

اندازه‌گیری و شبیه‌سازی جذب کبالت بر روی کائولینایت

زهرا لطیفی^۱، محسن جلالی^۲

۱ و ۲- به ترتیب دانشجوی مقطع دکتری و استاد گروه خاکشناسی دانشگاه بوعلی سینا همدان

چکیده

در این پژوهش اندازه‌گیری و شبیه‌سازی جذب کبالت توسط کائولینایت به عنوان یک جاذب ارزان قیمت، قابل دسترس و طبیعی مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای پهاش و زمان بر روی جذب بررسی گردید. نتایج این تحقیق نشان داد که معادله لانگمویر برای توصیف فرآیند جذب مناسبتر از معادله فروندلیچ بود و مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی داشت. حداکثر ظرفیت جذب یونهای کبالت بر روی کائولینایت ۲/۲ میلی‌گرم بر گرم مشاهده شد. به دلیل ضعف معادله‌های تجربی در توصیف جزئیات مربوط به مکانیسم جذب، در این مطالعه از برنامه فریکویسی^۱ به منظور شبیه‌سازی مکانیسم جذب استفاده گردید. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که جذب کبالت بر روی کائولینایت عمدتاً از طریق مکانیسم تشکیل کمپلکس سطحی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کبالت، جذب، معادله‌های تجربی، فریکویسی.

مقدمه

در سالهای اخیر آلودگی آب و خاک در نتیجه توسعه تکنولوژی و فعالیتهای صنعتی افزایش یافته است. کبالت به عنوان یکی از عناصر سنگین می‌تواند از طریق زهابهای خروجی برخی از صنایع محیط زیست را آلوده کند (منهور و همکاران، ۲۰۰۶). مقدار استاندارد و حداکثر مقدار مجاز کبالت در آب آشامیدنی به ترتیب ۲ میکروگرم بر لیتر و ۵۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است (فورستر و ویتمن، ۱۹۸۳). مقادیر بالاتر از حدود مجاز کبالت، می‌تواند باعث مشکلاتی برای سلامتی انسان شود. همچنین گزارش شده است که کبالت احتمالاً برای انسان سرطان‌زا است (هی و همکاران، ۲۰۱۱). بنابراین حذف کبالت از زهابهای آلوده به منظور جلوگیری از آلودگی محیط زیست ضروری است. روشهای مختلفی برای حذف عناصر سمی از زهابهای آلوده وجود دارد. جذب یکی از روشهای مناسب برای تیمار زهابهایی با غلظت پایین یا متوسط از آلاینده است. یکی از مهمترین اصول در جذب، انتخاب جاذب مناسب از نظر قیمت، پتانسیل جذب و قابلیت دسترسی است (منهور و همکاران، ۲۰۰۶). بعضی از مواد جاذب ارزان قیمت که توسط محققان مختلف برای حذف یونهای کبالت از محلولهای آبی مورد استفاده قرار گرفته است عبارتند از: پالیگورسکیت (هی و همکاران، ۲۰۱۱)، زئولیت طبیعی (اردام، ۲۰۰۴)، کائولینایت طبیعی (یاؤوز، ۲۰۰۳) و پسماندهای کشاورزی (الگیون، ۲۰۱۱). معمولاً از معادله‌های تجربی همانند معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر به منظور توصیف جذب کبالت بر روی مواد جاذب استفاده می‌شود (احمدپور و همکاران، ۲۰۰۹). با این وجود، این معادله‌ها تنها در شرایطی مشابه شرایطی که توسعه یافته‌اند قابل استفاده هستند و همچنین توانایی آنها در توصیف مکانیسم جذب بسیار کمتر از مدل‌های ترمودینامیکی همانند مدل‌های کمپلکس سطحی (SCMs)^۲ و مدل‌های تبادل کاتیونی (CEMs)^۳ می‌باشد (گلدبرگ و همکاران، ۲۰۰۷؛ زانگ و سلیم، ۲۰۱۲). مدل‌های کمپلکس سطحی ترمودینامیکی عبارتند از مدل لایه دو گانه پخشیده (DLM)^۴، مدل ظرفیت ثابت (CCM)^۵ و مدل لایه سه گانه (TLM)^۶. محققان مختلفی با استفاده از این مدل‌های ترمودینامیکی به توصیف جذب کبالت بر روی جاذبهای مختلف پرداخته‌اند (دزومبک و مورل، ۱۹۹۰؛ آنگو و همکاران، ۱۹۹۸).

¹ PHREEQC

² Surface Complexation Model

³ Cation Exchange Model

⁴ Double Layer Model

⁵ Constant Capacitance Model

⁶ Triple Layer Model

مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد آزمایش

کائولینایت طبیعی از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. مساحت سطح آن با کمک جذب گاز نیتروژن با دستگاه میکرومتریک (ASAP 2020) و با روش BET محاسبه شد. ترکیب ساختاری کائولینایت با طیف XRD بررسی شد (محرمی و جلالی، ۲۰۱۱).

۲-۲- شرایط بهینه جذب

تاثیر مدت زمان تماس (۵-۲۸۸۰ دقیقه)، پهاش (۷-۲) بر روی جذب کبالت مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور ۲۵ میلی‌لیتر از محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کبالت در دمای ثابت ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) در لوله‌های پلی اتیلنی ریخته شد. نمونه‌ها شیک شده و سپس محلول رویی سانتریفیوژ و صاف شد. غلظت کبالت توسط دستگاه جذب اتمی (مدل Varian Spectra 220) اندازه‌گیری شد. با استفاده از معادلات زیر راندمان حذف کبالت از محلول آبی (R) و ظرفیت جذب (q_e) محاسبه گردید:

$$R = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{v(C_i - C_e)}{m} \quad (2)$$

که در اینجا C_i و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی کبالت در محلول هستند (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e مقدار کبالت جذب شده توسط جاذب می باشد (میلی‌گرم بر گرم)، V حجم محلول (لیتر) و m مقدار جاذب (گرم) استفاده شده است.

۳-۲- ایزوترم های جذب

به منظور مطالعه ایزوترم جذب کبالت بر روی کائولینایت، ۱ گرم از کائولینایت در تعادل با ۲۵ میلی لیتر از محلول حاوی دامنه غلظت های ۶۰۰-۲۵ میلی‌گرم بر لیتر کبالت قرار داده شد. برای توصیف جذب کبالت بر روی کائولینایت از شکل خطی معادله‌های تجربی لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. معادله لانگمویر به صورت رابطه ۳ بیان شده است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

که در این رابطه C_e و q_e تعاریف قبل را دارند، q_m حداکثر ظرفیت جذب کبالت (میلی‌گرم بر گرم) و K_L ثابت تعادلی لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم) می‌باشد.

معادله فروندلیچ به صورت رابطه ۴ بیان می‌شود:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

که در این رابطه C_e و q_e تعاریف قبل را دارند، K_F (لیتر بر گرم) و n (بدون واحد) به ترتیب شاخص ظرفیت و شدت جذب هستند.

۴-۲- شبیه سازی جذب

برنامه فریکوسی (نسخه ۳/۲) (پارخورست و اپلو، ۲۰۱۳) با اجرای مدل لایه دوگانه (DLM) و مدل تبادل کاتیونی به منظور شبیه‌سازی مکانیسم جذب کبالت بر روی کائولینایت مورد استفاده قرار گرفت.

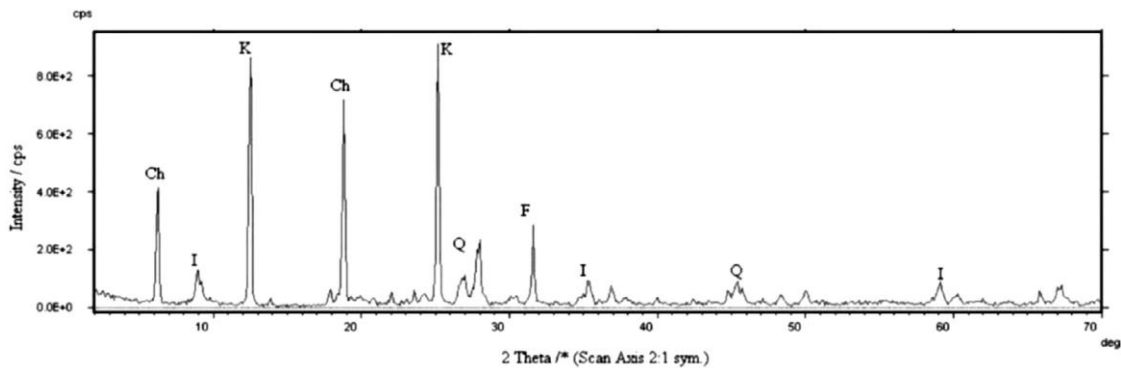
نتایج و بحث

۱-۳- خصوصیات جاذب

الگوی پراش اشعه ایکس کائولینایت در شکل ۱ نشان داده شده است همانطور که دیده می‌شود کائولینایت دارای ناخالصی از کلریت، فلدسپار، ایلات و کوارتز است. برخی از ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی کائولینایت در جدول ۱ آورده شده است (محرمی و جلالی، ۲۰۱۳).

جدول ۱- برخی از مشخصات فیزیکی-شیمیایی کائولینایت (محرمی و جلالی ۲۰۱۳)

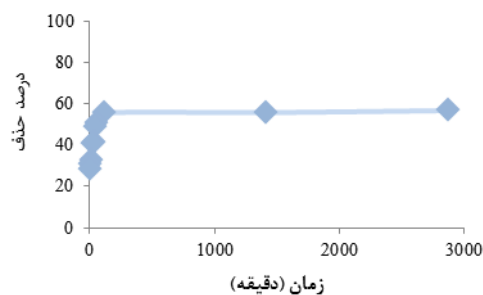
نمونه	سطح ویژه ($m^2 g^{-1}$)	میانگین قطر منافذ (nm)	ظرفیت تبادل کاتیونی ($cmol_c kg^{-1}$)
کائولینایت	۳/۶۶	۲۵/۱۴	۲/۶۴



شکل ۱- الگوی XRD کائولینایت (محرمی و جلالی، ۲۰۱۳)

۳-۲- اثر مدت زمان تماس بر جذب

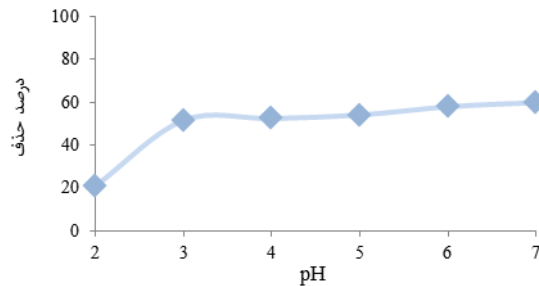
در شکل ۲ تأثیر مدت زمان تماس در جذب کبالت توسط کائولینایت نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که جذب کبالت با گذشت زمان تا ۱۲۰ دقیقه روند افزایشی داشته و بعد از آن ثابت شده است (زمان تعادل). در آغاز فرآیند جذب مساحت سطح قابل دسترس و تعداد مکانهای جذب بیشتر می‌باشد و بنابراین سرعت جذب بیشتر است. نتایج مشابهی توسط باهاتچاریا و گوپتا (۲۰۰۷) و الگیون و آتار (۲۰۱۱) گزارش شده است.



شکل ۲- اثر مدت زمان جذب بر درصد حذف کبالت

۳-۳- اثر پهاش بر جذب

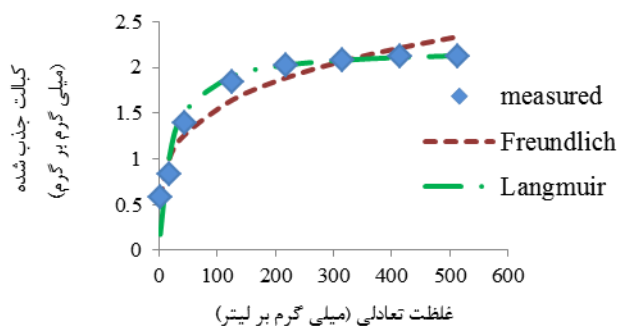
یکی از پارامترهای مهم در فرآیند جذب پهاش محلول اولیه می‌باشد. پهاش محلول بر خصوصیات سطحی جاذب و همچنین گونه‌بندی فلز تأثیر می‌گذارد (منهور و همکاران، ۲۰۰۶). تأثیر پهاش محلول اولیه بر جذب کبالت توسط کائولینایت در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش مقدار جذب کبالت نیز افزایش یافته است.



شکل ۳- اثر pH محلول اولیه بر درصد حذف کبالت

۳-۴- ایزوترم جذب کبالت

داده‌های آزمایشگاهی جذب، با معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ برازش داده شدند (شکل ۴). پارامترهای مربوط به معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که دیده می‌شود ضریب همبستگی داده‌های آزمایشگاهی با معادله لانگمویر از معادله فروندلیچ بیشتر است که نشان می‌دهد برازش داده‌ها با معادله لانگمویر مطابقت بیشتری دارد. حداکثر مقدار جذب کبالت بر روی کائولینایت ۲/۲۱ میلی‌گرم بر گرم مشاهده شد. باهاتچاریا و گوپتا (۲۰۰۷) حداکثر مقدار جذب بر روی کائولینایت اسیدی فعال شده را ۱۱/۲ میلی‌گرم بر گرم گزارش نمودند. حداکثر مقدار جذب تحت تاثیر فاکتورهای مختلفی از قبیل تراکم بار جاذب، فراهمی و سهولت دسترسی مکانهای جذبی و میزان تمایل بین فلز و مکان جذبی می‌باشد (فبریانته و همکاران، ۲۰۰۹).



شکل ۴- ایزوترم جذب کبالت بر روی کائولینایت و برازش با معادلات لانگمویر و فروندلیچ

جدول ۲- پارامترهای معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ برازش داده شده به جذب

کبالت			فروندلیچ		
لانگمویر			فروندلیچ		
R ²	q _m (mg g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R ²	n	K _F (l g ⁻¹)
۰/۹۸۹	۲/۲۱	۰/۰۴۹	۰/۹۵۹	۴/۰۱	۰/۴۹

۳-۵- مکانیسم جذب کبالت

جذب یونها توسط جاذب می‌تواند از طریق برهمکنش‌های بین جاذب و جذب شوند همانند ایجاد پیوند فیزیکی، تبادل یونی، کلاته شدن، ایجاد کمپلکس و یا ترکیبی از این برهمکنش‌ها صورت بگیرد (فبریانته و همکاران، ۲۰۰۹). معادله‌های تجربی همانند معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ قادر به توصیف جزئیات جذب نیستند. در مقابل مدل‌های ترمودینامیکی توانایی توصیف پدیده جذب را دارا هستند (گلدبرگ و همکاران، ۲۰۰۹). مدل لایه دوگانه پخشیده و مدل تبادل کاتیونی به منظور شبیه سازی جذب کبالت بر روی کائولینایت مورد استفاده قرار گرفت. انواع و تراکم مکانهای جذبی، واکنشهای شیمیایی و ثابتهای

پایداری مورد استفاده در محاسبات مدل ترمودینامیکی در جدول ۳ آورده شده است. همچنین نتایج این شبیه‌سازی در شکل ۵ نشان داده شده است. ارزیابی آماری نشان داد که مدل به طور موفقیت آمیزی قادر به پیش‌بینی جذب کبالت توسط کائولینایت می‌باشد ($R^2 = 0.995$, $p < 0.01$). نتایج نشان داد که جذب کبالت بر روی کائولینایت عمدتاً از طریق تشکیل کمپلکس سطحی بود (حدود ۷۰ درصد از کل جذب). همچنین حدود ۳۰ درصد از کل جذب کبالت بر روی کائولینایت مربوط به پدیده تبادل کاتیونی بود. لندری و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از مدل لایه دوگانه پخشیده، جذب کبالت را بر روی کائولینایت شبیه‌سازی نمودند.

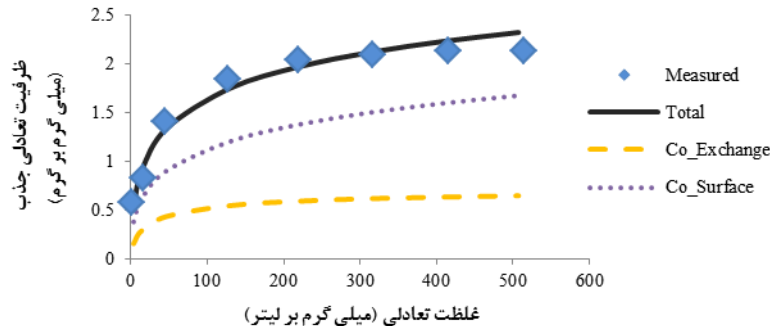
جدول ۳- واکنشها و ثابتهای پایداری مورد استفاده در شبیه‌سازی جذب کبالت بر روی کائولینایت

نوع سایت	ترکم سایت	واکنش	لگاریتم ثابت پایداری
Alo_OH	۱۶/۶ ^a	$Alo_OH = Alo_O^- + H$	-۸/۱ ^a
		$Alo_OH + H^+ = Alo_OH$	۲/۱ ^a
		$Alo_OH + Co^{+2} = Alo_OCo^+ + H^+$	۱/۸۷ ^c
		$2Alo_OH + Co^{+2} = (Alo_O)_2Co + 2H$	-۳/۹ ^c
X	۷/۲ ^b	$X^- + H^+ = HX$	۲/۹ ^c
		$2X^- + Co^{+2} = Co$	۱/۵ ^c

^aسوانجسکی و ساهای (۱۹۹۶).

^bبا استفاده از ظرفیت تبادل کاتیونی و مساحت سطح محاسبه شده است.

^cاز طریق برازش به دست آمده است.



شکل ۵- شبیه‌سازی (خطوط) برای داده‌های آزمایشگاهی (♦) ایزوترم جذب کبالت ("Co_exchange"، "Co_Surface"، "Total" و "Total" به ترتیب نشان دهنده کبالت جذب شده با مکانیسم تبادل کاتیونی و کمپلکس سطحی و مجموع این دو می‌باشد).

منابع

- Ahmadpour, A, Tahmasebi, M., Bastami, T.R., Besharati, J.A. 2009. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *J. Hazard. Mater*, 166: 925-930.
- Angove, M.J., Johnson, B.B., Wells, J.D. 1998. The influence of temperature on the adsorption of cadmium (II) and cobalt(II) on kaolinite. *J. Colloid Interface Sci*, 204: 93-103.
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S. 2007. Adsorption of Co(II) from aqueous medium on natural and acid activated kaolinite and montmorillonite. *Separ. Sci. Technol*, 42: 3391-3418.
- Dzoembak, D.A., Morel, F. 1990. Surface complexation modeling: Hydrous ferric Oxide. Wiley-interscience. 416pp.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard. Mater*, 162: 616-645.
- Forstner, U., Wittman, G.T.W. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer Verlag, Berlin.
- Goldberg, S. 1997. Reactions of boron with soils. *Plant Soil*. 193: 35-48.



- He, M., Zhu, Y., Yang, Y., Han, B., Zhang, Y. 2011. Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solution by palygorskite. *Appl. Clay. Sci.*, 54: 292-296.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 280: 309-314.
- Landry, C.J., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Schaller, M., Das, S. 2009. Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 73: 3723-3737..
- Manohar, V.D.M., Noeline, B.F., Anirudhan, T.S. 2006. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Appl. Clay Sci.*, 31: 194-206.
- Moharami, S., Jalali, M. 2013. Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents. *Chem. Eng. J.*, 223: 328-339.
- Olgun, A., Atar, N. 2011. Removal of copper and cobalt from aqueous solution onto waste containing boron impurity. *Chem. Eng. J.*, 167: 140-147.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 2013. Description of input and examples for phreeqc version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and invers geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>.
- Sverjensky, D.A., Sahai, N. 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constant for oxides and silicates in water. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60: 3773-3797.
- Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Guzel, F. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.*, 37: 948-952.
- Zhang, H., Selim, H.M. 2012. Equilibrium and Kinetic Modeling of Competitive Heavy Metals Sorption and Transport in Soils. In *Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media* (pp. 49-75). CRC Press.

Measuring and Simulating of Co(II) Sorption on Kaolinite

Zahra Latifi ^{1*}, Mohsen Jalali ²

1, 2- Ph.D. student and professor of soil science, College of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamadan, Iran

*E-mail: zahralatifi.basu@gmail.com

Abstract

The potential and simulation of Co(II) sorption by kaolinite as a low-cost, available and natural sorbent was investigated. The influence of initial pH of the solution and contact time on the sorption process was examined. The results showed that the Langmuir equation gave a better fit to the experimental data. The maximum sorption capacity of Co was 2.2 mg g⁻¹ for kaolinite. Because the experimental models are not able to provide a detailed description of the sorption mechanisms, PHREEQC program by performing a cation exchange and a diffuse double layer model was applied to simulate experimental isotherm data. Simulation by PHREEQC indicated that the dominant process for Co sorption on the kaolinite was surface complexation.

Keywords: Cobalt; Sorption; Empirical equations; PHREEQC.