

بررسی جذب سرب و روی در سیستم دوتایی و منفرد آلودگی توسط خاک کائولینیت

امیر جمشیدی^۱، امیر رضا گودرزی^۲، امیر رنجبران^۳

۱- دکتری تخصصی مهندسی محیط زیست، مهندسین مشاور ثمین آب گستران پارس، قزوین، ایران.

۲- دانشیار، گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد همدان همدان.

۳- کارشناس ارشد گروه عمران، مهندسین مشاور ثمین آب گستران پارس، قزوین، ایران.

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۱/۱۲/۱۰]

تاریخ دریافت: [۱۴۰۱/۰۹/۱۵]

چکیده

با توسعه صنعت در سراسر دنیا و افزایش جمعیت، آلودگی محیط زیست روز به روز توسعه یافت. روی کره زمین محیط‌های آبی و خاکی، از اصلی‌ترین اجزاء تشکیل دهنده محیط زیست می‌باشند. از سوی دیگر، مهمترین آلاینده‌های منابع آب و خاک، فلزات سنگین هستند که در بین فلزات سنگین، سرب و روی از جمله فراوان‌ترین عناصر موجود در خاک می‌باشند. وجود بیش از حد فلزات سنگین در خاک، موجب آلودگی آب‌های زیرزمینی و سرانجام بروز بیماری‌های خطرناک فراوانی مانند؛ سرطان، اختلالات گوارشی، بیماری‌های کلیوی، عقب‌ماندگی ذهنی و بیماری‌های خونی و مغزی می‌شود. هدف از این پژوهش، ارزیابی چگونگی جذب انتخابی خاک کائولینیت در سیستم‌های منفرد و ترکیب آلودگی‌های سرب و روی و بررسی سینتیک و ایزوترم جذب فلزات سنگین سرب و روی در غلظت‌های متوسط آلودگی است. بدین منظور، در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی، در آغاز خاک کائولینیت با محلول حاوی غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک با سه تکرار و به صورت مصنوعی، آلوده به سرب و روی در سیستم‌های ترکیب دوتایی و منفرد با نسبت ۱ به ۲۰ شد. در ادامه با انجام مراحل تکمیلی طبق روش EPA و EPA نمونه‌ها، آماده و سپس میزان جذب آلودگی‌ها توسط دستگاه جذب، اندازه‌گیری شد. یافته‌ها نشانگر آن بود که با کاهش pH تا میزان ۲، در هر دو شرایط سیستم ترکیب آلودگی‌ها با غلظت تهیه شده، درصد جذب کاهش چشمگیری داشت. ولی در شرایط اسیدی و بازی مایع منفذی در هر دو سیستم ترکیب دوتایی و منفرد، جذب فلز سرب بیشتر از روی بود، جذب Pb^{2+} در هر دو سیستم تغییری نداشت ولی برعکس، جذب Zn^{2+} در سیستم دو تایی کاهش چشمگیری نسبت به سیستم منفرد آلودگی داشت. به طوری که مقدار درصد جذب Zn^{2+} در شرایط بازی ($pH=12$) و اسیدی ($pH=2$) در سیستم ترکیب دوتایی در مقایسه با سیستم منفرد به ترتیب حدود ۵۰٪ و ۲۰٪ تقلیل داشت. همچنین ایزوترم لانگمویر بیشترین هماهنگی جذب در شرایط سیستم منفرد و ترکیب دوتایی را برای آلودگی‌های سرب و روی در غلظت آزمایش، داشتند. نتایج جذب در دو سیستم منفرد و ترکیب آلودگی‌های سرب و روی، بیانگر آن بود که میزان جذب Pb^{2+} در سیستم ترکیب دوتایی نسبت به سیستم منفرد برای غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم آلودگی تهیه شده با محلول آب مقطر، به میزان ۰/۱۵٪ کاهش داشت. در حالی که جذب Zn^{2+} در سیستم دوتایی نسبت به منفرد به میزان حدود ۸۷/۵٪ در غلظت آزمایش بود. از سوی دیگر، سینتیک جذب فلز سرب در غلظت آزمایش برای رس کائولینیت در هر دو سیستم، دارای ثابت یکسانی با معادلات شبه درجه اول و دوم پزدو بود، زیرا در هر دو سیستم، میزان جذب سرب تغییری نداشت. در عوض سرعت جذب فلز روی تغییر چشمگیری در سیستم دوتایی نسبت به حالت منفرد داشت که مقادیر به دست آمده با ثابت معادله شبه درجه دوم پزدو سازگاری بیشتری داشت. به طور کلی ترتیب جذب یون دو فلز، تحت کلیه شرایط محیطی مایع منفذی به صورت $Pb^{2+} > Zn^{2+}$ در هر دو سیستم بود.

کلمات کلیدی: خاک کائولینیت، جذب، آلودگی، ایزوترم جذب، سینتیک جذب، سرب، روی.

۱- مقدمه

[21, 22, 23, 24, 25, 26]. از طرفی به فراخور نیاز

جوامع، توسعه کارخانجاتی از قبیل باطری سازی و صنایع آبکاری افزایش چشمگیری داشت و به این دلیل، خاک‌های آلوده به سرب و روی، به ویژه در کشورهای در حال توسعه زیاد شد [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. امروزه کمتر خاکی آلوده به یک فلز سنگین در طبیعت است و بیشتر ترکیبی از آلودگی‌های مختلف در خاک یافت می‌شود [19, 22, 23, 25, 26, 27, 28]. در تحقیقات پیشین به بررسی در زمینه جذب یک فلز سرب یا روی در سیستم منفرد توسط انواع خاک‌های رسی، تحت تاثیر شرایط محیطی متفاوت انجام شده است و ایزوترم و یا سینتیک جذب در فاضلاب ارزیابی شده است [19, 29, 30, 31, 32, 33]. در حالی که خلاء یک مطالعه در زمینه ارزیابی تاثیر مشخصات مایع منفذی و pH بر جذب دو فلز سرب و روی در سیستم ترکیب منفرد و دوتایی و بررسی ایزوترم سازگار و معادله سینتیک برای خاک کائولینیت دیده می‌شود [19]. از این رو، این تحقیق با هدف بررسی چگونگی قابلیت جذب فلزات سنگین سرب و روی در خاک کائولینیت در غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم برای سیستم ترکیب منفرد و ترکیب دوتایی و پیشنهاد ایزوترم سازگار و محاسبه مقادیر نرخ ثابت برای معادلات قانون پزدو اول و دوم انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد

آزمایش‌های جذب فلزات سنگین سرب و روی در سیستم مجزا و ترکیب روی خاک‌های کائولینیت لالچین همدان انجام شد. آلاینده‌های سرب و روی مصرفی از نوع مرک آلمان و به صورت نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ و نیترات روی $Zn(NO_3)_2$ استفاده شد. ویژگی‌های فیزیکی خاک بر اساس روش‌های ASTM(1992) تعیین شد و در جدول (۱) ارائه شد.

ویژگی‌های شیمیایی خاک شامل CEC، با استفاده از روش جانشینی باریم کلرید ($BaCl_2$) تعیین شد [34] و مساحت سطح مخصوص خاک (SSA) به روش اتیلن گلیکول منو اتیل اتر (EGME) پیشنهادی توسط التتاوی و آرنولد (۱۹۷۳) انجام

با رشد جمعیت و توسعه صنعت در سراسر جهان، آلودگی محیط‌زیست به لحاظ تولید پسماندهای خطرناک بیش از پیش شد [1, 2, 3, 4]. فلزات سنگین موجود در خاک، از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست می‌باشد که در بین فلزات سنگین، می‌توان از کادمیوم، سرب، کروم، جیوه، روی و مس به عنوان رایج‌ترین آلودگی‌های این گروه نام برد [1, 2, 5]. حرکت آب در جریان‌های سطحی و زیرزمینی، از اصلی‌ترین عامل انتشار فلزات سنگین موجود در خاک می‌باشند که موجب انتقال آلودگی از محل خاک‌های آلوده به اطراف هستند [6, 7, 8, 9, 10]. با راه‌یابی این فلزات مضر به رژیم غذایی انسان، انسان‌ها به صورت غیر مستقیم مسموم می‌شوند و موجب بروز بیماری‌های خطرناک از قبیل؛ امراض عضلانی، سرطان، اختلالات رفتاری و عقب‌ماندگی ذهنی و نقص عملکرد سیستم‌های کلیوی، تنفسی و استخوانی می‌شوند [11, 12]. از طرف دیگر، رفتار مکانیکی خاک‌ها در حضور آلودگی تغییر یافته و این تغییر رفتار خاک، مشکلات قابل توجهی برای سازه‌های عمرانی ایجاد می‌نمایند [12, 13, 14]. از مهمترین تکنولوژی‌های حذف فلزات سنگین از پساب‌های آلوده می‌توان از رسوب، تبادل یونی، جذب، انعقاد، تبخیر و اسمز معکوس نام برد [15, 16, 17, 18]. یون‌های آلاینده از طرق مختلف و در اثر حمل و نقل پساب و یا در اثر فرایندهای متفاوت صنعتی وارد خاک می‌شوند. در بین روش‌های مختلف حذف فلزات آلاینده، جذب به وسیله کانی‌های رسی، به دلیل بار منفی روی سطوح خاک، فرآیند ارزان، بازده بالا، آثار زیست‌محیطی کم‌تر و سادگی در عملیات از متداول‌ترین روش‌ها می‌باشد [18, 19, 20]. در خاک‌های رسی و از جمله کائولینیت غالباً جذب از طریق گروه‌های هیدورکسیل روی لبه کانی‌ها و جاذبه واندروالسی بین بار مثبت فلز و سطوح منفی رس و روش تبادل یونی می‌باشد [19, 20]. از این‌رو، در پژوهش‌های فراوانی در گذشته، از جاذب‌های فیزیکی به ویژه کانی‌های رسی به منظور حذف آلودگی استفاده شد.

شد [35]. pH خاک‌ها در محلول خاک و آب مقطر با نسبت 1:20 اندازه‌گیری شد. جدول (۲) نتایج مشخصات کانی‌های تشکیل دهنده خاک کائولینیت را مشخص می‌نماید.

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک کائولینیت

Soil properties	Measured values
specific gravity, Gs	2.67
Cationic exchange capacity(CEC), Cmol kg ⁻¹	10.5
Specific surface area (SSA), m ² /g	25
Liquid limit (LL), %	38.2
plasticity index (PI), %	19
Soil classification	CL
Maximum dry Density, gr/m ³	1.56
Optimum moisture content, %	28.5

Table 1. The physico-chemical properties of the Kaolinite clay

جدول ۲: نتایج مشخصات کانی‌های تشکیل دهنده خاک کائولینیت

Compounds	Measured values
SiO ₂	58.26
Al ₂ O ₃	29.43
Fe ₂ O ₃	1.14
CaO	0.89
MgO	0.16
K ₂ O	0.51
Na ₂ O	< 0.1
Loss of ignition	9.24

Table 2. Results of Main chemical compositions of the Kaolinite clay

۲-۲- روش‌ها

آزمایش‌های جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای خاک کائولینیت انجام شد. در آغاز آلودگی سرب یا روی با غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم به صورت مصنوعی و به طور مجزا، به خاک اضافه شد. نسبت سوسپانسیون خاک به آب ۱:۲۰ بود که در ابتدا آلودگی Pb(NO₃)₂ یا Zn(NO₃)₂ برای تهیه متوسط (۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک) توزین و سپس در آب مقطر حل شدند و در ادامه، ۴۰ سی‌سی محلول درون فالکن ریخته شد و سپس ۲ گرم خاک وزن شد و به محلول درون فالکن اضافه شد. نمونه‌های تهیه شده برای ۲ ساعت در سه مرحله

طی ۴۸ ساعت روی دستگاه لرزاننده همگن شدند [36]. برای تهیه غلظت‌های ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک سرب و روی در سیستم ترکیب دو تایی، ابتدا برای تهیه نمونه آلودگی مرکب از سرب و روی با غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک، مقدار نمک معادل برای تهیه محلول ۱۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم آلودگی سرب توزین و سپس مقدار روی معادل ۱۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم آلودگی روی توزین و هر دو درون آب مقطر حل شدند. محلول حاصل دارای غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم از ترکیب آلودگی سرب و روی ولی از هر یک از آلودگی‌ها ۱۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم در محلول موجود می‌باشد.

در مرحله بعدی نمونه‌ها ساخته شده تا زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰، ۲۸۸۰ و ۴۳۲۰ با دستگاه لرزاننده، شیک خورده و پس از سانتریفیوژ نمونه‌ها در زمان‌های مشخص شده، میزان آلودگی با دستگاه جذب اتمی مدل GBC-XploreAA تعیین شد. در روابط ۱ تا ۳، q_t مقدار آلودگی جذب شده بر واحد جرم خاک در زمان t ، مقدار آلودگی جذب شده بر واحد جرم خاک در حالت تعادل q_e و درصد جذب D است:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{W} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$q_0 = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad \text{رابطه (۳)}$$

در اینجا C_0 غلظت یون فلز سنگین در محلول آبی برحسب (mg/L) است و C_t غلظت یون فلز سنگین باقیمانده در محلول در زمان t برحسب (mg/L) می‌باشد؛ و q_t مقدار یون جذب شده بر واحد خاک در زمان t برحسب (mg/g)؛ C_e غلظت تعادلی یون فلز سنگین در محلول آبی بر حسب (mg/L) است و q_e مقدار یون جذب شده در واحد جرم در حالت تعادل بر حسب (mg/g) است؛ V حجم محلول آبی هست (L)؛ W مقدار خاک کائولینیت خشک می‌باشد (g)؛ D درصد جذب یون می‌باشد (%). [17, 19, 20, 38, 39, 40].

۳- بحث و نتایج

۳-۱- اثر pH بر جذب Pb^{2+} و Zn^{2+}

در شکل (۱)، pH به عنوان یک عامل در برابر درصد جذب سرب و روی در سیستم منفرد آلودگی، نمایش داده شده است. نمودار (۱) بیانگر آن است که در بازه pH آزمایش، میزان جذب Pb^{2+} نسبت به Zn^{2+} در غلظت یکسان بیشتر بود. همان گونه که در شکل مشخص است با افزایش pH از ۲ تا ۱۲ درصد جذب Zn^{2+} افزایش چشمگیری داشت. به طوری که درصد جذب روی در pH حدود ۱۲ برای غلظت ۲۰ سانتی-مول بر کیلوگرم برابر ۹۷٪ بود. در حالی که در همین غلظت، درصد جذب Zn^{2+} در pH حدود ۲ برابر ۱۴٪ بود. علت کاهش چشمگیر نگه‌داشت خاک کائولینیت را می‌توان به تغییر ساختار خاک به ساختار مجتمع، حاصل از ایجاد شرایط اسیدی محیط دانست [15, 17, 41, 42]. میزان جذب یون Pb^{2+} برای غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم در محدوده pH از ۵/۵ تا ۱۲، تقریباً به میزان ۱۰۰٪ بود که این مسئله، نمایانگر توانایی تشکیل رسوب هیدرواکسید بیشتر سرب در بازه وسیع‌تری از pH نسبت به روی می‌باشد [16]. درصد جذب فلز سرب در pH حدود ۲ برای غلظت‌های ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم به ترتیب برابر ۴۰٪ بود. دلیل جذب بیشتر سرب نسبت به روی مربوط به جذب انتخابی بیشتر فلز سرب نسبت به روی در خاک کائولینیت است [19, 43, 44, 45, 53, 54].

شکل ۱. تغییرات میزان جذب Pb^{2+} و Zn^{2+} در محدوده pH ۲ تا ۱۲ برای غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم سیستم آلودگی منفرد

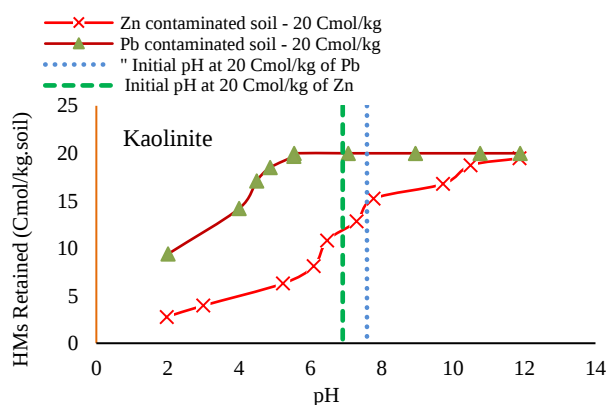


Fig. 1. The adsorption rate of Pb^{2+} and Zn^{2+} in pH range of 2 to 12 for concentration of 20 Cmol kg⁻¹ in a single-component system.

تغییرات شکل (۲) نمایانگر میزان جذب Pb^{2+} و Zn^{2+} در محدوده ۲ تا ۱۲ pH، برای غلظت‌های کم در شرایط سیستم ترکیب دوتایی آلودگی است. در این نمودار دیده می‌شود که با افزایش pH در بازه ۲ تا ۱۲، میزان جذب روی در غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم، نسبت به شرایط سیستم منفرد آلودگی کاهش بسیار زیادی داشت. به طوری که درصد جذب روی در pH حدود ۱۲ برای غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم برابر ۴۶٪ بود (تقریباً نصف شد). در حالی که درصد جذب فلز روی در pH برابر ۲ در همین غلظت برابر ۲٪ بود. از طرف دیگر، میزان جذب برای Pb^{2+} در غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم در محدوده pH از ۵/۵ تا ۱۲ بدون تغییر و به میزان ۱۰۰٪ بود. همچنین درصد جذب فلز سرب در pH حدود ۲ برای این غلظت، برابر ۳۹٪ بود. دلیل جذب بیشتر سرب نسبت به روی را می‌توان به مقدار کمتر ثابت هیدرولیز اول (pK_1) سرب به روی دانست ($Pb(7.8) > Zn(9.0)$) [44, 53, 54].

شکل ۲. تغییرات میزان جذب Pb^{2+} و Zn^{2+} در محدوده pH ۲ تا ۱۲ برای غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم در سیستم ترکیب دوتایی آلودگی

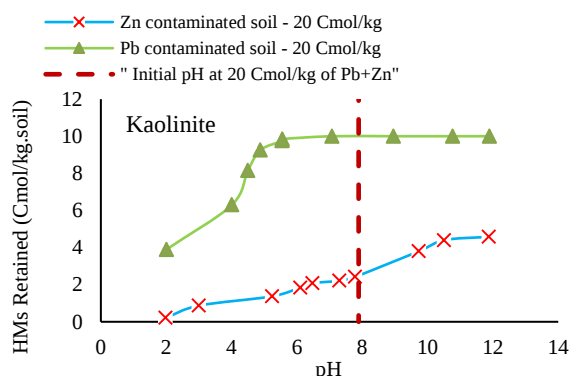


Fig. 2. The adsorption rate of Pb^{2+} and Zn^{2+} in the pH ranged from 2 to 12 for concentration 20 Cmol kg⁻¹ in the binary-component system.

از مقایسه دو شکل می‌توان دریافت که در هر دو سیستم ترکیب دوتایی و منفرد در شرایط یکسان محیطی، جذب فلزات سنگین سرب و روی از روند $Pb^{2+} > Zn^{2+}$ در خاک کائولینیت پیروی می‌کنند. اما مشخص شد که با افزایش pH تا ۱۲، میزان جذب روی در سیستم منفرد به مقدار سرب یعنی ۱۰۰٪ رسید ولی در سیستم دوتایی این پدیده رخ نداد (مقدار جذب فلز روی در حدود ۴۰ درصد حالت منفرد شد). این نتایج موید تحقیقات پیشین بود [19, 28, 46, 53, 54].

۳-۲- تاثیر غلظت آلودگی بر جذب Pb^{2+} و Zn^{2+}

همانگونه که از شکل (۳) مشخص است، با افزایش هر دو آلودگی در محدوده صفر تا ۴۰ سانتی مول بر کیلوگرم میزان جذب Pb^{2+} و Zn^{2+} توسط خاک کائولینیت افزایش داشت. درصد حذف آلودگی Pb^{2+} در سیستم منفرد آلودگی روی خاک کائولینیت، بیشتر از Zn^{2+} بود که میزان حذف آلودگی سرب تقریباً برای هر سانتی مول بر کیلوگرم آلاینده، به میزان ۰/۹۵ سانتی مول بر کیلوگرم خاک بود درحالی که این مقدار برای فلز روی ۰/۵۷ تعیین شد. از سوی دیگر طبق شکل (۴) مشخص شد که با افزایش آلودگی در سیستم ترکیب دوتایی و با تغییر غلظت آلودگی صفر تا ۴۰ سانتی مول بر کیلوگرم میزان جذب یون سرب توسط خاک کائولینیت افزایش داشت که میزان حذف آلودگی سرب حدوداً برای هر سانتی مول بر کیلوگرم به میزان یک سانتی مول بر کیلوگرم خاک تعیین شد. همانطوری که از هر دو شکل مشخص است، نمودار جذب سرب تغییری نداشته و این امر حاکی از جذب بالای یون سرب در هر دو سیستم توسط خاک کائولینیت است، ولی در شرایط یکسان آلودگی، حذف یون Zn^{2+} از خاک کائولینیت در سیستم ترکیب دوتایی در قیاس با سیستم منفرد، کاهش چشمگیری داشت، طوری که در غلظت ۴۰ سانتی مول بر کیلوگرم، میزان جذب سیستم ترکیب دوتایی، به مقدار حدود ۱/۵ سانتی مول بر کیلوگرم رسید.

شکل ۳. تغییرات میزان جذب Pb^{2+} و Zn^{2+} با تغییر غلظت آلودگی در

سیستم منفرد

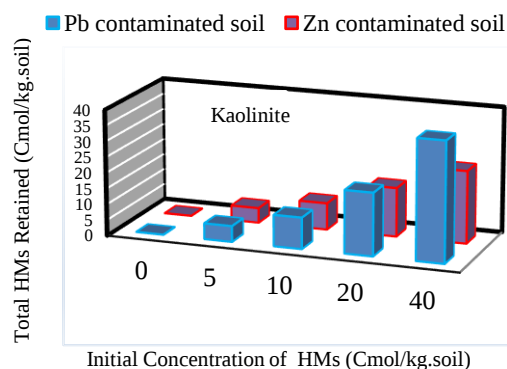


Fig. 3. Changes in Pb^{2+} and Zn^{2+} absorption rates in the single-component systems with various concentrations.

شکل ۴. تغییرات میزان جذب Pb^{2+} و Zn^{2+} با تغییر غلظت آلودگی در

سیستم ترکیب دوتایی

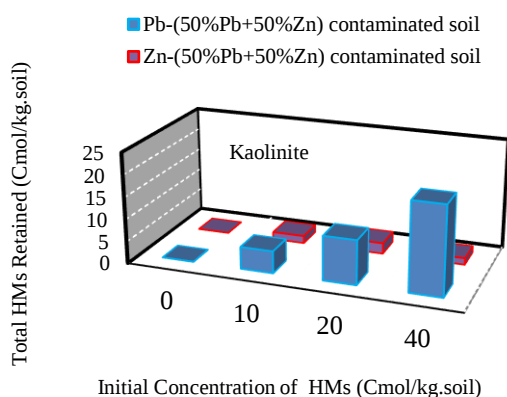


Fig. 4. Changes in Pb^{2+} and Zn^{2+} absorption rates in the binary-component systems with various concentrations.

علت حذف بیشتر Pb^{2+} نسبت به Zn^{2+} توسط خاک کائولینیت در سیستم ترکیب دوتایی و منفرد را می توان به مقدار بیشتر هیدرولیز اول سرب نسبت روی ارتباط داد [28]. از سوی دیگر به علت محدودیت مکان های جذب در رقابت بین این دو فلز در سیستم ترکیب دوتایی، Pb^{2+} نسبت به Zn^{2+} بسیار موفق تر عمل می نماید.

۳-۳- ویژگی های ایزوترم های جذب فلزات سنگین روی کائولینیت

ایزوترم ها رابطه بین غلظت حل شونده در محلول و مقدار آن در جاذب را بیان می کنند. از متداول ترین ایزوترم های جذب، می توان از لانگمویر، فرنلچ و خطی (لاینر) نام برد که روابط ریاضی آنها در جدول (۳) ارائه شده است [38, 39].

[47]

جدول ۳. روابط ریاضی ایزوترم های جذب

شماره رابطه	ایزوترم	رابطه ریاضی	سیستم جذب
۴	لانگمویر	$q_e = q_{max} \frac{dc_e}{1 + dc_e}$	تک جزئی
۵	فرنلچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	تک جزئی
۶	خطی (لاینر)	$q_e = K_d C_e$	تک جزئی
۷	لانگمویر چند جزئی	$q_{e,i} = q_i^{mix} \frac{b_i C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_{e,j}}$	چند جزئی

Table 3. The adsorption isotherm equations.

جدول ۴. مقایسه مقادیر ایزوترم جذب Pb^{2+} و Zn^{2+} برای در سیستم منفرد و دوتایی برای خاک کائولینیت و غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلو گرم خاک

Metal ions	Adsorption systems	Liner constants		Langmuir constants		freundlich constants	
		q_{im}^0 / q_{im}^{mix}	R^2	q_{im}^0 / q_{im}^{mix}	R^2	q_{im}^0 / q_{im}^{mix}	R^2
Pb^{2+}	Pb^{2+}	1	0.9994	1	1	1	0.9328
	$Pb^{2+} - Zn^{2+}$	1	1	1	0.9670	1	0.9649
Zn^{2+}	Zn^{2+}	7.985	0.9474	7.985	0.9983	7.985	0.9879
	$Zn^{2+} - Pb^{2+}$	1	0.9986	1	0.9911	1	0.6726

Table 4. Comparative constants of isothermal adsorption for Pb^{2+} and Zn^{2+} in single-component and binary component systems for contaminated Kaolinite clay with 20 Cmol kg⁻¹ concentration.

جذب آلودگی‌های Pb^{2+} و Zn^{2+} در سیستم ترکیب دوتایی، از ایزوترم لانگمویر استفاده شد. برای جذب یون یک فلز در سیستم چندتایی آلودگی، از رابطه (۸) استفاده می‌شود.

شکل ۵. ایزوترم جذب برای Zn^{2+} در سیستم ترکیب دوتایی و منفرد

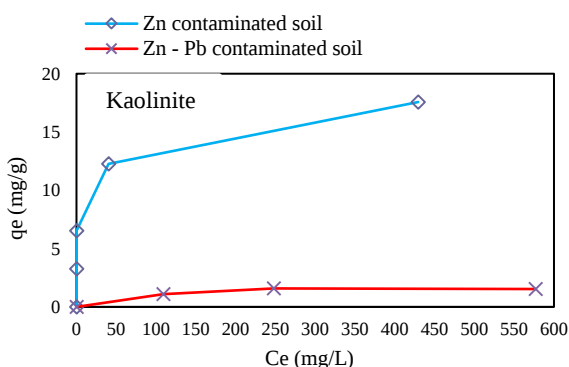


Fig. 5. Isothermal adsorption of Zn^{2+} in single and binary-component systems.

شکل ۶. ایزوترم جذب برای Pb^{2+} در سیستم ترکیب دوتایی و منفرد

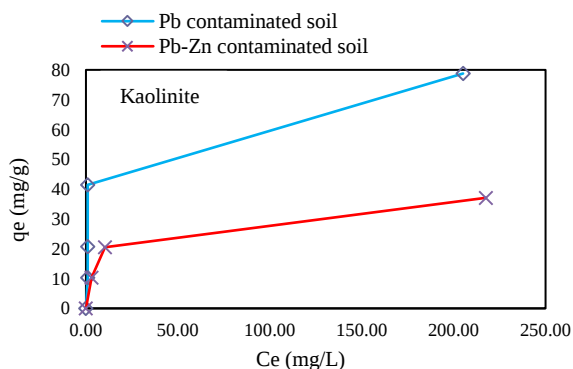


Fig. 6. Isothermal adsorption of Pb^{2+} in single and binary-component systems.

بر اساس تحقیقات پیشین پژوهشگران، آثار دو طرفه جذب (افزایش و کاهش جذب) یون‌ها به وسیله اندازه‌گیری مقدار جذب یون فلز i در سیستم ترکیب چندتایی از رابطه (۸) حاصل می‌شود [49].

در معادله ایزوترم لانگمویر تک جزئی Ce غلظت تعادلی یون فلز سنگین در محلول آبی (mg/L) است؛ q_e مقدار آلودگی جذب شده روی خاک در حالت تعادل (mg/g)؛ q_{max} حداکثر ظرفیت جذب روی خاک؛ d مقدار جذب تعادلی در مدل لانگمویر که نشانگر جذب وابسته است [48]. در ایزوترم فرندلیچ و خطی تک جزئی Ce غلظت تعادلی یون فلز سنگین در محلول آبی (mg/L) است؛ q_e مقدار آلودگی جذب شده روی خاک در حالت تعادل (mg/g)؛ پارامتر K_F ثابت فرندلیچ (وابسته به انرژی پیوند) و $1/n$: شدت انرژی یا ناهمگنی سطح و K_d ثابت ایزوترم خطی می‌باشد.

با استفاده از داده‌های آزمایش جذب، ایزوترم جذب در سیستم منفرد و ترکیب دوتایی آلودگی‌های Pb^{2+} و Zn^{2+} روی خاک کائولینیت طبق روابط ۴ تا ۶ محاسبه و نتایج در جدول (۴) به ترتیب برای غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک ارائه شد. همان‌گونه که از این جدول مشخص است در بین سه ایزوترم لاینر، فرندلیچ و لانگمویر، بیشترین هماهنگی در سیستم منفرد مربوط به ایزوترم لانگمویر بود. بنابر این، شکل-های (۵ و ۶) بر اساس ایزوترم تک جزئی و چند جزئی لانگمویر برای خاک کائولینیت، کشیده شده است. همان‌گونه که از این اشکال مشخص است با افزایش غلظت یون‌های Pb^{2+} و Zn^{2+} محلول در مایع مغذی، در هر دو سیستم منفرد و دوتایی آلودگی، مقدار یون‌های جذب شده آلودگی افزایش یافت.

باتوجه به هماهنگی بهتر داده‌های جذب با ایزوترم لانگمویر نسبت به بقیه معادلات و از سوی دیگر، قابلیت بررسی میزان جذب در سیستم دو جزئی (دوتایی) طبق رابطه (۸) برای

جدول ۵. مقادیر ثابت ایزوترم جذب برای Pb^{2+} و Zn^{2+} در سیستم منفرد و دوتایی برای خاک کائولینیت و غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلو گرم خاک

Metal ions	Adsorption systems	Langmuir constants			Competitive constants			
		q_{im}^0 / q_{im}^{mix}	d	R^2	q_{im}^{mix} / q_{im}^0	a_{ie}	a_{io}	$\Delta Y(\%)$
Pb^{2+}	Pb^{2+}	1	0.0005	1	1	1	1	0
	$Pb^{2+} - Zn^{2+}$	1	0.0005	0.9670	0.9985	0.964	0.771	0.15
Zn^{2+}	Zn^{2+}	7.985	0.0035	0.9983	1	1	1	0
	$Zn^{2+} - Pb^{2+}$	1	0.0001	0.9911	0.1252	0.036	0.229	87.48

Table 5. Constants of isothermal adsorption for Pb^{2+} and Zn^{2+} in single-component and binary-component systems for contaminated Kaolinite clay with 20 Cmol kg⁻¹ concentration

مقایسه شود [50]. نرخ کاهش جذب تعادلی (ΔY)، نسبت اختلاف بین جذب غیر تعادلی رقابتی و جذب تعادلی رقابتی به جذب غیر رقابتی مشاهده شده در تعادل رابطه (۱۰) است. a_{io} نسبت جذب غیررقابتی در تعادل از یک ترکیب به نسبت جذب غیررقابتی همه ترکیبات در تعادل می باشد که از رابطه (۱۱) بدست می آید [19]:

$$a_{io} = \frac{\frac{q_{im}^0}{C_{oi}}}{\sum_{j=1}^n \frac{q_{jm}^0}{C_{oj}}} \quad \text{رابطه (۱۱)}$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n; j = 1, 2, 3, \dots, n)$$

مقادیر اشکال (۵ و ۶) و جدول (۵) جذب تعادلی برای Pb^{2+} و Zn^{2+} در سیستم ترکیب منفرد و دوتایی استخراج شدند. داده های جدول (۵) نشان می دهد که کل مقادیر جذب شده در سیستم منفرد بالاتر از کل مقادیر جذب شده از جذب رقابتی دوتایی هستند. این می تواند به آن دلیل باشد که مکان های جذب خاک کائولینیت برای سرب و روی محدود می باشد. در حالت جذب غیررقابتی، مکان های جذب خاک توسط روی و سرب اشغال شدند. اما در حالت جذب رقابتی (سیستم دوتایی) سرب و روی همین مکان های جذب در خاک مورد آزمایش را اشغال نکردند. مقادیر $q_i^{mix}/q_i^0 < 1$ نشان داده شده در جدول (۴)، اثر رقابت دوطرفه یون های Pb^{2+} و Zn^{2+} را در سیستم ترکیب دوتایی نشان می دهد. این نتایج موافق با کار موهان و سینک (۲۰۰۰) هست [49].

از مقایسه جذب Pb^{2+} در سیستم منفرد و ترکیب دوتایی، مشخص است که نسبت کاهش جذب تعادلی (ΔY) به مقدار بسیار اندک کاهش داشت. به طوری که این کاهش مقادیر در ترکیب دو تایی $Pb^{2+} - Zn^{2+}$ برای غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلو گرم خاک به مقدار ۰/۱۵٪ در مقایسه با سیستم منفرد

$$\frac{q_i^{mix}}{q_i^0} \approx \frac{q_{im}^{mix}}{q_{im}^0} \quad \text{رابطه (۸)}$$

در این رابطه q_{im}^0 و q_{im}^{mix} به ترتیب ماکزیمم مقدار جذب شده در سیستم منفرد و ترکیب چندتایی (mg/g) و q_i^0 مقدار جذب فلز در سیستم منفرد (mg/g) می باشد. اگر $\frac{q_i^{mix}}{q_i^0} < 1$ باشد. این بدان معنی است که اثر یون i موجب بهبود جذب یون های دیگر درون سیستم ترکیب چند جزئی شده است. در حالی که اگر $\frac{q_i^{mix}}{q_i^0} = 1$ به آن معنی است که یون i هیچ اثری در جذب بقیه یون ها ندارد. اما اگر مقدار $\frac{q_i^{mix}}{q_i^0} > 1$ باشد. یعنی یون i برای جذب مکان های جذب روی خاک کائولینیت با دیگر یون ها رقابت می کند به وسیله بقیه یون ها، مانع جذب می شود. ضریب رقابت تعادلی توانایی رقابت یون ها با رابطه (۹) تعیین می شود. در این رابطه، a_{ie} ضریب رقابت تعادلی برای ترکیب i از میان n ترکیبات است [24]:

$$a_{ie} = \frac{\frac{q_{ie}/C_{oi}}{\sum_{j=1}^n \frac{q_{je}}{C_{oj}}}}{\frac{\frac{q_{im}^{mix}}{C_{oi}}}{\sum_{j=1}^n \frac{q_{jm}^{mix}}{C_{oj}}}} \quad \text{رابطه (۹)}$$

$$(i=1, 2, 3, \dots, n; j=1, 2, 3, \dots, n)$$

در اینجا q_{ie} و C_{oi} به ترتیب مقدار ترکیب جذب شده i در تعادل (mg/g) و غلظت اولیه ترکیب i می باشد. q_{je} و C_{oj} به ترتیب مقدار ترکیب جذب شده j در تعادل و غلظت اولیه ترکیب j است و q_{jm}^{mix} ماکزیمم مقدار ترکیب جذب شده j (mg/g) است.

جذب رقابتی و غیر رقابتی در شرایط تعادل یک یون، ممکن است با استفاده از کاهش مقدار جذب تعادلی یا ضریب جذب غیر رقابتی تعادلی که در کارهای پیشین معرفی شد،

استفاده می‌شود که در آن به مقاومت‌های فیلمی فاز مایع و نفوذ درون ذره‌ای در فاز جاذب، به طور مفصل پرداخته می‌شود.

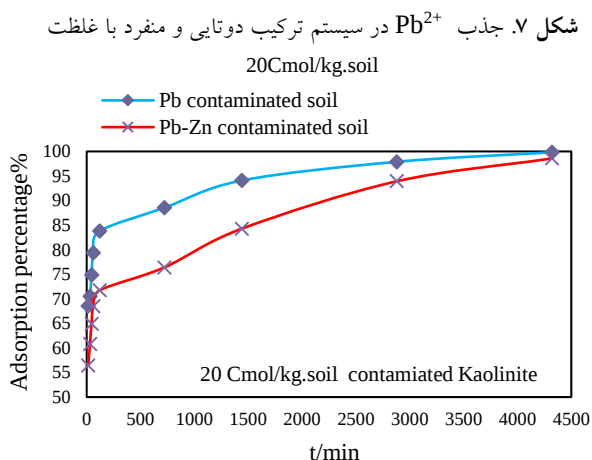


Fig. 7. Adsorption of Pb^{2+} in single and binary-component systems with 20 Cmol kg^{-1} concentration.

به دلیل عدم تخلخل خاک کائولینیت، از مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم پزدو براساس رابطه (۱۲ و ۱۳) استفاده می‌شود، زیرا واکنش جذب روی مکان‌های فعال خاک انجام می‌شود و از مقاومت‌های انتقالی و نفوذی درون ذره‌ای در فاز جاذب، صرف نظر می‌شود.

یکی از پارامترهای موثر در جذب فلز سنگین توسط خاک زمان تماس می‌باشد که شکل (۷) براساس رابطه ۱۲ و ۱۳ تعیین شد. همان‌گونه که در شکل (۷) مشخص است با افزایش زمان تماس میزان جذب سرب، افزایش دارد. در غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم سرب و در هر دو سیستم ترکیب دوتایی و منفرد آلودگی، درصد جذب Pb^{2+} در شرایط سیستم منفرد بیشتر از سیستم ترکیبی بود و سرعت جذب در سیستم منفرد بیشتر از سیستم ترکیب دوتایی بود.

Pb^{2+} بود. به‌طور مشابه، نسبت کاهش جذب تعادلی (ΔY) در سیستم ترکیب $Zn^{2+}-Pb^{2+}$ ارزیابی شد که نتایج بدست آمده نشانگر کاهش چشمگیر جذب Zn^{2+} بود که این مقادیر برای غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک به میزان ۸۷/۴۸٪ بود. این نتایج نشان می‌دهد که در سیستم ترکیب دوتایی حاضر، یون Pb^{2+} مانع جذب بیشتر Zn^{2+} به قدر کافی می‌شود و این نتیجه تحقیق ما و همکاران (۱۹۹۴) را تأیید می‌نماید [51].

در شرایط یکسان برای یون‌های سرب و روی با غلظت آلودگی 20 Cmol/kg.soil در سیستم دوتایی $Zn^{2+}-Pb^{2+}$ ، ضریب تعادل رقابتی و غیررقابتی به ترتیب به میزان 0.964 و 0.036 و (0.771 و 0.229) تغییر کردند. این به آن معنی است که سرب توانایی جذب قوی‌تری نسبت به روی در خاک کائولینیت دارد. لیکن اختلاف ظرفیت جذب سرب و روی را می‌توان به جذب انتخابی بیشتر خاک‌های کائولینیت برای سرب نسبت به روی دانست که ترتیب ظرفیت جذب را برای خاک کائولینیت به صورت $Pb^{2+} > Zn^{2+}$ ارائه نموده است [44, 52].

۳-۴- سینتیک‌های جذب فلزات سنگین Zn^{2+} و Pb^{2+}

فرآیند جذب، نیازمند آشنایی با دو مفهوم تعادل و سینتیک است. تعادل بیان کننده حالت نهایی سیستم می‌باشد [22, 38, 39, 47]. سینتیک جذب، بیان کننده تغییرات غلظت با زمان تا رسیدن به حالت تعادل در سیستم است [31]. انواع مختلفی از مدل‌های سینتیک جذب وجود دارد که می‌توان برای نمونه به مدل واکنشی اشاره کرد که نسبت به مدل‌های دیگر ساده‌تر ولی دارای دقت کمتری است. مدل نفوذی، پیچیده‌تر بوده ولی دقت مناسبی دارد و برای جاذب‌های متخلخل مانند کربن فعال

جدول ۶. مقادیر ثابت سینتیک جذب برای Zn^{2+} و Pb^{2+} در سیستم منفرد و دوتایی برای خاک کائولینیت و غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلو گرم خاک

Metal ions	Adsorption systems	Pseudo-first-order equation			Pseudo-second-order equation		
		q_e (mg/g)	K_1	R^2	q_e (mg/g)	K_2	R^2
Pb^{2+}	Pb^{2+}	409.65	0.0015	0.9811	2000	0.00008	0.7985
	$Pb^{2+}-Zn^{2+}$	771.70	0.0014	0.9704	1666.7	0.00007	0.7753
Zn^{2+}	Zn^{2+}	218.15	0.0021	0.8870	1111.11	0.00001	0.9140
	$Zn^{2+}-Pb^{2+}$	180.73	0.0021	0.8085	2000	0.0000004	0.8810

clay with 20 Cmol kg^{-1} concentration.

با رسم t/q_t در مقابل t حاصل خط راستی می‌شود که عرض از مبدا نمودار فوق، k_2 نرخ ثابت قانون دوم می‌باشد. معادله قانون شبه دوم پزدو برای غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم سرب، رگرسیون پایین‌تر در قیاس با معادله قانون شبه اول پزدو می‌دهد. مقادیر نرخ قانون شبه اول و دوم پزدو برای سیستم جذب در غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم در خاک-های کائولینیت در این جدول (۶) نمایش داده شده است. با مقایسه مقادیر k_1 و k_2 در این غلظت آلودگی، مشخص شد که k_1 برای سرب بیشتر از روی در خاک کائولینیت بود [19].

با مقایسه مقادیر k_1 و k_2 در غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم، مشاهده شد که k_1 و k_2 سرب تغییرات بسیار ناچیزی در سیستم منفرد و دوتایی آلودگی داشت (یعنی تقریباً k_1 در هر دو سیستم منفرد و دوتایی برابر بودند و برای k_2 نیز این روند دیده شد، پس می‌توان گفت سرعت جذب سرب در دو سیستم منفرد و دوتایی برابر بود. در صورتی‌که در همین غلظت، مقادیر k_1 آلودگی روی خیلی بیشتر از k_2 در خاک کائولینیت بود و k_1 برای فلز روی در سیستم منفرد و سیستم دوتایی برابر بود ولی k_2 برای فلز روی در سیستم منفرد بسیار بیشتر از سیستم دوتایی آلودگی بود، نتایج حاصل به آن معنی است که سرعت جذب آلودگی برای فلزات سرب و روی نسبت به زمان در سیستم منفرد و دوتایی آلودگی با معادله قانون شبه اول پزدو فابل پیش‌بینی است، اما برای پیش‌بینی سرعت جذب آلودگی‌های سرب در سیستم منفرد و دوتایی، فقط می‌توان از هر معادله قانون شبه دوم پزدو استفاده نمود [20, 40].

۴- نتیجه‌گیری

ویژگی‌های جذب در سیستم ترکیب دوتایی آلودگی ($Zn^{2+}-Pb^{2+}$) و سیستم منفرد (Zn^{2+} یا Pb^{2+}) روی خاک کائولینیت، در غلظت متوسط آلودگی در ادامه ارائه شد: (۱) در هر دو شرایط سیستم ترکیب دوتایی و منفرد آلودگی‌ها، نتایج نشانگر آن بود که در شرایط اسیدی ($pH=2$) و برای غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم، درصد جذب کاهش چشمگیری داشت. ولی در هر دو شرایط مایع منفذی اسیدی و بازی، جذب Pb^{2+} بیشتر از Zn^{2+} در سیستم‌های ترکیب دوتایی ($Zn^{2+}-Pb^{2+}$) و منفرد (Zn^{2+} یا Pb^{2+}) بود. جذب Pb^{2+} در

شکل ۸. جذب Zn^{2+} در سیستم ترکیب دوتایی و منفرد با غلظت 20Cmol/kg.soil.

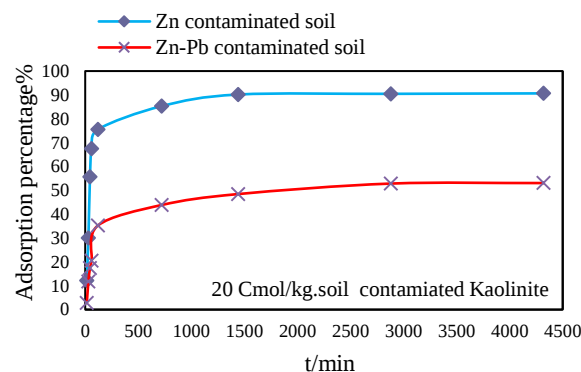


Fig. 8. The adsorption of Zn^{2+} in single and binary-component systems with 20 Cmol kg⁻¹ concentration.

بر اساس شکل (۸) روابط ۱۲ و ۱۳ تهیه شد. همان‌طور که در شکل (۸) مشهود است در غلظت ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم یون Zn^{2+} و در هر دو سیستم ترکیب دوتایی و منفرد آلودگی درصد جذب آلودگی در شرایط سیستم منفرد بیشتر از سیستم ترکیبی بود و سرعت جذب در هر دو حالت تقریباً یکسان بود [19]. به منظور درک بهتر داده‌های به دست آمده، سرعت سینتیک واکنش‌های جذب با معادله قانون شبه اول و دوم پزدو هماهنگ شدند. رابطه ۱۲ معادله قانون شبه اول پزدو به صورت زیر ارائه شد:

$$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - K_1 t \quad \text{رابطه (۱۲)}$$

در اینجا q_t مقدار یون فلز جذب شده روی خاک در زمان t (mg/g) است؛ t زمان تماس (min)؛ q_e مقدار آلودگی جذب شده روی خاک در حالت تعادل (mg/g) و k_1 نرخ ثابت قانون اول پزدو است. معادله قانون شبه دوم پزدو که به صورت رابطه زیر بیان شده است، منطبق شوند:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2}\right) \left(\frac{1}{q_e^2}\right) + \frac{t}{q_e} \quad \text{رابطه (۱۳)}$$

در این رابطه q_t مقدار یون فلز جذب شده روی خاک در زمان t (mg/g) می‌باشد؛ t زمان تماس (min)؛ q_e مقدار آلودگی جذب شده روی خاک در حالت تعادل (mg/g) و k_2 نرخ ثابت قانون دوم می‌باشد.

- 3-Yarlagadda, P.S., Matsumoto, M.R., VanBenschoten, J.E. and Kathuria, A., 1995. Characteristics of heavy metals in contaminated soils. *Journal of environmental engineering*, 121(4), pp.276-286.
- 4-Themelis, N.J. and Ulloa, P.A., 2007. Methane generation in landfills. *Renewable energy*, 32(7), pp.1243-1257.
- 5-Ouhadi, V. R., Amiri M., 2011. Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant. *Amirkabir J, Civil*, vol.42, 29-36 (In Persian).
- 6-Voglar, G.E., Lestan, D., 2013. Equilibrium leaching of toxic elements from cement stabilized soil. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 246-247, pp. 18-25.
- 7-Hekal, E.E., Hegazi, W.S., Kishar, E.A., Mohamed, M.R., 2011. Solidification/stabilization of Ni (II) by various cement pastes. *Construction and Building Materials*, Vol. 25, pp. 109-114.
- 8-Choi, W. H., Lee, S. R., Park, J. Y., 2009. Cementbased solidification/stabilization of arsenic contaminated mine tailings. *Waste Management*, Vol. 29, pp. 1766-1771.
- 9- Haque, M.A., Chowdhury, R.A., Islam, S., Bhuiyan, M.S. and Ragib, A.B., 2020. Sustainability assessment of arsenic-iron bearing groundwater treatment soil mixed mortar in developing countries, Bangladesh. *Journal of Environmental Management*, 261, p.110257.
- 10- Zhu, Z., Gao, C., Wu, Y., Sun, L., Huang, X., Ran, W., and Shen, Q., 2013. Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite. *Bioresource technology*, 147, 378-386.
- 11- Lippmann, M. ed., 2000. Environmental toxicants: human exposures and their health effects.
- 12- Moghal, A.A.B., Ashfaq, M., Al-Shamrani, M.A. and Al-Mahbashi, A., 2020. Effect of Heavy Metal Contamination on the Compressibility and Strength Characteristics of Chemically Modified Semiarid Soils. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 24(4), p.04020029.
- 13- Liu, F., Yi, S., Zhou, W.H., Chen, Y.Z. and Wong, M.H., 2020. Amendment additions and their potential effect on soil geotechnical properties: A perspective review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, pp.1-42.
- 14-Todaro, F., De Gisi, S. and Notarnicola, M., 2020. Contaminated marine sediment stabilization/solidification treatment with cement/lime: leaching behaviour investigation. *Environmental Science and Pollution Research*, pp.1-9.

هر دو سیستم تغییری نداشت ولی جذب Zn^{2+} در سیستم دوتایی کاهش چشمگیری نسبت به سیستم منفرد آلودگی داشت. به طوری که مقدار درصد جذب Zn^{2+} در شرایط بازی (pH=12) و اسیدی (pH=2) در سیستم ترکیب دوتایی در مقایسه با سیستم منفرد به ترتیب حدود ۵۰٪ و ۲۰٪ افت داشت.

(۲) برای دو سیستم منفرد و ترکیب آلودگی های سرب و روی تهیه شده با محلول آب مقطر، مشاهده شد که نسبت کاهش جذب تعادلی (ΔY) برای Pb^{2+} و Zn^{2+} در سیستم ترکیب دوتایی نسبت به سیستم منفرد آلودگی ها، با غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم آلودگی به ترتیب میزان ۰/۱۵٪ و ۸۷/۵٪ بود.

(۳) ایزوترم لانگمویر بیشترین هماهنگی جذب برای آلودگی های سرب و روی در غلظت آزمایش را در شرایط سیستم منفرد و ترکیب دوتایی داشت.

(۴) با افزایش اسیدیته خاک کائولینیت، یون H^+ در محیط زیاد شده و در اثر اندرکنش خاک با یون H^+ ، ساختار خاک به صورت مجتمع می شود و امکان دسترسی به مکان های جذب خاک رس کم شده و به این لحاظ، میزان جذب دو فلز در هر دو سیستم کاهش می یابد [53, 54].

(۵) در خاک کائولینیت نتایج حاکی از آن بود که در هر شرایطی، جذب فلز سرب نسبت به روی بیشتر بود و روند $Pb^{2+} > Zn^{2+}$ بر سیستم حاکم بود که دلیل آن را می توان به مقدار کمتر ثابت هیدرولیز اول (pK_1) سرب به روی دانست [44, 53, 54] $Pb(7.8) > Zn(9.0)$.

(۶) با مقایسه مقادیر k_1 و k_2 در غلظت آلودگی آزمایش، مشخص شد که مقادیر k_1 نسبت به k_2 برای هر دو فلز سرب و روی در غلظت ۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم در هر دو سیستم دوتایی و منفرد بیشتر بود.

References

۵- منابع

- 1- Aziz, B.K., Shwan, D.M.S. and Kaufhold, S., 2019. Characterization of Tagaran natural clay and its efficiency for removal of cadmium (II) from Sulaymaniyah industrial zone sewage. *Environmental Science and Pollution Research*, pp.1-13.
- 2- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2), pp.114-131.

- 25- Panda, L., Jena, S.K., Rath, S.S. and Misra, P.K., 2020. Heavy metal removal from water by adsorption using a low-cost geopolymer. *Environmental Science and Pollution Research*, pp.1-15.
- 26-Goodarzi, A.R. and Movahedrad, M., 2017. Stabilization/solidification of zinc-contaminated kaolin clay using ground granulated blast-furnace slag and different types of activators. *Applied Geochemistry*, 81, pp.155-165.
- 27-Gu, X., Evans, L.J. and Barabash, S.J., 2010. Modeling the adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) onto montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20), pp.5718-5728.
- 28-Gu, X. and Evans, L.J., 2008. Surface complexation modelling of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) adsorption onto kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), pp.267-276.
- 29- Ogundipe, K. D., and Babarinde, A., 2017. Comparative study on batch equilibrium biosorption of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) using plantain (*Musa paradisiaca*) flower: kinetics, isotherm, and thermodynamics. *Chem. Int*, 3(2), 135-149.
- 30-Foo, K. Y. and Hameed, B. H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*. 156(1), 2-10.
- 31-Febrianto, J., Kosasih, A. N. Sunarso, J. Ju, Y. H. Indraswati, N. and Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- 32-Hickam, E. S., Berradi, M., Belfakir, M., and El Youbi, M. S., 2016. Kinetic study of copper adsorption onto Moroccan Illitic and kaolinite clay. *Moroccan Journal of Chemistry*, 4(2), 4-2.
- 33- Bentahar, S., Dbik, A., El Khomri, M., El Messaoudi, N., and Lacherai, A., 2017. Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(6), 5921-5932.
- 34-Handershot W. H., Duquette M., 1986. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cation, *Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 50*. 605-608.
- 35- Eltantawy, I. M., & Arnold, P. W. (1973). Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays. *Journal of Soil Science*, 24(2), 232-238.
- 36-EPA, 1986. Process design manual: land application of municipal sludge, Res. Lab. EPA-625/1-83-016.
- 37-Mahmoud, M. E., Amira, M. F., Seleim, S. M., and Mohamed, A. K., 2017. Adsorption isotherm models, 15-Ouhadi, V. R., Yong, R. N., Shariatmadari, N., Saeidijam, S., Goodarzi, A. R., and Safari-Zanjani, M., 2010. Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 87-94.
- 16- Liu, X., Hicher, P., Muresan, B., Saiyouri, N., and Hicher, P. Y., 2016. Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions. *Applied Clay Science*, 119, 365-374.
- 17- Xi, J., He, M., & Kong, L., 2016. Adsorption of antimony on kaolinite as a function of time, pH, HA and competitive anions. *Environmental Earth Sciences*, 75(2), 136 .
- 18- Reddy, V. A., Solanki, C. H., Kumar, S., Reddy, K. R., & Du, Y. J. (2020). Stabilization/Solidification of Zinc-and Lead-Contaminated Soil Using Limestone Calcined Clay Cement (LC3): An Environmentally Friendly Alternative. *Sustainability*, 12(9), 3725.
- 19-Jiang, M.G. Jin, X.Y. Lu, X.Q Chen, Z.L., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252, pp 33-39.
- 20- Dolui, M., Rakshit, S., Essington, M. E., and Lefèvre, G., 2018. Probing Oxytetracycline Sorption Mechanism on Kaolinite in a Single Ion and Binary Mixtures with Phosphate using In Situ ATR-FTIR Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*.
- 21- Moon, D.H., Wazne, M., Yoon, I.H. and Grubb, D.G., 2008. Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3), pp.512-518.
- 22- Mahmoud, M. E., Amira, M. F., Seleim, S. M., and Mohamed, A. K., 2017. Adsorption isotherm models, kinetics study, and thermodynamic parameters of Ni (II) and Zn (II) removal from water using the LbL technique. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(2), 839-850. Zn (II) removal from water using the LbL technique. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(2), 839-850 .
- 23- Gu, X. and Evans, L.J., 2008. Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), pp 267-276.
- 24- Moragaspiya, C., Rajapakse, J. and Millar, G.J., 2020. Effect of struvite and organic acids on immobilization of copper and zinc in contaminated bio-retention filter media. *Journal of Environmental Sciences*, 97, pp.35-44.

- using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water research*, 36(9), 2304-2318.
- 50- Lin, S.H. and Juang, R.S., 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials*, 92(3), pp.315-326.
- 51- Ma, Q. Y., Traina, S. J., Logan, T. J., and Ryan, J. A., 1994. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environmental science & technology*, 28(7), 1219-1228.
- 52- Lasheen, M. R., El-Sherif, I. Y., Sabry, D. Y., El-Wakeel, S. T., and El-Shahat, M. F., 2016. Adsorption of heavy metals from aqueous solution by magnetite nanoparticles and magnetite-kaolinite nanocomposite: equilibrium, isotherm and kinetic study. *Desalination and Water Treatment*, 57(37), 17421-17429.
- 53- Darban, A. K., Foriero, A., & Yong, R. N. (2000). Concentration effects of EDTA and chloride on the retention of trace metals in clays. *Engineering geology*, 57(1-2), 81-94.
- 54- Ouhadi ,V.R, Bahadori Nezhad, O.R., Amiri, M.(2014). Lead Retention of Carbonated Kaolinite in the Adsorption and Electrokinetics Processes. *Modares Civil Engineering Journal (M.C.E.J)*, Vol. 14, No. 3. "(In Persian)".
- kinetics study, and thermodynamic parameters of Ni (II) and Zn (II) removal from water using the LbL technique. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(2), 839-850.
- 38-Panda, L., Rath, S. S., Rao, D. S., Nayak, B. B., Das, B., and Misra, P. K., 2018. Thorough understanding of the kinetics and mechanism of heavy metal adsorption onto a pyrophyllite mine waste based geopolymer. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 428-441 .
- 39-Xiang, L., Wang, X. D., Chen, X. H., Mo, C. H., Li, Y. W., Li, H., and Li, Q. X., 2019. Sorption mechanism, kinetics and isotherms of di-n-butyl phthalate to different soil particle-size fractions. *Journal of agricultural and food chemistry*.
- 40-Ho, Y.S. and McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, 34(3), pp.735-742.
- 41- Ouhadi, V. R., Yong, R. N., and Sedighi, M., 2006. Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants. *Engineering Geology*, 85(1-2), 102-110.
- 42- Lawal, I. A., and Moodley, B., 2016. Column, kinetic and isotherm studies of PAH (phenanthrene) and dye (acid red) on kaolin modified with 1-hexyl, 3-decahexyl imidazolium ionic liquid. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(3), 2774-2784.
- 43-Srivastava, P., Singh, B., and Angove, M., 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(1), 28-38.
- 44-Usman, A. R. A., 2008. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma*, 144(1-2), 334-343.
- 45-Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., and Güzel, F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water research*, 37(4), 948-952.
- 46- Addy, M. Losey, B. Mohseni, R. Zlotnikov, E. and Vasiliev, A., 2012. Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand. *Applied Clay Science*, 59-60, pp. 115-120.
- 47- Azizian, S., 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, 276(1), 47-52.
- 48- Liu, Z. R., & Zhou, S. Q., 2010. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process safety and environmental protection*, 88(1), 62-66.
- 49- Mohan, D., and Singh, K. P., 2002. Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc

Assessment of lead and zinc absorption by Kaolinite clay in single/binary component contamination systems

Amir Jamshidi^{1*}, Amir Reza Goodarzi², Amir Ranjbaran³

1,3- Samin Ab Consultant Engineering Co., Qazvin.

2- Associated Professor, Faculty of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan.

E-mail: jamshidi.A@iauh.ac.ir

Abstract

Nowadays, the environmental pollutions caused by the increase in population and the development of industries threaten the health of the inhabitants of the planet. The most important pollutants of water and soil resources are heavy metals that lead and zinc are the most abundant elements among them. The presence of large amounts of heavy metals in the soil causes groundwater pollution and eventually the occurrence of many dangerous diseases including cancer, digestive disorders, kidney diseases, mental retardation and blood and brain diseases. The movement of water in the surface and underground streams is one of the main causes of the release of heavy metals in the soil which causes transfer of pollutions from the contaminated soil to the surroundings and entrance of these harmful metals into the human diet. The main purpose of this study was to evaluate the selective absorption of lead and zinc by Kaolinite clay in single and binary-component systems. For this purpose, the Kaolinite clay was firstly mixed with the lead and zinc in distilled water at ratio of 1:20 to prepare model contaminated suspensions. Three specimens were prepared for each sample according to the EPA (1983) and EPA (2010) methods. The effect of different pH (i.e. 2 to 12) and pollutants concentrations (i.e. at concentration of 20 Cmol kg⁻¹) on the adsorption capacity of Kaolinite was measured using spectrophotometer. It was found that by decreasing in pH to 2 in both single and binary component pollutant systems (at concentration of 20 Cmol kg⁻¹), the adsorption percent decreased significantly. However, the adsorption of lead in pore fluid was higher than zinc in alkaline and acidic conditions for both binary and single-component systems. The adsorption percent of Pb²⁺ was not changed in both systems, however, adsorption of Zn²⁺ was significantly reduced in the binary system-component compared to the single system-component. In addition, the adsorption percent of Zn²⁺ in alkaline (pH=12) and acidic (pH=2) conditions decreased by about 50 and 20% in the binary system-component compared to the single system-component, respectively. Furthermore, the findings indicated that Langmuir isotherm had the highest consistency in the single and binary-component systems for lead and zinc contaminations at the studied concentration. The results of absorption kinetics in both systems illustrated that the lead absorption rate was decreased 0.15% in binary-component system compared to the single-component system at concentration of 20 Cmol kg⁻¹. In contrary, the zinc absorption rate in the combination system was reduced 87.5% at this concentration. On the other hand, the adsorption kinetics of lead metal at the test concentration for kaolinite clay in both systems had the same constant as the pseudo-first and second order equations because in both systems the amount of lead adsorption did not change. Instead, the rate of adsorption on zinc had a significant change in the binary system compared to the single state. the resulting values were more consistent with the pseudo- second order equation. In general, the ion adsorption of Pb²⁺ under all environmental conditions in the pore fluid was more than Zn²⁺ in both systems due to the lower value of the first hydrolysis constant (pk₁) of lead compared to zinc (i.e. Pb(7.8) > Zn(9.0)). By comparing the values of k₁ and k₂ in the concentration of pollution in the experiment, it was found that k₁ of lead and zinc metals for a concentration of 20 Cmol kg⁻¹ was higher than k₂ and this represented the higher reaction rate to the Kaolinite clay for lead compared to zinc.

Keywords: Kaolinite clay; Adsorption Isotherm; Heavy metals; Absorption Kinetics; Lead , Zinc.