها

۶۵ سینتیک جذب مس بوسیله کانی‌ها در دماهای مختلف
۸۳ جذب روی بوسیله سپولیت و پالیگورسکیت: مطالعه ترمودینامیکی و سینتیکی
۸۳ جذب تعادلی روی در دماهای مختلف
۹۱ پارامترهای ترمودینامیک جذب روی بوسیله کانی‌ها
۹۷ سینتیک جذب روی بوسیله کانی‌ها در دماهای مختلف

فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۱۱۲ نتیجه‌گیری
۱۱۴ پیشنهادات
۱۱۶ منابع

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۱۱	شکل (۱-۱) ساختار واحدهای سلولی سپیولیت و پالیگورسکیت.....
۱۲	شکل (۲-۱) نظم بلوک‌ها و حفرات در سپیولیت.....
۱۴	شکل (۳-۱) ساختمان کریستال سپیولیت بدون اعمال حرارتی.....
۱۵	شکل (۴-۱) جذب یون‌ها بر روی فاز جامد شامل: تشکیل کمپلکس برون کره‌ای.....
	شکل (۵-۱) مثال‌هایی از تشکیل کمپلکس درون و برون کره‌ای بین کاتیون‌های فلزی و حفرات شش‌وجهی روی کانی‌های
۱۶	رسی.....
۱۷	شکل (۶-۱) مثال شماتیک از ساختار سطحی $AS(V) (a)$ و $Cr(VI) (b)$ روی گوئیت.....
۱۹	شکل (۷-۱) مثالی از واکنش‌های جذب یون فلز روی (هیدرو) اکسید. برون جذبی در پوشش سطحی کم.....
۲۱	شکل (۸-۱) فرآیندهای انتقال از فاز محلول به فاز جامد.....
۲۲	شکل (۹-۱) چهار شکل عمومی هم‌دماهای جذب.....
۲۵	شکل (۱۰-۱) - مدت زمان لازم برای برقراری تعادل انواع واکنش‌ها در محیط خاک.....
۴۷	شکل (۱-۳) الگوی پراش پرتو ایکس سپیولیت ویکالوار و پالیگورسکیت فلوریدا.....
	شکل (۲-۳) هم‌دماهای جذب مس بوسیله سپیولیت و پالیگورسکیت به همراه مدل لانگمویر برازش یافته بر آنها در دماهای مختلف
۴۹
	شکل (۳-۳) هم‌دماهای جذب مس بوسیله سپیولیت و پالیگورسکیت به همراه مدل فروندلیخ برازش یافته بر آنها در دماهای مختلف
۵۰
۵۹	شکل (۴-۳) رابطه خطی بین $\ln K_d$ و غلظت تعادلی (C_e) برای جذب مس بوسیله سپیولیت در دماهای مختلف.....
۶۰	شکل (۵-۳) رابطه خطی بین $\ln K_d$ و غلظت تعادلی (C_e) برای جذب مس بوسیله پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....
۶۴	شکل (۶-۳) رابطه بین تغییرات انرژی آزاد گیبس و دمای واکنش برای جذب مس بوسیله سپیولیت و پالیگورسکیت.....
۶۷	شکل (۷-۳) برازش مدل سینتیک شبه مرتبه اول بر داده‌های جذب مس بوسیله سپیولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف... ..
۶۸	شکل (۸-۳) برازش مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بر داده‌های جذب مس بوسیله سپیولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف... ..
۶۹	شکل (۹-۳) برازش مدل سینتیک الوویچ بر داده‌های جذب مس بوسیله سپیولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....
	شکل (۱۰-۳) برازش مدل سینتیک پخشیدگی پارابولیک بر داده‌های جذب مس بوسیله سپیولیت و پالیگورسکیت در دماهای
۷۰	مختلف.....
۷۱	شکل (۱۱-۳) برازش مدل سینتیک تابع توانی بر داده‌های جذب مس بوسیله سپیولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....

- شکل (۳-۱۲) هم‌دماهای جذب روی بوسيله سپوليت و پاليگورسکيت به همراه مدل لانگموير برازش يافته بر آنها در دماهای مختلف ۸۴
- شکل (۳-۱۳) هم‌دماهای جذب روی بوسيله سپوليت و پاليگورسکيت به همراه مدل فروندليخ برازش يافته بر آنها در دماهای مختلف ۸۵
- شکل (۳-۱۴) رابطه خطی بين $\ln K_d$ و غلظت تعادلی (C_e) برای جذب روی بوسيله سپوليت در دماهای مختلف ۹۴
- شکل (۳-۱۵) رابطه خطی بين $\ln K_d$ و غلظت تعادلی (C_e) برای جذب روی بوسيله پاليگورسکيت در دماهای مختلف ۹۵
- شکل (۳-۱۶) رابطه بين تغييرات انرژی آزاد گيبس و دمای واکنش برای جذب روی بوسيله سپوليت و پاليگورسکيت ۹۶
- شکل (۳-۱۷) برازش مدل سينتيك شبه مرتبه اول بر داده‌های جذب روی بوسيله سپوليت و پاليگورسکيت در دماهای مختلف ۹۸
- شکل (۳-۱۸) برازش مدل سينتيك شبه مرتبه دوم بر داده‌های جذب روی بوسيله سپوليت و پاليگورسکيت در دماهای مختلف ۹۹
- شکل (۳-۱۹) برازش مدل سينتيك الوويچ بر داده‌های جذب روی بوسيله سپوليت و پاليگورسکيت در دماهای مختلف ۱۰۰
- شکل (۳-۲۰) برازش مدل سينتيك پخشيدگی پارابوليک بر داده‌های جذب روی بوسيله سپوليت و پاليگورسکيت در دماهای مختلف ۱۰۱
- شکل (۳-۲۱) برازش مدل سينتيك تابع توانی بر داده‌های جذب روی بوسيله سپوليت و پاليگورسکيت در دماهای مختلف ۱۰۲

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۳) ثابت ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل های لانگمویر و فروندلیخ بر داده های جذب مس بوسیله سیپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....	۵۱
جدول (۲-۳) رابطه بین مقدار مس جذب شده ($mg\ g^{-1}$) و pH تعادلی سیستم های سیپولیت حاوی مقادیر متفاوت مس.....	۵۷
جدول (۳-۳) رابطه بین مقدار مس جذب شده ($mg\ g^{-1}$) و pH تعادلی سیستم های پالیگورسکیت حاوی مقادیر متفاوت مس....	۵۸
جدول (۴-۳) مقادیر پارامترهای ترمودینامیک جذب مس بوسیله سیپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....	۶۳
جدول (۵-۳) ثابت ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک شبه مرتبه اول بر داده های جذب مس بوسیله کانیهای سیپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....	۷۲
جدول (۶-۳) ثابت ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بر داده های جذب مس بوسیله کانیهای سیپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....	۷۳
جدول (۷-۳) ثابت ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک الویچ بر داده های جذب مس بوسیله کانیهای سیپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....	۷۴
جدول (۸-۳) ثابت ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک پخشیدگی پارابولیک بر داده های جذب مس بوسیله کانیهای سیپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....	۷۵
جدول (۹-۳) ثابت ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک تابع توانی بر داده های جذب مس بوسیله کانیهای سیپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....	۷۶
جدول (۱۰-۳) نتایج مقایسه میانگین های جذب مس بوسیله سیپولیت در دماهای مختلف به روش توکی.....	۷۷
جدول (۱۱-۳) نتایج مقایسه میانگین های جذب مس بوسیله پالیگورسکیت در دماهای مختلف به روش توکی.....	۷۸
جدول (۱۲-۳) اثر دما بر سرعت جذب مس در زمان های مختلف در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ $^{\circ}C$ بر اساس مدل شبه مرتبه دوم.....	۷۹
جدول (۱۳-۳) اثر دما بر سرعت جذب مس در زمان های مختلف در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ $^{\circ}C$ بر اساس مدل الویچ.....	۸۰
جدول (۱۴-۳) اثر دما بر سرعت جذب مس در زمان های مختلف در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ $^{\circ}C$ بر اساس مدل تابع توانی.....	۸۱
جدول (۱۵-۳) اثر دما بر سرعت جذب مس در زمان های مختلف در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ $^{\circ}C$ بر اساس مدل پارابولیک.....	۸۲
جدول (۱۶-۳) ثابت ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل های لانگمویر و فروندلیخ بر داده های جذب روی بوسیله سیپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف.....	۸۶
جدول (۱۷-۳) رابطه بین مقدار روی جذب شده ($mg\ g^{-1}$) و pH تعادلی سیستم های سیپولیت حاوی مقادیر متفاوت روی.....	۹۰

- جدول (۳-۱۸) رابطه بین مقدار روی جذب شده (mg g^{-1}) و pH تعادلی سیستم‌های پالیگورسکیت حاوی مقادیر متفاوت روی ۹۱
- جدول (۳-۱۹) مقادیر پارامترهای ترمودینامیک جذب روی بوسيله سپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف ۹۳
- جدول (۳-۲۰) ثابت‌ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک شبه مرتبه اول بر داده‌های جذب روی بوسيله کانیهای سپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف ۱۰۳
- جدول (۳-۲۱) ثابت‌ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بر داده‌های جذب روی بوسيله کانیهای سپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف ۱۰۴
- جدول (۳-۲۲) ثابت‌ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک الویچ بر داده‌های جذب روی بوسيله کانیهای سپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف ۱۰۵
- جدول (۳-۲۳) ثابت‌ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک پخشیدگی پارابولیک بر داده‌های جذب روی بوسيله کانیهای سپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف ۱۰۶
- جدول (۳-۲۴) ثابت‌ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل سینتیک تابع توانی بر داده‌های جذب روی بوسيله کانیهای سپولیت و پالیگورسکیت در دماهای مختلف ۱۰۷
- جدول (۳-۲۵) نتایج مقایسه میانگین‌های جذب روی بوسيله سپولیت در دماهای مختلف به روش توکی ۱۰۸
- جدول (۳-۲۶) نتایج مقایسه میانگین‌های جذب روی بوسيله پالیگورسکیت در دماهای مختلف به روش توکی ۱۰۸
- جدول (۳-۲۷) اثر دما بر سرعت جذب روی بوسيله سپولیت در زمان‌های مختلف در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ °C ۱۱۰
- جدول (۳-۲۸) اثر دما بر سرعت جذب روی بوسيله پالیگورسکیت در زمان‌های مختلف در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ °C ۱۱۱

چکیده

فرآیندهای صنعتی شدن و شهرنشینی در طی چند دهه گذشته آلودگی محیط زیست را به وسیله گستره‌ای از مواد شیمیایی در پی داشته و سلامت انسان و سایر موجودات زنده را با خطر مواجه ساخته است. فلزات سنگین از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی به‌شمار می‌روند که از طرق مختلف منابع آب و خاک را آلوده می‌کنند. مس و روی از معمول‌ترین فلزات سنگین در ضایعات و فاضلاب‌های صنعتی می‌باشند. قابلیت جذب و اثرات سمی فلزات سنگین برای گیاهان و ریز جانداران، تحرک آن‌ها به سوی آب‌های زیرزمینی و همچنین اثرات بازدارندگی این فلزات بر فرآیندهای بیوشیمیایی خاک بستگی به واکنش‌هایی دارد که یون‌های فلزی با ذرات خاک انجام می‌دهند. فرآیندهای جذب از مهم‌ترین واکنش‌های شیمیایی فلزات سنگین در محیط خاک به‌شمار می‌روند و تأثیر به‌سزایی بر سرنوشت این آلاینده‌ها در خاک دارد. با توجه به حضور اجزای کانی و آلی مختلف در خاک‌ها بررسی واکنش‌های فلزات سنگین با کانی‌های خالص در سیستم‌های مدل می‌تواند به درک بهتر رفتار این فلزات در خاک کمک نماید. در این تحقیق تأثیر غلظت تعادلی، زمان و دما بر جذب عناصر مس و روی، بوسیله کانی‌های ویژه مناطق خشک و نیمه‌خشک شامل سپولیت و پالیگورسکیت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که مدل‌های لانگمویر و فروندلیخ هم‌دماهای جذب مس بوسیله کانی‌های مورد مطالعه را به خوبی توصیف نمودند. با این حال مدل لانگمویر در سیستم سپولیت و مدل فروندلیخ در سیستم پالیگورسکیت بهترین مدل برای توصیف جذب مس انتخاب گردید. در مورد یون فلزی روی نیز نتایج مشابهی با یون فلزی مس حاصل گردید، به‌طوری‌که مدل‌های لانگمویر و فروندلیخ به ترتیب در سیستم‌های سپولیت و پالیگورسکیت برازش بهتری داشتند. با توجه به اهمیت اطلاعات ترمودینامیکی برای تعیین رفتار فیزیکی شیمیایی مس و روی در محیط‌های طبیعی، جذب مس و روی بوسیله سپولیت و پالیگورسکیت در چهار دمای مختلف (۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰°C) جهت تعیین ثابت‌های ترمودینامیکی جذب این عناصر بررسی شد. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس و مقادیر مثبت انتالپی به ترتیب به ماهیت خودبه‌خودی و گرماگیر بودن جذب مس و روی بوسیله سپولیت و پالیگورسکیت اشاره نمود. همچنین مقادیر مثبت تغییرات انتروپی برای جذب یون‌های فلزی مس و روی بوسیله هر دو کانی نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی سیستم در نتیجه تعدادی تغییرات ساختاری بود. از بررسی مقادیر پارامترهای ترمودینامیک این نتیجه حاصل گردید که جذب شیمیایی احتمالاً مکانیسم اصلی جذب مس و روی بوسیله سپولیت بوده است. این در حالی است که جذب این یون‌های فلزی بوسیله پالیگورسکیت احتمالاً فیزیکی بوده و پخشیدگی به‌عنوان مکانیسم غالب در این فرآیندها عمل نموده است. با توجه به اینکه فرآیندهای شیمیایی در محیط‌های طبیعی وابسته به زمان می‌باشند در بخشی از این تحقیق سینتیک جذب مس و روی بوسیله سپولیت و پالیگورسکیت بررسی و نقش دما بر کمیت و سرعت جذب این عناصر بررسی گردید. سپس روابط جذب وابسته به زمان بوسیله مدل‌های مختلف سینتیک توصیف شد. نتایج نشان داد که مدل‌های مختلف سینتیک قادرند جذب مس و روی بوسیله سپولیت و پالیگورسکیت را توصیف نمایند. در بین مدل‌های سینتیک، مدل الوویچ بهترین مدل سینتیک برای توصیف سرعت جذب مس بوسیله پالیگورسکیت در تمام دماهای مورد مطالعه انتخاب گردید. در مورد جذب روی بوسیله این کانی نیز نتایج تقریباً مشابهی به دست آمد، به‌طوری‌که سرعت جذب روی بوسیله پالیگورسکیت در تمام دماها به جز ۲۵°C بیش‌ترین تطابق را با مدل الوویچ نشان داد. در مورد سرعت جذب مس و روی بوسیله سپولیت نیز نتایج تقریباً یکسانی مشاهده گردید، به‌طوری‌که سینتیک جذب یون‌های فلزی بوسیله سپولیت در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵°C به ترتیب از مدل‌های الوویچ، پارابولیک و تابع توانی تبعیت کرد. مدل‌های تابع توانی و الوویچ به ترتیب مناسب‌ترین مدل برای توصیف داده‌های جذب مس و روی بوسیله سپولیت در دمای ۵۰°C انتخاب گردیدند. با توجه به تغییرات پارامترهای سینتیک با افزایش دما و مقایسه مقادیر سرعت لحظه‌ای در دماهای مختلف کمیت و سرعت جذب با افزایش دما افزایش یافت.

واژگان کلیدی: پالیگورسکیت، ترمودینامیک، روی، سپولیت، سینتیک، مس.

فصل اول

مقدمه و بررسی منابع

۱-۱- پیش‌گفتار

علم شیمی خاک^۱ از دیرباز بر روی واکنش‌های شیمیایی مؤثر بر رشد و تغذیه گیاهان متمرکز بوده است. اما با افزایش نگرانی‌ها درباره آلودگی‌های آلی و معدنی در آب و خاک و تأثیر آن‌ها بر سلامت موجودات زنده از آغاز دهه نود میلادی تأکید این علم به مسایل زیست محیطی متمرکز شده است [۱۶۱]. شیمی خاک زیستی^۲ به مطالعه واکنش‌های شیمیایی بین اجزای تشکیل‌دهنده خاک و عناصر مهم در تغذیه گیاه، رادیونوکلئیدها، فلزات، شبه فلزات^۳ و مواد شیمیایی آلی می‌پردازد. این واکنش‌ها در مطالعات تعادلی و سینتیکی مانند انحلال، رسوب^۴، پلی‌مر شدن^۵، جذب - واجذب^۶ و اکسایش و کاهش بررسی می‌شوند [۱۱۵]. انحلال پذیری، تحرک، گونه‌بندی، سمیت و دسترسی آلاینده‌ها در خاک، آب‌های سطحی و زیرزمینی تحت تأثیر واکنش‌های فوق است. بنابراین آگاهی از شیمی خاک زیستی در پیش‌بینی سرنوشت

1- Soil Chemistry

2- Environmental soil chemistry

3- Metalloids

4- Precipitation

5- Polymerization

6- Adsorption-desorption

آلاینده‌ها ضروری است و می‌تواند در تصمیم‌گیری‌های صحیح و مقرون به صرفه در پالایش خاک‌ها و آب‌های آلوده مفید باشد.

۲-۱- آلودگی

آلودگی یکی از معضلات زیانباری است که عمدتاً در جریان بهره برداری از منابع طبیعی و استفاده از سوخت‌های فسیلی به محیط زیست وارد می‌شود. این پدیده با صنعتی شدن و نوگرایی جوامع شدت بیشتری یافته است. منظور از آلودگی محیط زیست تغییرات نامطلوب مشخصات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی منابع اصلی حیات یعنی آب، هوا و خاک به مقداری است که بقا و سلامت انسان و دیگر موجودات را به خطر انداخته و یا فعالیت آن‌ها را محدود سازد. هرگاه غلظت آلاینده‌ها در محیط از حد معینی که به آن غلظت آستانه^۱ گفته می‌شود تجاوز کند، سلامت انسان و حیوانات و همچنین رشد گیاهان با مشکل مواجه می‌شود [۱۶۱].

از جمله آلاینده‌های آلی و معدنی در خاک و آب می‌توان به عناصر غذایی گیاه مانند نیترات و فسفات، فلزات سنگین مانند کادمیم، کروم و سرب، اکسی آنیون‌ها مانند آرسنیت، آرسنات و سلنیت، مواد شیمیایی آلی، اسیدهای آلی و رادیونوکلئیدها اشاره نمود. منابع این آلودگی‌ها شامل کودها، آفت‌کش‌ها، باران‌های اسیدی، فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی و ذرات رادیواکتیو می‌باشند [۱۶۱].

۳-۱- فلزات سنگین

فلزات سنگین به گروهی از عناصر گفته می‌شود که چگالی آن‌ها بیش‌تر از 5 g cm^{-3} باشد [۱۶۱]. بر این اساس فلزات کادمیم (Cd)، کبالت (Co)، کروم (Cr)، مس (Cu)، آهن (Fe)، جیوه (Hg)، منگنز (Mn)، مولیبدن (Mo)، نیکل (Ni)، سرب (Pb) و روی (Zn) جزو فلزات سنگین محسوب می‌شوند. برخی از فلزات سنگین مانند Co، Cr، Cu، Fe، Mn، Mo، Ni و Zn در مقادیر کم برای رشد و حیات گیاهان و جانوران ضروری بوده، در حالی که برخی دیگر مانند Cd، Pb، Hg برای موجودات زنده سمی هستند [۱۱۹]. مس و روی از معمول‌ترین فلزات سنگین در ضایعات و فاضلاب‌های صنعتی می‌باشند که بر سلامت موجودات زنده اثر می‌گذارند. سالانه ۹۳۹۰۰۰ تن مس و ۱۳۵۰۰۰۰ تن روی وارد محیط زیست می‌شود [۱۳۳]. در حالی که

1- Threshold concentration

تجمع مس در بدن انسان باعث بیماری‌های قلبی، پوستی، مغزی و لوزالمعده می‌شود، Zn^{2+} در لیست آلاینده‌های پیشنهادی از طرف آژانس حفظ محیط زیست (EPA)^۱ قرار دارد که منجر به مسمومیت‌های جدی می‌شود. از جمله مسمومیت‌های روی می‌توان به از دست دادن آب، عدم تعادل الکترولیت، درد معده، ناهماهنگی عضلانی، حالت تهوع و سرگیجه اشاره نمود [۹۳].

۱-۳-۱- روی

روی در سال ۱۷۴۹ توسط مارگاروف کشف شد. این عنصر با عدد اتمی ۳۰ و وزن اتمی ۶۵/۴ یک عنصر واسطه بوده که دارای ده ایزوتوپ طبیعی می‌باشد [۷۴]. روی یکی از عناصر کم مصرف است که در همه خاک‌ها، گیاهان و جانوران یافت می‌شود و برای رشد بهینه موجودات زنده در غلظت کم ضروری می‌باشد. این عنصر بعد از آهن بیشترین درصد از عناصر کم مصرف مورد نیاز بدن را به خود اختصاص داده است [۹۸].

روی به طور طبیعی اغلب به صورت کانی‌های سولفاتی، سیلیکاتی و کربناتی در پوسته زمین وجود دارد [۱۲۱]. این عنصر از لحاظ ژئوشیمیایی با Cd بسیار نزدیک است. روی و کادمیم دارای ساختار یونی و الکترون‌خواهی^۲ مشابه بوده و هر دو شدیداً کربن دوست هستند. نسبت Zn: Cd در سنگ‌ها از ۲۷:۱ تا ۷۰۰۰:۱ با میانگین ۵۰۰:۱ متغیر است. روی در خاک در تعداد زیادی از کانی‌ها یافت می‌شود و به علت نزدیکی شعاع یونی آن به آهن و منیزیم می‌تواند تا حدودی جانشین این یون‌ها در ساختمان کانی‌ها شود [۹۸]. حلالیت کانی‌های روی در طی هوازدگی، مخصوصاً در محیط اسیدی سبب متحرک شدن روی می‌شود. روی به آسانی توسط کانی‌ها و ترکیبات آلی جذب شده و بنابراین در بیش‌تر خاک‌ها در افق سطحی تجمع می‌یابد. روی یکی از محلول‌ترین و متحرک‌ترین کاتیون‌های فلز سنگین است که به صورت‌های غیر تبادلی بر روی سطح رس‌ها و مواد آلی نگه داشته می‌شود و در pH های بالاتر جذب شیمیایی^۳ روی بوسیله اکسیدها، آلومینوسیلیکات‌ها و کمپلکس شدن با هوموس حلالیت روی در خاک را کاهش می‌دهد [۲۲]. کاباتا-پندیاس [۹۷] بیان کرد که معمولاً جذب روی بوسیله خاک با مکانیسم‌های زیر صورت می‌گیرد: (۱) جذب بوسیله اکسیدها، که در این حالت روی می‌تواند با کاتیون‌های مختلف تبادل شود. (۲) جذب توسط

1- Environmental Protection Agency

2- Electronegativity

3- Chemisorption

کانی‌های رسی از قبیل ایلیت و کائولینیت که به ظرفیت تبادل کاتیونی رس‌ها مربوط می‌باشند. در این حالت روی جذب شده به راحتی قابل تبادل می‌گردد. (۳) ورود روی به شبکه ساختمانی رس‌ها و جایگزینی با Mg^{2+} در شبکه هشت‌وجهی کانی، که سبب می‌شود یون جایگزین شده به سختی جایگزین گردد. (۴) جذب توسط کربنات‌ها که مسئول کاهش روی قابل دسترس در خاک‌های آهنکی می‌باشند.

معمول‌ترین و متحرک‌ترین شکل روی در خاک به صورت شکل‌های آزاد و یون‌های کمپلکس شده در محلول خاک می‌باشد. روی عمدتاً به شکل دو ظرفیتی (Zn^{2+}) و در خاک‌های قلیایی به صورت $Zn(OH)^+$ جذب گیاه خواهد شد [۱۱۲].

۱-۳-۲- مس

مقدار کل عنصر مس در پوسته زمین به طور میانگین ۶۵ تا 75 mg kg^{-1} می‌باشد. سولفیدها کانی غالب مس را در پوسته زمین تشکیل می‌دهند. از جمله کانی‌های سولفیدی، شالکوپیریت^۱ می‌باشد که فراوان‌ترین کانی مس است. کانی‌های شالکوسیت^۲ و برنیت^۳ نیز از اهمیت فراوانی برخوردارند. مهم‌ترین کانی‌های اولیه حاوی مس مالاکیت^۴ و کوپریک فریت^۵ هستند. حلالیت مس در اغلب خاک‌ها به انحلال کوپریک فریت نزدیک است [۸۰].

مقدار کل این عنصر در خاک‌ها از ۵ تا 100 mg kg^{-1} متغیر است [۱۷۱]. غلظت مس در محلول خاک بسیار کم و به طور میانگین 0.6 تا $63 \mu\text{g kg}^{-1}$ خاک می‌باشد و مقدار آن کاملاً وابسته به pH است به طوری که در pH کمتر از ۶/۹ مس دو ظرفیتی و در pH بیشتر از ۶/۹ هیدروکسید دو ظرفیتی مس گونه غالب مس در محلول خاک را تشکیل می‌دهند. مس قابل تبادل در خاک‌ها معادل 0.2 تا 2 mg kg^{-1} خاک تخمین زده شده و به صورت Cu^{2+} یا $Cu(OH)^+$ یافت می‌شود [۱۱۸]. روتر و اسمیت [۱۴۰] مقدار کل مس در خاک‌های معدنی را ۴ تا 6 mg kg^{-1} و در خاک‌های آلی ۲۰ تا 30 mg kg^{-1} گزارش نموده‌اند.

مقادیر زیادی از مس در کشاورزی، باغبانی و دامداری از طریق مصرف کودهای شیمیایی، قارچ‌کش‌های محتوی مس شامل اکسی کلراید مس، بهسازی آلی مثل کمپوست، کود مرغی و لجن فاضلاب

1- Chalcopyrite
2- Chalcocite
3- Bernite
4- Malacite
5- Coprice ferret

به خاک اضافه می‌شود به طوری که مصرف زیاد این کودها و قارچ کش‌ها باعث ایجاد مسمومیت گیاهی می‌گردد [۱۶ و ۱۱۵ و ۱۲۲]. غلظتی از مس که مسمومیت در گیاهان را سبب می‌شود بسته به نوع گیاهان متفاوت است [۱۱۲ و ۱۱۶].

مس عمدتاً بوسیله رس‌های سیلیکاتی، ماده آلی، اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز جذب شیمیایی می‌شود. بعد از سرب مس قوی‌تر از سایر فلزات دوظرفیتی، جذب اکسیدهای آهن و آلومینیوم می‌شود. نحوه جذب آن بوسیله اکسیدها به واسطه تمایل الکتروستاتیکی مس به بار منفی ذرات رس و تشکیل پیوند شیمیایی است که سبب تشکیل Cu-O-Al و Cu-O-Fe می‌شود [۸۰ و ۱۰۵].

۱-۳-۳- حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های مختلف

فلزات سنگین از فاضلاب‌ها به روش‌های مختلف فیزیکوشیمیایی حذف می‌شوند [۱۱۰]. برون جذب^۱، تبادل یونی^۲، رسوب شیمیایی و اسمز معکوس از جمله روش‌های متداول در حذف این فلزات محسوب می‌شوند. در بین این روش‌ها، فرآیند برون جذب بازده بالاتری در حذف فلزات سنگین دارد. بدین منظور از جاذب‌های مختلفی استفاده می‌شود. کربن فعال^۳ از معمول‌ترین جاذب‌ها در فرآیند حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌ها می‌باشد [۱۷۵]. با این وجود هزینه‌های بالا در استفاده از این جاذب، کاربرد آن را برای حذف فلزات سنگین کاهش داده است [۲۹]. لذا در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی جهت انتخاب جاذب‌های مؤثر با هزینه مناسب صورت گرفته است. از جمله جاذب‌های مختلف که در حذف مس و روی استفاده شده است می‌توان به سنگ فسفات [۱۴۴]، کیتوزان [۱۱۷]، خاک اره [۱۰۷]، پیت [۴۸]، ضایعات کشاورزی مانند سیوس گندم [۱۴۲] و بقایای نارگیل [۱۲۳] اشاره نمود. از کانی‌های رسی به عنوان یک جاذب اختصاصی با هزینه کم و بازده بالا برای جذب فلزات سنگین استفاده شده است. قابلیت‌های جذب این کانی‌ها از سطح ویژه و ظرفیت تبدلی بالای آن‌ها ناشی می‌گردد به طوری که بار منفی روی ساختمان کانی‌های رسی امکان جذب یون‌های فلزی را فراهم می‌کند [۲۹]. در سال‌های اخیر انواع زیادی از کانی‌های رسی مانند

1- Adsorption
2- Ion exchange
3- Active carbon

ایلیت [۵۸]، بنتونیت [۲۱ و ۱۷۰]، زئولیت [۴۳]، سیپولیت [۱۰۴] و پالیگورسکیت [۶۹ و ۱۸۳] برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌ها استفاده شدند.

اسریواستاوا و همکاران [۱۶۵] مونت‌موریلونیت و کائولینیت را برای حذف سرب و کادمیم استفاده نمودند. ظرفیت جذب سرب و کادمیم برای مونت‌موریلونیت بیش‌تر از کائولینیت اندازه‌گیری شد. در مطالعه دیگر ظرفیت جذب بنتونیت برای جذب روی $52/91 \text{ mg g}^{-1}$ بدست آمد [۱۲۰]. ناسیم [۱۲۷] در تحقیق خود ظرفیت جذب این کانی را برای یون سرب 20 mg g^{-1} در $\text{pH}=3/4$ گزارش نمود.

جذب کادمیم و روی بوسیله مونت‌موریلونیت نیز بررسی شد [۱۷۳]. بالاتر بودن پتانسیل یونی روی، پیوند قوی‌تر این عنصر با مونت‌موریلونیت را نسبت به کادمیم باعث شد. چاتتاونگ و همکاران [۴۴] جذب سرب بوسیله کائولینیت و ایلیت را بررسی نمودند. در این مطالعه ظرفیت جذب با افزایش pH افزایش یافت. همچنین حضور هم‌زمان برخی یون‌ها مانند Cd^{2+} ، Cr^{2+} ، Cu^{2+} ، Ni^{2+} و Zn^{2+} جذب سرب از محلول آبی را کاهش داد.

یانگ و همکاران [۱۸۵] در مطالعه خود بر روی جذب نیکل بوسیله بنتونیت نشان دادند که بنتونیت یک ماده مناسب برای جذب یون‌های نیکل از محلول آبی می‌باشد. در مطالعه دیگر بر جذب یون کبالت بوسیله بنتونیت نشان داده شد که جذب به مقدار زیاد وابسته به pH بوده و کمپلکس سطحی^۱ و جذب شیمیایی مکانیسم اصلی برای جذب کبالت بوسیله این کانی پیشنهاد شد [۱۸۴].

اشوریا [۵۹] در تحقیق خود ایلیت را جاذب مناسبی برای جذب کادمیم معرفی نمود. در مطالعه ملاح [۱۲۰] بنتونیت طبیعی برای حذف روی از محلول‌های آبی استفاده شد. در مطالعه دیگر حذف کروم، نیکل، روی، مس و کادمیم بوسیله بنتونیت گزارش شده است [۲۳]. استرون و همکاران [۱۶۷] جذب مس بوسیله اسمکتیت‌ها (مونت‌موریلونیت و بدلیت) را بررسی کردند. لین و جوانگ [۱۱۰] از مونت‌موریلونیت تغییر داده شده با سورفکتانت برای حذف مس و روی استفاده کردند.

۴-۱- رس‌های سیلیکاتی رشته‌ای^۲

سیپولیت و پالیگورسکیت از جمله رس‌های سیلیکات رشته‌ای هستند که در طیف وسیعی از محیط‌ها

1- Surface complex
2- Fibrous silicate clays