



Selectivity and Adsorption of Potassium by Bentonites Saturated with Calcium, Magnesium and Sodium

S. Jalilian¹, F. Ranjbar^{2*}

Received: 13-11-2022

Revised: 29-12-2022

Accepted: 07-01-2023

Available Online: 07-01-2023

How to cite this article:

Jalilian, S., & Ranjbar, F. (2023). Selectivity and Adsorption of Potassium by Bentonites Saturated with Calcium, Magnesium and Sodium. *Journal of Water and Soil* 37(1): 113-127. (In Persian with English abstract).
<https://doi.org/10.22067/jsw.2023.79586.1227>

Introduction

The relative preference and the cation exchange capacity of the exchanger are among the important and determining factors in the adsorption and retention of cations. Studies have shown that factors such as valency, the size of the hydrated radius or the relative hydration energy of ions, the type of clay mineral, the concentration of the solution phase, the amount of organic matter, the structural characteristics, and the charge density of the exchanger determine the preferential adsorption of cations in the soil. The aims of this study were: 1) to investigate the effect of contact time, adsorbent dose, and pH on potassium selectivity by bentonite in binary systems including K-Ca, K-Mg, and K-Na based on Gapon, Vanslow, and Gaines-Thomas equations and 2) to investigate the potassium adsorption isotherms by bentonites saturated with calcium, magnesium, and sodium.

Materials and Methods

To saturate bentonite, 1 M solutions of calcium, magnesium, and sodium chloride were separately used. The effects of contact time (10-1440 min), adsorbent dose (0.1-2 g), and pH (3-9) on potassium adsorption and selectivity by bentonites saturated with calcium, magnesium, and sodium in binary systems were investigated. In these experiments, 20 mL of a solution containing 24 meq L⁻¹ of potassium and 6 meq L⁻¹ of the competing cation (Ca, Mg, or Na) were added to the adsorbent. The selectivity coefficients of Gapon, Valselow, and Gaines-Thomas were calculated. Isotherm experiments were also performed to evaluate the effect of different equivalent fractions of potassium (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, and 1) and the competing cation in the solution phase on potassium adsorption. Simple linear, Freundlich, and Temkin equations were fitted to the isotherm data.

Results and Discussion

This study results showed that the adsorption of potassium by Ca-, Mg-, and Na-bentonites increased with increasing contact time and reached its highest value in 24 hours. The pseudo-second-order kinetic equation was better able to describe the process of potassium adsorption by bentonites over time than the pseudo-first-order equation. Potassium adsorption by Mg- and Na-bentonites had a downward trend with increasing the adsorbent dose in the range of 0.1-2 g, while Ca-bentonite showed the highest adsorption of potassium in the dose of 0.2 g. With increase in pH, the percentage of potassium adsorbed from the solution phase increased; and reached its maximum value at pH 9. The amount of potassium adsorption by Mg- and Na-bentonite in all pHs was almost the same and at the same time more than Ca-bentonite. The interesting result of this research was that the behavior of Mg-bentonite was more similar to Na-bentonite than to Ca-bentonite. An increase in the negative charge of aluminosilicates with an increase in pH can occur due to the loss of protons by silanol and aluminol groups. The selectivity coefficients of Gapon, Vanslow, and Gaines-Thomas changed under the influence of contact time, adsorbent dose, and pH. Comparing the results of the investigation of the mentioned factors with the results of the selectivity coefficients showed that these coefficients cannot be a definitive criterion for judging the preference of

1 and 2- Master's Degree in Soil Chemistry and Fertility and Assistant Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, Razi University, Kermanshah, Iran, respectively.

(*- Corresponding Author Email: f_ranjbar1980@yahoo.com)

one cation over another cation for adsorption in exchange sites. The isotherm experiment indicated that the amount of potassium adsorption in the solid phase increased with the increase of the potassium equivalent fraction in the solution phase; so the maximum adsorption was observed at the highest initial concentration of potassium (30 meq L⁻¹, which corresponded to the equivalent fraction of 1). The linear adsorption coefficient in the simple linear equation (K_d) showed that potassium adsorption by Na-bentonite was higher than the two others. The highest amount of K_d , 56.0 L kg⁻¹, and the lowest value, 11.9 L kg⁻¹, were obtained for bentonites saturated with sodium and calcium, respectively. The parameter b_T , the heat of exchange in the Temkin equation, was estimated to be 4.5, 5.0, and 19.1 (J mol⁻¹) for bentonites saturated with sodium, magnesium, and calcium, respectively. Three simple linear equations, Freundlich, and Temkin were able to describe the adsorption process well. However, based on the highest value of the coefficient of determination (R^2) and the lowest value of the standard error (SE), it can be said that the Freundlich equation showed the best fit to the data.

Conclusion

The highest adsorption of potassium occurred at a contact time of 24 h, a dose of 0.1 g for Mg- and Na-bentonite and 0.2 g for Ca-bentonite and pH 9. The pseudo-second-order equation described well the kinetics of potassium adsorption by bentonites over time. The results showed that the behavior of Mg-bentonite was more similar to Na-bentonite than Ca-bentonite. The selectivity coefficients of Vanslow, Gaines-Thomas, and Gapon changed under the influence of contact time, adsorbent dose, and pH. The results revealed that it is not possible to definitely determine the preference or non-preference of a cation based only on selectivity coefficients. The isotherm experiment showed that the amount of potassium adsorption increased with the increase of the initial equivalent fraction of potassium in the solution. The highest value of R^2 and the lowest value of SE were obtained for simple linear and Freundlich equations, respectively.

Keywords: Cation exchange, Gapon, Gaines-Thomas, Isotherm, Vanselow

انتخاب پذیری و جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌های اشباع شده با کلسیم، منیزیم و سدیم

شبنم جلیلیان^۱ - فرانک رنجبر^{۲*}

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۲۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۰/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۷

چکیده

انتخاب‌گری نسبی و ظرفیت تبادل کاتیونی تبادلی‌گر از جمله عوامل مهم و تعیین‌کننده در جذب و نگهداشت کاتیون‌ها محسوب می‌گردند. در این پژوهش، تأثیر مقدار جاذب، pH و زمان تماس بر انتخاب‌پذیری پتاسیم توسط بنتونیت‌های اشباع شده با کلسیم، منیزیم و سدیم در سیستم‌های دوتایی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به منظور ارزیابی تأثیر نسبت‌های اکیوالانی مختلف پتاسیم محلول (۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۰/۹ و ۱) و کاتیون همراه بر مقدار جذب پتاسیم، آزمایش‌های ایزوترم پتاسیم در حضور این جاذب‌ها انجام شد. نتایج نشان داد که جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌های کلسیمی، منیزیمی و سدیمی با افزایش زمان تماس، افزایش پیدا کرد و در زمان ۲۴ ساعت به بیشترین مقدار خود رسید. معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم نسبت به معادله شبه مرتبه اول بهتر توانست روند جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌ها را با گذشت زمان توصیف نماید. جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌های اشباع شده با منیزیم و سدیم، با افزایش مقدار جاذب در دامنه ۰/۱-۲ گرم، روند نزولی داشت، در حالی که، بنتونیت کلسیمی بیشترین جذب پتاسیم را در مقدار ۰/۲ گرم نشان داد. با افزایش pH، در صد جذب پتاسیم از فاز محلول افزایش یافت؛ به گونه‌ای که در pH برابر ۹ به بیشترین مقدار خود رسید. میزان جذب پتاسیم توسط بنتونیت سدیمی و منیزیمی در تمام pHها، تقریباً به یک اندازه و در عین حال، بیشتر از بنتونیت کلسیمی صورت گرفت. نتیجه جالب توجه این پژوهش در شباهت بیشتر رفتار بنتونیت منیزیمی به بنتونیت سدیمی نسبت به بنتونیت کلسیمی بود. ضرایب انتخاب‌پذیری وانسلو، گینز-توماس و گاپون تحت تأثیر زمان تماس، مقدار جاذب و pH تغییر کردند. مقایسه نتایج بررسی اثر فاکتورهای اشاره شده با نتایج ضرایب انتخاب‌پذیری نشان داد که این ضرایب نمی‌توانند ملاک قطعی برای قضاوت در مورد ترجیح‌پذیری یک کاتیون نسبت به کاتیون دیگر برای جذب در مکان‌های تبادلی باشند. بررسی ایزوترم جذب پتاسیم نشان داد که میزان جذب پتاسیم در فاز جامد با افزایش کسر اکیوالانی پتاسیم محلول، روند صعودی داشت؛ به گونه‌ای که حداکثر جذب پتاسیم، در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم (۳۰ میلی اکیوالان در لیتر، معادل کسر اکیوالانی ۱)، مشاهده شد. بیشترین مقدار ضریب جذب خطی (K_d)، ۱۵۱/۳ لیتر در کیلوگرم و کمترین آن، ۱۱/۹ لیتر در کیلوگرم، به ترتیب در بنتونیت سدیمی و بنتونیت کلسیمی به دست آمد. پارامتر گرمای تبادل در معادله تمکین، به ترتیب برای بنتونیت‌های سدیمی، منیزیمی و کلسیمی برابر ۴/۵، ۵/۰ و ۱۹/۱ ($J mol^{-1}$) به دست آمد. هر سه معادله خطی ساده، تمکین و فروندلیچ به خوبی به داده‌های جذب پتاسیم برازش شدند. بیشترین مقدار ضریب تعیین برای معادله خطی ساده و کمترین خطای استاندارد برای معادله فروندلیچ برآورد شد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم، تبادل کاتیونی، گاپون، گینز-توماس، وانسلو

۱ و ۲- به ترتیب دانش‌آموخته کارشناسی ارشد شیمی و حاصلخیزی خاک و استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

*- نویسنده مسئول: (Email: f_ranjbar1980@yahoo.com)

مقدمه

زیرا چنین مطالعاتی با افزایش تعداد کاتیون‌ها، دشوار و در مواردی غیر عملی می‌شوند. در نتیجه، معمولاً این‌گونه برر سی‌ها در سیست‌های دوگانه صورت گرفته‌اند (Evangelou and Lumbanraja, 2002). ایزوترم‌های جذب، رابطه‌ای خاص بین غلظت ماده جذب‌شونده در محلول و مقدار جذب شده روی سطح فاز جامد در دمای ثابت می‌باشند (Rafatullah et al., 2009; Braz et al., 2013). جلالی و همکاران (Jalali et al., 2020) با بررسی ضرایب انتخاب‌پذیری K، Na، Ca و Mg در سیست‌های تبادل دوتایی و ایزوترم آن‌ها بیان کردند که مقادیر ضریب جذب خطی (K_d) برای کاتیون‌های مختلف با افزایش غلظت اولیه کاتیون‌ها افزایش یافت. علاوه بر این، تمایل کاتیون‌ها برای جذب توسط خاک از این ترتیب پیروی نمود: $K > Ca > Mg > Na$ که با سری لیوتروپیک کلاسیک متفاوت بود. انتخاب‌پذیری قابل توجه پتاسیم، نسبت به کاتیون‌های دوظرفیتی توسط خاک توسط ویسکانتی و همکاران (Visconti et al., 2012) و تاکاهاشی و همکاران (Takahashi et al., 2018) نیز گزارش شده است. ترجیح غیر عادی پتاسیم به کاتیون‌های دوظرفیتی مانند کلسیم و منیزیم را می‌توان به وجود ایلیت در ترکیب کانی‌شناسی خاک نسبت داد. علاوه بر این، بخشی از کلسیم و منیزیم در محلول خاک به صورت گونه‌های تک‌ظرفیتی $CaCl^+$ و $MgCl^+$ وجود دارد که ترجیح پتاسیم را برای جذب در مکان‌های تبادل افزایش می‌دهند. همچنین، عامل دیگری که ممکن است بر انتخاب‌پذیری پتاسیم نسبت به کلسیم تأثیر بگذارد، انرژی آب‌پوشی پتاسیم است که تقریباً سه برابر کوچک‌تر از کلسیم است.

این مطالعه با هدف بررسی تأثیر زمان تماس، مقدار جذب و pH بر ضرایب انتخاب‌پذیری پتاسیم در بنتونیت در سیست‌های دوتایی K-Ca، K-Mg و K-Na بر اساس معادلات گاپون، گینز-توماس و وانسلو و همچنین، برر سی ایزوترم‌های جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌های اشباع شده با کلسیم، منیزیم و سدیم انجام گرفت.

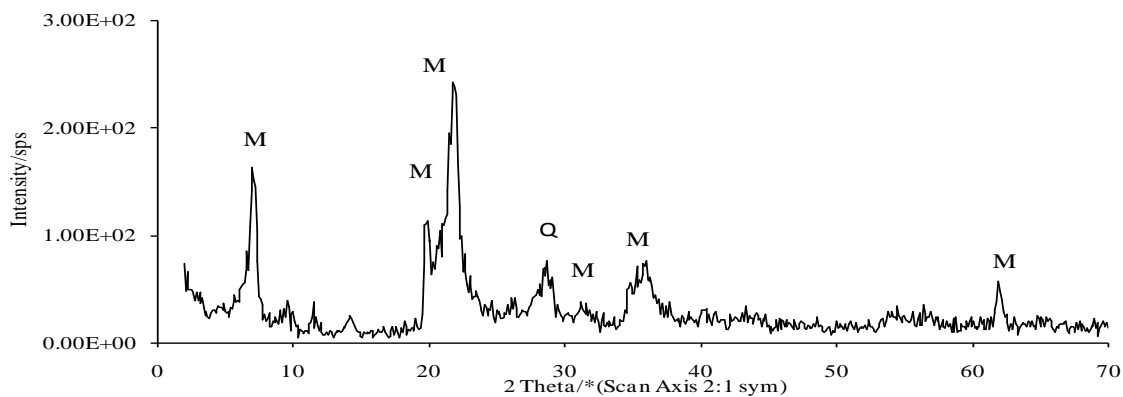
مواد و روش‌ها

ذره معدنی بنتونیت از معادن استان مرکزی تهیه و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس، ظرفیت تبادل کاتیونی آن به روش اشباع با استات سدیم یک مولار با $pH = 8/2$ (Bower et al., 1952) اندازه‌گیری گردید که برابر ۱۲۶ سانتی‌مول بار در کیلوگرم بود. نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که بنتونیت مورد استفاده در این مطالعه عمدتاً حاوی مونت موریلونیت (۳/۶۹ درصد) و کوارتز (۷/۳۰ درصد) بود (شکل ۱).

انتخاب‌گری نسبی و ظرفیت تبادل کاتیونی تبادل‌گر از جمله عوامل مهم و تعیین‌کننده در جذب و نگهداشت کاتیون‌ها محسوب می‌گردند. به طور کلی، بررسی‌ها نشان داده‌اند که عواملی مانند ظرفیت، اندازه شعاع آب‌پوشی یا انرژی نسبی آب‌پوشی یون‌ها، نوع کانی رسی، غلظت فاز محلول، مقدار ماده آلی و نیز ویژگی‌های ساختاری و بار تبادل‌گرها، جذب ترجیحی کاتیون‌ها در خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهند (Khalilirad and Towfighi, 2017). شاهین و همکاران (Shaheen et al., 2013) نیز گزارش کردند که ترجیح برای جذب عناصر در خاک ممکن است بر اساس ثابت هیدرولیز، شعاع یونی و شعاع آب‌پوشی آنها باشد. رنجبر و جلالی (Ranjbar and Jalali, 2016) با برر سی جذب سدیم توسط جاذب‌های معدنی شامل کائولینیت، بنتونیت و زئولیت، گزارش کردند که بیشترین مقدار سدیم جذب‌شده در زئولیت با بالاترین سطح ظرفیت تبادل کاتیونی مشاهده شد.

تبادل کاتیونی یکی از فرآیندهای جذب سطحی و یکی از پدیده‌های مهم در جذب و نگهداری کاتیون‌های مختلف به شمار می‌رود (Khalilirad and Towfighi, 2017). واکنش‌های تبادل کاتیونی، برگشت‌پذیر یا تقریباً برگشت‌پذیر می‌باشند. اما، تبادل‌گرها معمولاً به صورت غیر ایده‌آل رفتار می‌کنند، زیرا دارای مکان‌های جذبی با انتخاب‌پذیری متفاوت برای کاتیون‌های یکسان هستند. تغییر در میزان انتخاب‌پذیری، معرف غیر یکنواخت بودن مکان‌های جذب در سطح تبادل‌گر می‌باشد (Khalilirad and Towfighi, 2017). بررسی‌ها نشان داده‌اند که عواملی مانند ظرفیت، اندازه شعاع آب‌پوشی یا انرژی نسبی آب‌پوشی یون‌ها، نوع کانی رسی، غلظت فاز محلول، مقدار ماده آلی، انرژی آب‌پوشی یون و نیز ویژگی‌های ساختاری و بار تبادل‌گرها، جذب ترجیحی کاتیون‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

ترجیح‌پذیری یک کاتیون نسبت به کاتیون‌های دیگر می‌تواند با ضریب اثر جرم توصیف شود که به آن ضریب انتخاب‌پذیری گفته می‌شود. این ضریب نسبت کاتیون‌های جذب شده را به فعالیت آنها در فاز محلول خاک بیان می‌کند (Malakouti et al., 2016). محققین مختلفی در تلاش هستند که با تعیین این ضرایب بتوانند به یک ثابت واکنش که قادر به توصیف و وضعیت تعادل یک سیست در محدوده وسیعی از ترکیبات فاز تبدالی باشد، دست یابند. اما از آنجا که این ضرایب برای هر واکنش با ترکیب بخش تبدالی، تغییر می‌کنند، می‌توان گفت که ضرایب ثابتی نیستند. بنابراین، از واژه ضریب انتخاب‌پذیری به جای ثابت تعادل ترمودینامیکی استفاده می‌شود. باید توجه داشت که مطالعات تبادل کاتیونی بیشتر در سیست‌های دوگانه، بعضاً سه‌گانه و به ندرت نیز در سیست‌های چهارگانه صورت گرفته‌اند.



شکل ۱- آنالیز پراش پرتو ایکس بنتونیت (M: مونت موریلونیت؛ Q: کوآرتز)
Figure 1- XRD analysis of bentonite (M: montmorillonite; Q: quartz)

جذب، ارتباط بین غلظت جذب شونده توسط جاذب را نسبت به زمان نشان می‌دهد.

معادلات سینتیک شبه مرتبه اول (Ho and McKay, 1998) و دوم (Ho, 1995) به ترتیب به صورت زیر بیان می‌شوند:

$$\ln(q_f - q_t) = \ln q_f - k_1 t \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_f^2 + t/q_f \quad (2)$$

در این معادلات، k_1 (min^{-1}) و k_2 ($\text{kg cmol}^{-1} \text{min}^{-1}$) به ترتیب سرعت جذب در معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، q_t مقدار پتاسیم جذب شده توسط جاذب در زمان t و q_f حداکثر پتاسیم جذب شده ($\text{cmol}_e \text{kg}^{-1}$) می‌باشند.

اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر مقدار جاذب، مقادیر $1/4$ ، $1/6$ ، $1/4$ ، $1/2$ ، 1 ، 2 گرم از هریک از بنتونیت های اشباع شده، وزن شد و به هر کدام 20 سی سی محلول حاوی 24 میلی اکی والان در لیتر پتاسیم و 6 میلی اکی والان در لیتر کاتیون همراه (کلسیم، منیزیم و سدیم) با $\text{pH} = 7$ اضافه شد. بعد از زمان تماس 24 ساعت و سانتریفیوژ کردن سوسپانسیون ها، مقدار پتاسیم، سدیم، کلسیم و منیزیم در عصاره های به دست آمده، اندازه گیری شدند.

اثر pH

تأثیر pH بر ضریب انتخاب پذیری پتاسیم در دامنه ۳ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تنظیم pH از اسید کلریدریک 0.2 نرمال و سود 0.2 نرمال استفاده شد. محلول اولیه حاوی 24 میلی اکی والان در لیتر پتاسیم و 6 میلی اکی والان در لیتر کاتیون همراه (کلسیم، منیزیم و سدیم)، نسبت جذب به محلول، 1 به 20 و زمان تماس، 24 ساعت بود. پس از سانتریفیوژ و صاف کردن عصاره ها، مقدار پتاسیم، سدیم، کلسیم و منیزیم در آن ها اندازه گیری شد.

اشباع سازی بنتونیت با کلسیم، منیزیم و سدیم

نمونه های 400 گرمی از جاذب با یک لیتر از محلول های کلرید کلسیم، منیزیم و سدیم یک مولار به طور جداگانه به مدت 7 روز در حالت اشباع قرار داده شدند. در این مدت، جاذب ها روزانه به طور متناوب در طی سه مرحله و هر مرحله به مدت 2 ساعت (جمعاً 6 ساعت در روز) روی دستگاه شیکر دورانی با 150 دور در دقیقه قرار گرفتند. سپس، جاذب های اشباع شده چندین بار با آب مقطر شسته شدند تا زمانی که مقدار کلراید قابل تشخیص با نیترات نقره صفر شد. در نهایت، نمونه ها در دمای 60 درجه سانتی گراد به مدت 24 ساعت در آن خشک شدند (Lin et al., 2011).

اثر زمان تماس

به یک گرم از هر کدام از بنتونیت های اشباع شده، 20 میلی لیتر از محلول های حاوی 24 میلی اکی والان در لیتر پتاسیم و 6 میلی اکی والان در لیتر کاتیون همراه (کلسیم، منیزیم یا سدیم) اضافه شد. به این ترتیب کسر اکی والانی پتاسیم و کاتیون همراه در محلول های اولیه به ترتیب برابر 0.8 و 0.2 بود. برای تهیه محلول ها از نمک های کلریدی کاتیون های مورد نظر استفاده شد. pH اولیه محلول ها با استفاده از اسید کلریدریک 0.2 نرمال و سود 0.2 نرمال روی 7 تنظیم شد. کاتیون همراه پتاسیم در محلول اضافه شده به هر بنتونیت با کاتیون اشباع کننده آن، یکسان بود. زمان های تماس برای بررسی سینتیک جذب شامل 10 ، 20 ، 30 ، 60 ، 120 ، 360 و 1440 دقیقه بودند. پس از هر زمان، سوسپانسیون ها به مدت 5 دقیقه با 3000 دور در دقیقه، سانتریفیوژ و سپس، محلول های روین صاف شدند. پتاسیم و سدیم عصاره ها با دستگاه فلیم فوتومتر و کلسیم و منیزیم به روش کمپلکس سنجی با تیتراسیون اندازه گیری شدند. شدت جذب پتاسیم با گذشت زمان با استفاده از معادلات سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک

میلی اکی‌والان در لیتر و غلظت کاتیون‌های همراه (کلسیم، منیزیم و سدیم) به ترتیب ۲۷، ۲۴، ۱۸، ۱۲، ۶، ۳ و ۰ میلی اکی‌والان در لیتر در نظر گرفته شد. به این ترتیب، کسر اکی‌والانی پتاسیم در محلول‌های مذکور به ترتیب برابر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۰/۹ و ۱ بود. pH اولیه این محلول‌ها روی ۷ تنظیم شد. به ۰/۱ گرم از جاذب‌های اشباع شده، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی نسبت‌های مختلف پتاسیم و کاتیون همراه اضافه شد و بعد از ۲۴ ساعت تماس و سانتیفیوژ، محلول روئین، صاف و پتاسیم و سدیم با فلیم فوتومتر و کلسیم منیزیم با تیتراسیون قرائت شدند. سپس، منحنی ایزوترم پتاسیم رسم گردید و پارامترهای معادلات برازش شده، استخراج شدند.

معادلات ایزوترم مورد استفاده شامل خطی ساده (۱۲)، فروندلیچ (۱۳) و تمکین (۱۴) بودند:

$$Q_e = K_d C_e \quad (12)$$

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C \quad (13)$$

$$Q_e = B \ln C_e + B \ln K_T \quad (14)$$

Q_e مقدار جذب پتاسیم در واحد جرم خاک (mmol kg^{-1}), C_e غلظت تعادلی پتاسیم (mmol L^{-1}), K_d شیب معادله خطی ساده است و ضریب جذب خطی پتاسیم (L kg^{-1}) نامیده می‌شود، n و K_f ثابت‌های معادله فروندلیچ، K_T ثابت تعادلی ایزوترم تمکین و B ثابت مربوط به گرمای تبادل است که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$B = RT/b_T \quad (15)$$

که در آن R ثابت گاز جهانی با مقدار $8.314 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T دمای مطلق ($^\circ\text{K}$) و b_T گرمای تبادل (J mol^{-1}) است.

خطای استاندارد (SE) برازش معادلات ایزوترم به داده‌های آزمایشگاهی بر اساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$SE = [\sum(q - q^*)^2 / (n - 2)]^{0.5} \quad (16)$$

q و q^* به ترتیب، مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده جذب پتاسیم و n تعداد داده مورد بررسی می‌باشند.

تجزیه واریانس داده‌ها بر اساس آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از نرم‌افزار SAS انجام گرفت. لازم به ذکر است جداول تجزیه واریانس در بخش نتایج ارائه نشده‌اند، اما معنی‌دار یا غیر معنی‌دار بودن اثرات فاکتورها در متن گزارش شده است.

نتایج و بحث

شکل ۲(a) تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب پتاسیم توسط بنتونیت را نشان می‌دهد. با افزایش زمان، مقدار جذب پتاسیم روند صعودی داشت؛ بدین صورت که در زمان تماس ۲۴ ساعت، مقدار جذب پتاسیم حداکثر بود. جذب پتاسیم توسط بنتونیت سدیمی، در مقایسه با بنتونیت‌های منیزیمی و کلسیمی، در تمام زمان‌های تماس به استثنای زمان ۲۴ ساعت بیشتر بود. نتیجه تجزیه واریانس نشان داد که اثرات

ضرایب انتخاب‌پذیری

در محاسبه ضرایب انتخاب‌پذیری پتاسیم، فعالیت کاتیون‌های محلول از طریق حاصل‌ضرب ضریب فعالیت در غلظت آن‌ها در محلول روئین تعیین گردید. ضرایب فعالیت با استفاده از معادله دبای-هاکل توسعه یافته محاسبه شدند:

$$\text{Log } \gamma = -AZ^2 (\sqrt{I}/1 + Ba\sqrt{I}) \quad (3)$$

در این معادله، γ ضریب فعالیت یون، I قدرت یونی، Z بار (ظرفیت) یون، a پارامتر اختصاصی یون (\AA) و A و B به ترتیب برابر با ۰/۵۰۹ و ۰/۳۲۸ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هستند.

مقدار پتاسیم جذب‌شده (تبادلی) از رابطه زیر محاسبه شد:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times 2/S \quad (4)$$

مقدار کاتیون‌های همراه (کلسیم، منیزیم و سدیم) در فاز تبادلی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شدند:

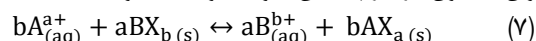
$$[\text{cat}]_{\text{ex}} = \text{CEC} - Q_e \quad (5)$$

درصد جذب (حذف) پتاسیم از فاز محلول از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\text{Adsorption } (\%) = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100 \quad (6)$$

Q_e مقدار پتاسیم تبادلی ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), C_0 غلظت پتاسیم اولیه (meq L^{-1}), C_e غلظت پتاسیم تعادلی در فاز محلول (meq L^{-1}), S جرم جاذب (g) هستند.

با فرض این که جذب کاملاً برگشت‌پذیر است، تبادل کاتیونی را می‌توان با قانون اثر جرم به این صورت توصیف نمود:

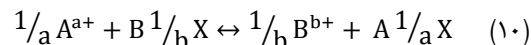


بر این اساس، ضرایب انتخاب‌پذیری گینز-توماس (K_{GT}) و وانسلو (K_V) با استفاده از روابط زیر به دست آمدند:

$$K_{GT} = (E_A)^b (m_B \times \gamma_B)^a / (E_B)^a (m_A \times \gamma_A)^b \quad (8)$$

$$K_V = (M_A)^b (m_B \times \gamma_B)^a / (M_B)^a (m_A \times \gamma_A)^b \quad (9)$$

ضریب انتخاب‌پذیری گاپون (K_G) بر اساس واکنش تبادلی زیر به دست آمد:



$$K_G = (E_A) (m_B \times \gamma_B)^{1/b} / (E_B) (m_A \times \gamma_A)^{1/a} \quad (11)$$

در معادلات بالا، M و E به ترتیب کسر مولی و کسر اکی‌والانی کاتیون‌های جذب‌شده در فاز تبادلی و m (مول در لیتر) و γ به ترتیب غلظت مولی و ضریب فعالیت کاتیون‌ها در فاز محلول هستند.

آزمایش هم‌دهماهای جذب پتاسیم

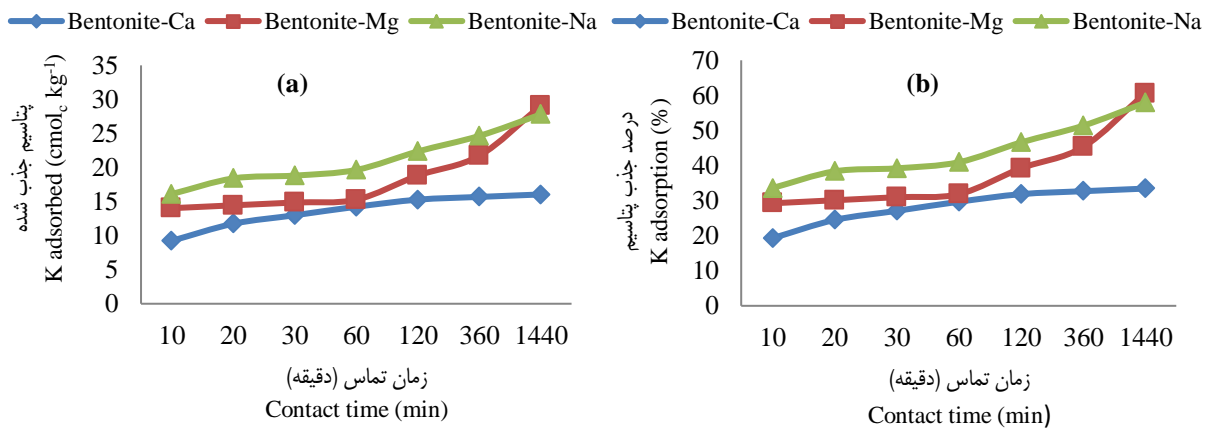
آزمایش‌های ایزوترم پتاسیم در سیستم‌های دوتایی K-Ca، K-Mg و K-Na در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفتند. غلظت اولیه پتاسیم در محلول‌های مورد استفاده، ۳، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۲۷ و ۳۰

سدیمی کمتر از معادله شبه مرتبه دوم بود. با این حال، با توجه به ضریب تعیین (R^2) بالاتر و مقایسه نتایج حاصل از برازش مدل‌ها و نتایج آزمایشگاهی می‌توان گفت که معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق بهتری با داده‌ها داشت. باید توجه داشت که مقدار SE می‌تواند تابع مقیاس داده‌ها باشد. مقیاس داده‌ها در معادله شبه مرتبه اول، لگاریتمی است. بنابراین، مقدار SE نسبت به شرایطی که مقیاس داده‌ها غیر لگاریتمی باشد (مانند معادله شبه مرتبه دوم) می‌تواند کمتر محاسبه شود. به عبارت دیگر، مقایسه SE زمانی مناسب‌تر است که مقیاس داده‌ها برای برازش معادلات یکسان باشد. رنجبر و جلالی (Ranjbar and Jalali, 2016) نیز گزارش کردند که سینتیک جذب سدیم توسط بنتونیت، کائولینیت و زئولیت اشباع شده با کلسیم و پتاسیم به خوبی با معادله شبه مرتبه دوم توصیف شد.

اشکال ۳(a) و ۳(b) به ترتیب تغییرات پتاسیم جذب شده و درصد جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌های کلسیمی، منیزیمی و سدیمی را در دامنه ۰/۱-۲ گرم جاذب نشان می‌دهند. در بنتونیت اشباع شده با منیزیم و سدیم، روند نزولی در جذب پتاسیم با افزایش مقدار جاذب مشاهده شد؛ بدین صورت که در حضور ۰/۱ گرم جاذب، بیشترین مقدار جذب رخ داد. با این حال، بنتونیت کلسیمی بیشترین جذب پتاسیم را در مقدار ۰/۲ گرم جاذب نشان داد. نتیجه تجزیه واریانس نشان داد که اثرات ساده مقدار جاذب و کاتیون اشباع کننده و اثر متقابل آنها بر جذب پتاسیم در سطح ۱ درصد معنی‌دار بود. بیشترین و کمترین مقدار پتاسیم جذب شده به ترتیب در حضور ۰/۱ گرم بنتونیت سدیمی و ۲ گرم بنتونیت کلسیمی برآورد شد.

ساده زمان تماس و کاتیون اشباع کننده و اثر متقابل آنها بر جذب پتاسیم در سطح ۱ درصد معنی‌دار بود. بیشترین و کمترین مقدار پتاسیم جذب شده به ترتیب مربوط به بنتونیت منیزیمی در زمان ۲۴ ساعت و بنتونیت کلسیمی در زمان ۱۰ دقیقه بود. شیب افزایش جذب پتاسیم با گذشت زمان در بنتونیت سدیمی و منیزیمی، به ویژه در زمان‌های ۲ تا ۲۴ ساعت، بیشتر از بنتونیت کلسیمی بود که می‌تواند بیانگر تأثیر بیشتر زمان تماس برای جذب پتاسیم در سیستم‌های تبادل $Mg-K$ و $Na-K$ نسبت به سیستم $Ca-K$ باشد. **شکل ۲(b)** نشان می‌دهد که درصد جذب پتاسیم از فاز محلول در زمان تماس ۲۴ ساعت از این ترتیب تبعیت کرد: بنتونیت منیزیمی (۶۰/۶٪) < بنتونیت سدیمی (۵۷/۹٪) < بنتونیت کلسیمی (۳۳/۴٪). کسر اکی‌والانی پتاسیم جذب شده توسط بنتونیت کلسیمی، منیزیمی و سدیمی در زمان تماس ۲۴ ساعت به ترتیب برابر ۰/۱۲، ۰/۲۳ و ۰/۲۲ بود. رنجبر و جلالی (Ranjbar and Jalali, 2016) زمان ۲۴ ساعت را به عنوان زمان بهینه در ارزیابی جذب سدیم توسط جاذب‌های معدنی و آلی طبیعی و نانوذرات عامل‌دار شده به دست آوردند.

به منظور بررسی سینتیک جذب پتاسیم، از دو معادله سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد که پارامترهای آنها در **جدول ۱** ارائه شده‌اند. مقادیر جذب پتاسیم در زمان ۲۴ ساعت (q_t) که از برازش معادله شبه مرتبه دوم به دست آمد، نزدیک به مقادیر اندازه‌گیری شده در این زمان بود. مقدار SE محاسبه شده برای برازش معادله شبه مرتبه اول به جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌های منیزیمی و



شکل ۲- اثر زمان تماس بر مقدار (a) و درصد جذب (b) پتاسیم توسط بنتونیت

Figure 2- Effect of contact time on the amount of adsorbed K (a) and adsorption percentage (b) by bentonite

جدول ۱- پارامترهای معادلات سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

Table 1- Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equations

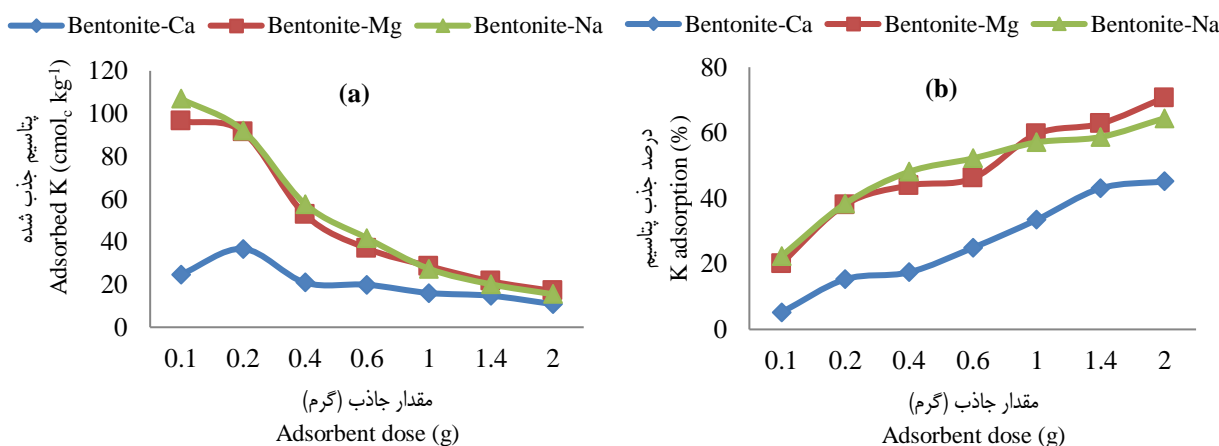
جاذب Adsorbent	شبه مرتبه اول Pseudo-first-order				شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order			
	k_1 (min^{-1})	q_f ($\text{cmol}_e \text{kg}^{-1}$)	R^2	SE	k_2 ($\text{kg cmol}_e^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_f ($\text{cmol}_e \text{kg}^{-1}$)	R^2	SE
Ca-bentonite	0.0075	3.96	0.805*	0.547	0.00803	16.1	1**	0.076
Mg-bentonite	0.0021	15.0	0.948**	0.072	0.00068	29.7	0.994**	1.524
Na-bentonite	0.0034	10.1	0.929**	0.142	0.00162	28.1	0.999**	0.582

* و **: به ترتیب معنی‌دار در سطح ۵ و ۱ درصد
*and **: significant at $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.01$, respectively

مانند منیزیم در فاز تبادلی، کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، از تمایل فاز تبادل گر برای جذب منیزیم نسبت به کاتیون‌های یک ظرفیتی کاسته می‌شود (Shainberg *et al.*, 1980). مقایسه ۱ شکل (a) و ۳(b)، رابطه عکس بین روند تغییرات مقدار پتاسیم جذب شده و درصد جذب پتا سیم را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب، مقدار پتا سیم جذب شده به ازای جرم بزرگتری از جاذب محاسبه می‌شود و در نتیجه، عدد محاسبه شده نسبت به زمانی که جرم کوچکتری از جاذب در نظر گرفته شده است، کوچکتر خواهد شد. شکل ۳(b) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، درصد بیشتری از پتاسیم اولیه توسط جاذب، جذب شده است.

یکی از تأثیرگذارترین پارامترها بر جذب یون‌های فلزی، pH می‌باشد. اشکال ۴(a) و ۴(b) به ترتیب تأثیر pH را بر پتاسیم جذب شده و درصد جذب پتا سیم در دامنه ۹-۳ نشان می‌دهند. در هر سه حالت اشباع، با افزایش pH، مقدار پتاسیم جذب شده افزایش یافت؛ به گونه‌ای که در pH برابر ۹ به بیشترین مقدار خود رسید. این نتایج با یافته‌های پاکانلی و همکاران (Pagnanelli *et al.*, 2003) و رنجبر و جلالی (Ranjbar and Jalali, 2016) مطابقت دارد.

با کاهش مقدار جاذب، امکان پراکنش آن در سو سپان سیون و در نتیجه، در دسترس قرار گرفتن مکان‌های جذب، افزایش پیدا می‌کند. در مقابل، با افزایش مقدار جاذب، امکان برخورد ذرات و همآوری آن‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه، سطح ویژه و تعداد مکان‌های جذب کاهش پیدا می‌کند. بیشترین میزان جذب پتا سیم در هر سه حالت اشباع، در بنتونیت سدیمی و کمترین آن در بنتونیت کلسیمی رخ داد. از آنجا که کلسیم قدرت جذب بالاتری نسبت به منیزیم، سدیم و پتا سیم دارد. بنابراین، سخت‌تر آزاد می‌شود. در مقابل، سدیم قدرت جذب پایین‌تری نسبت به پتا سیم دارد. به عبارت بهتر، سدیم سهولت جایگزینی بالاتری نسبت به پتا سیم دارد، زیرا سدیم با شعاع آب‌پوشی بزرگ‌تر، با نیروی ضعیف‌تری جذب می‌شود. بنابراین، پتا سیم آسان‌تر می‌تواند جایگزین سدیم شود. نتیجه جالب توجه در شباهت بیشتر رفتار بنتونیت منیزیمی به بنتونیت سدیمی نسبت به بنتونیت کلسیمی بود. این نتیجه را می‌توان با تشکیل گونه کمپلکس یونی MgCl^+ و افزایش رقابت پتا سیم با آن برای جذب روی مکان‌های تبادلی و شعاع آب‌پوشی بزرگ منیزیم مرتبط دانست. از سوی دیگر، پتا سیم منفی در لایه پخشیده دوگانه در حضور مقادیر بالای کاتیون‌های دو ظرفیتی



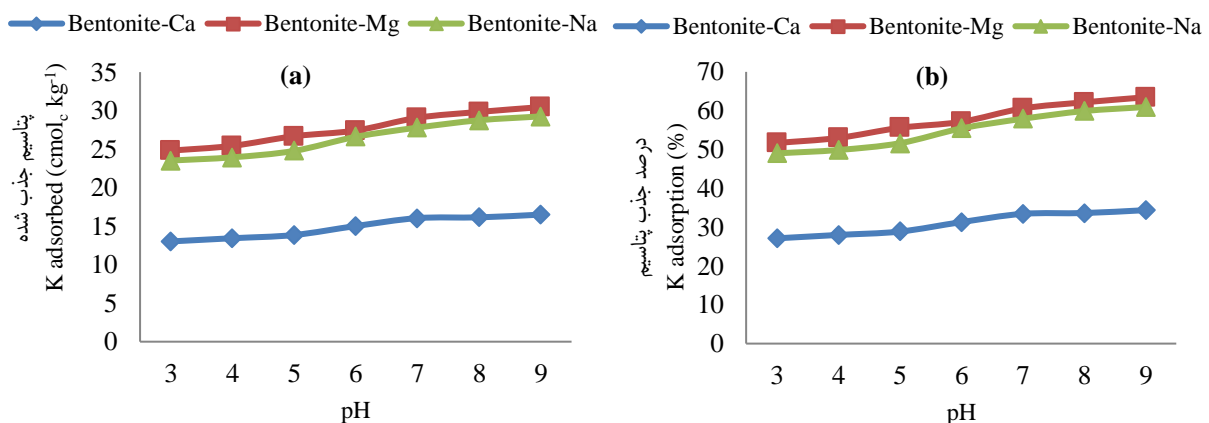
شکل ۳- اثر مقدار جاذب بر مقدار (a) و درصد جذب (b) پتاسیم توسط بنتونیت

Figure 3- Effect of adsorbent dose on the amount of adsorbed K (a) and adsorption percentage (b) by bentonite

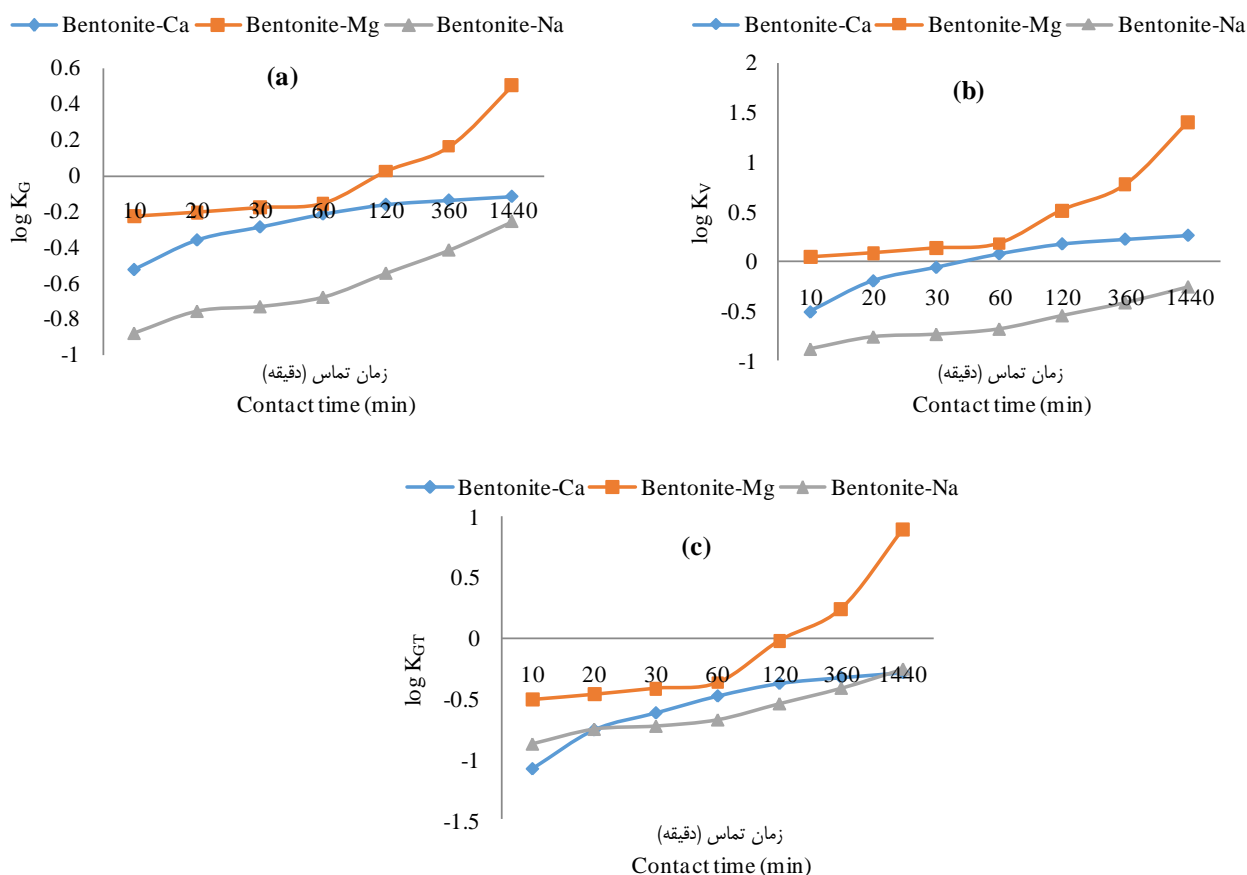
جاذب و زمان تماس ۲۴ ساعت انجام شد (شکل ۴). با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی تأثیر زمان تماس (شکل ۲) و مقدار جاذب (شکل ۳)، جذب پتاسیم توسط ۱ گرم بنتونیت منیزیمی در زمان تماس ۲۴ ساعت، کمی بیشتر از ۱ گرم بنتونیت سدیمی در همان زمان بود. نتایج بررسی اثر pH بر جذب پتاسیم نیز این موضوع را تأیید نمود (شکل ۴).

شکل ۵ روند تغییرات ضرایب انتخاب‌پذیری گاپون (K_G)، وانسلو (K_V) و گینز-توماس (K_{GT}) را برای پتاسیم در زمان‌های تماس مختلف نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس، مقدار ضرایب برای تمام جاذب‌ها افزایش یافت. نتایج بیانگر این است که زمان تماس جاذب و محلول نیز می‌تواند بر انتخاب‌پذیری کاتیون‌ها توسط فاز جامد مؤثر باشد. نکته قابل توجه این است که مقادیر این ضرایب در تبادل هم‌ظرفیت (Na-K) را نمی‌توان با مقادیر به دست آمده در تبادل ناهم‌ظرفیت (Ca-K و Mg-K) مقایسه کرد. مقادیر بزرگتر ضرایب در سیستم تبدالی Mg-K نسبت به سیستم Ca-K بیانگر ترجیح‌پذیری بیشتر پتاسیم در حضور منیزیم نسبت به کلسیم است. با مقایسه نتایج مربوط به جذب پتاسیم در زمان‌های تماس مختلف (شکل ۲) و ضرایب انتخاب‌پذیری محاسبه شده (شکل ۵) می‌توان گفت ضرایب گاپون و گینز-توماس بهتر از ضریب وانسلو، ترجیح‌پذیری پتاسیم با گذشت زمان را نشان دادند. مقادیر مثبت لگاریتم ضرایب انتخاب‌پذیری بیانگر ترجیح پتاسیم نسبت به کاتیون‌های اشباع‌کننده و مقادیر منفی نشان‌دهنده عدم ترجیح‌پذیری پتاسیم است. بر این اساس، پتاسیم در هیچ‌کدام از زمان‌های تماس، به سدیم ترجیح داده نشده است، در حالی که، نتایج، جایگزینی سدیم تبدالی توسط پتاسیم با گذشت زمان را نشان دادند (شکل ۲).

نتیجه تجزیه واریانس نشان داد که اثرات ساده pH و کاتیون‌های اشباع‌کننده بر جذب پتاسیم در سطح ۱ درصد معنی‌دار بود، اما اثر متقابل آنها معنی‌دار نشد. بیشترین و کمترین مقدار پتاسیم جذب شده به ترتیب مربوط به بنتونیت منیزیمی در pH ۹ و بنتونیت کلسیمی در pH ۳ بود. افزایش جذب پتاسیم با شیب ملایم نشان می‌دهد که بار سطحی در این جاذب معدنی عمدتاً از نوع بار دائمی ناشی از جایگزینی هم‌شکل است و بارهای وا‌سته به pH کمی دارد. در نتیجه، افزایش بارهای منفی و به دنبال آن، افزایش جذب پتاسیم، کمتر تحت تأثیر تغییر pH قرار می‌گیرد (Jalali, 2012). بر اساس نتایج XRD (شکل ۱)، کانی غالب در بنتونیت، رس ۲:۱ مونت موریلونیت بود که عمدتاً دارای بار منفی دائم است. افزایش بار منفی آلومینوسیلیکات‌ها با افزایش pH می‌تواند در اثر از دست دادن پروتون توسط گروه‌های سیلانول ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) و آلومینول ($\equiv\text{Al}-\text{OH}_2\text{OH}$) لایه‌ای رخ دهد (Sparks, 2003). لگاریتم منفی ثابت اسیدی (pK_a) گروه‌های مذکور برای مونت موریلونیت به ترتیب ۷ و ۸/۳ گزارش است (Liu et al., 2013). میزان جذب پتاسیم توسط بنتونیت سدیمی و منیزیمی در تمام pH‌ها، تقریباً به یک اندازه و در عین حال، بیشتر از بنتونیت کلسیمی صورت گرفت. تمایل یکسان مکان‌های جذب بنتونیت برای سدیم و منیزیم، تشکیل گونه یک ظرفیتی MgCl^+ در فاز محلول و شعاع آب‌پوشی بزرگ منیزیم را می‌توان از عوامل مؤثر بر شباهت رفتار منیزیم و سدیم در سیستم‌های تبدالی مورد مطالعه دانست. همچنین، به دلیل شعاع هیدراته بزرگ منیزیم، حضور این کاتیون به عنوان کاتیون اشباع‌کننده فاز تبدالی بنتونیت، می‌تواند موجب پراکنش جاذب در سو سیانسیون و افزایش دسترسی مکان‌های جذب برای پتاسیم شود. لازم به ذکر است که بررسی تأثیر pH در حضور ۱ گرم



شکل ۴- اثر pH بر مقدار (a) و درصد جذب (b) پتاسیم توسط بنتونیت
Figure 4- Effect of pH on the amount of adsorbed K (a) and adsorption percentage (b) by bentonite



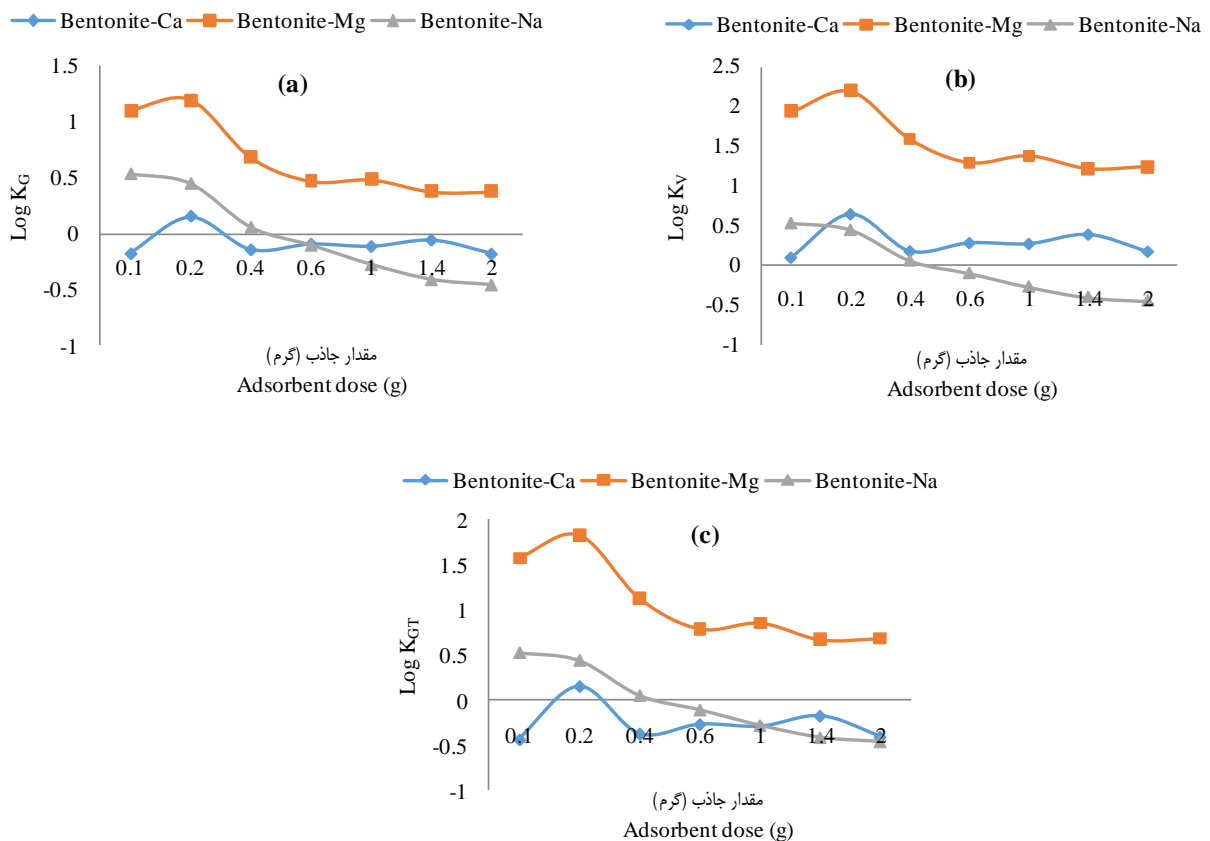
شکل ۵- تغییرات ضرایب انتخاب پذیری گاپون (a)، وانسلو (b)، گینز-توماس (c) با تغییر زمان تماس

Figure 5- Variation in Gapon (a), Vanselow (b), and Gaines-Thomas selectivity coefficients by changing contact time

رخ داد، در حالی که، بیشترین مقدار ضرایب انتخاب پذیری برای ۰/۲ گرم از این جاذب به دست آمد. لگاریتم هر سه ضریب برای تمام مقادیر بنتونیت منیزی، مثبت بود که بیانگر ترجیح پتاسیم نسبت به منیزیم است. ضرایب انتخاب پذیری پتاسیم در حضور مقادیر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۴ گرم بنتونیت سدیمی بزرگتر از یک بودند که نشان دهنده ترجیح پتاسیم به سدیم در این شرایط است. لگاریتم ضریب وانسلو در تمام مقادیر بنتونیت کلسیمی، مثبت بود، در حالی که، لگاریتم ضرایب گاپون و گینز-توماس فقط در مقدار ۰/۲ گرم این جاذب مثبت بود و برای سایر مقادیر جاذب، منفی شد. مقایسه نتایج بررسی اثر پارامتر مقدار جاذب (شکل ۳) با نتایج ضرایب انتخاب پذیری (شکل ۶) نشان می دهد که این ضرایب نمی توانند ملاک قطعی برای قضاوت در مورد ترجیح پذیری یک کاتیون نسبت به کاتیون دیگر برای جذب در مکان های تبادلی باشند.

بنابراین، تنها بر اساس ضرایب انتخاب پذیری نمی توان به نتیجه قطعی در مورد ترجیح پذیری یا عدم آن در سیستم های تبادل کاتیونی رسید. به دلیل استفاده از کسر مولی در محاسبه ضریب وانسلو، مقدار عددی این ضریب در تبادل ناهم ظرفیت نسبت به ضرایب گینز-توماس و گاپون بالاتر است. از این رو، مقادیر ضریب وانسلو برای زمان های تماس ۱، ۲، ۶ و ۲۴ ساعت در بنتونیت کلسیمی، بزرگتر از یک بود، در حالی که، مقادیر ضرایب گاپون و گینز-توماس در این زمان ها کوچکتر از یک بودند.

شکل ۶ روند تغییرات ضرایب انتخاب پذیری پتاسیم را با تغییر مقدار جاذب نشان می دهد. بیشترین ترجیح پذیری پتاسیم در بنتونیت سدیمی در مقدار ۰/۱ گرم و در بنتونیت های کلسیمی و منیزی در مقدار ۰/۲ گرم جاذب مشاهده شد. با افزایش مقدار جاذب، این ضرایب روند نزولی را نشان دادند. بررسی اثر مقدار جاذب (شکل ۳) نشان داد که بیشترین مقدار جذب پتاسیم در حضور ۰/۱ گرم بنتونیت منیزی



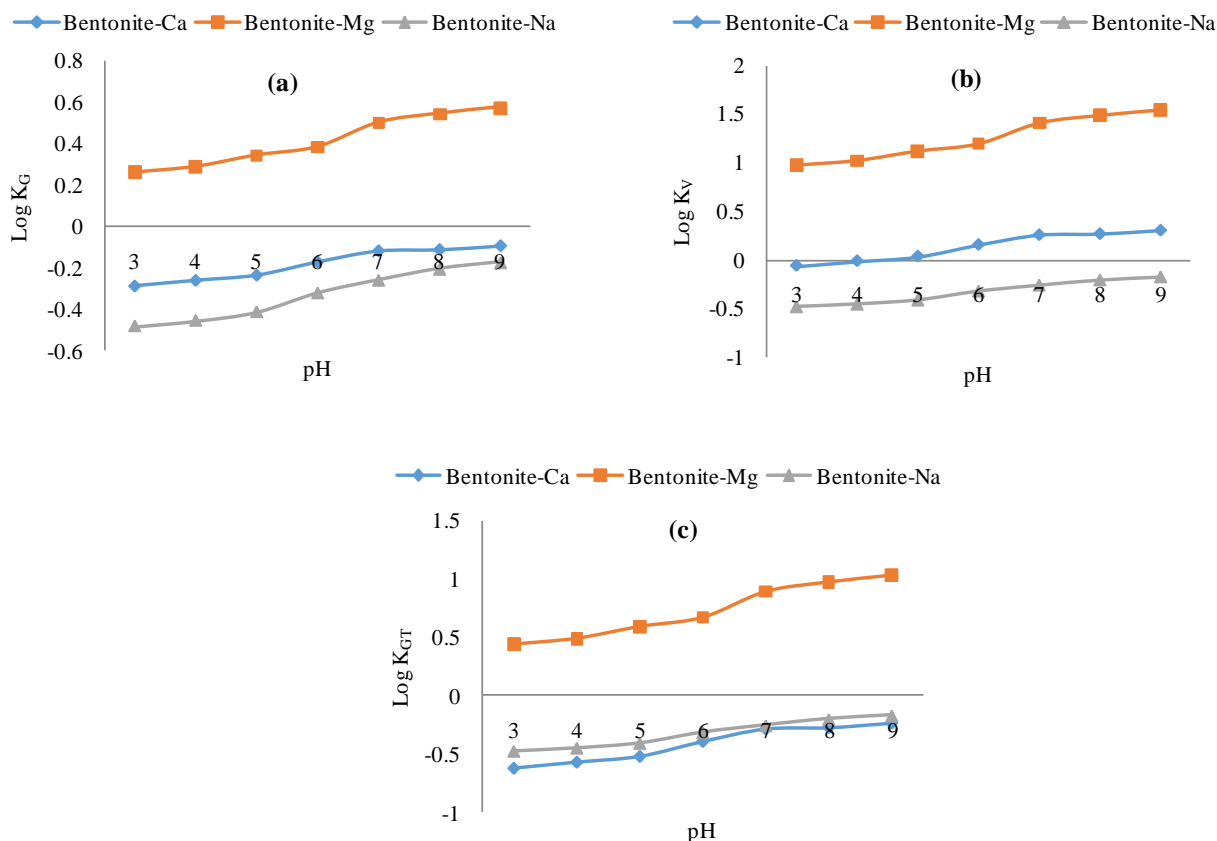
شکل ۶- تغییرات ضرایب انتخاب پذیری گاپون (الف)، وانسلو (ب)، گینز-توماس (ج) با تغییر مقدار جاذب
 Figure 6- Variation in Gapon (a), Vanselow (b), and Gaines-Thomas selectivity coefficients by changing adsorbent dose

pH قرار دارد.

نتایج ایزوترم‌های تبادلی پتا سیم در سیستم‌های دوتایی K-Ca، K-Mg و K-Na در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه پتا سیم، مقدار جذب پتا سیم روند صعودی داشت؛ به گونه‌ای که حداکثر جذب پتا سیم، در بالاترین غلظت اولیه پتا سیم، یعنی ۳۰ میلی‌اکی‌والان در لیتر پتاسیم (معادل کسر اکی‌والانی ۱)، مشاهده شد. جلالی و همکاران (Jalali et al., 2020) با بررسی ضرایب انتخاب پذیری پتاسیم، سدیم، کلسیم و منیزیم در سیستم‌های دوتایی در برخی خاک‌های آهکی، افزایش جذب کاتیون‌ها با افزایش غلظت اولیه آن‌ها در خاک را گزارش کردند.

نتایج برازش معادلات خطی ساده، فروندلیچ و تمکین به داده‌های ایزوترم پتاسیم در جدول ۲ ارائه شده است. بیشترین مقدار جذب پتا سیم در بنتونیت سدیمی و کمترین آن در بنتونیت کلسیمی رخ داد. ضریب جذب خطی در معادله خطی ساده (K_d) به خوبی نشان داد که جذب پتاسیم در بنتونیت سدیمی نسبت به دو حالت اشباع دیگر بیشتر بود. بیشترین مقدار K_d ، ۵۶/۰ لیتر در کیلوگرم و کمترین آن، ۱۱/۹ لیتر در کیلوگرم، به ترتیب در بنتونیت سدیمی و بنتونیت کلسیمی به دست آمد.

شکل ۷ نشان می‌دهد لگاریتم ضرایب انتخاب پذیری پتا سیم با افزایش pH، روند صعودی داشت. لگاریتم هر سه ضریب انتخاب پذیری در بنتونیت منیزیمی در دامنه pH ۳-۹، مثبت بود که بیان‌کننده ترجیح پتا سیم نسبت به منیزیم است. بر اساس ضرایب گاپون و وانسلو، بنتونیت کلسیمی در هیچ بازه‌ای از pH، ترجیحی برای جذب پتاسیم نشان نداد، در حالی که مقدار مثبت لگاریتم ضریب وانسلو در دامنه pH ۵-۹ بیانگر ترجیح پذیری پتاسیم نسبت به کلسیم در این شرایط است. لگاریتم هر سه ضریب انتخاب‌پذیری برای بنتونیت سدیمی در دامنه pH مورد مطالعه منفی بود. این نتیجه شاید به دلیل ناکافی بودن غلظت اولیه پتاسیم و یا کم بودن تعداد مکان‌های ترجیحی برای جذب پتاسیم نسبت به سدیم در بنتونیت باشد. با این حال، مقایسه نتایج اثر pH بر جذب پتا سیم (شکل ۴) نشان داد که جذب پتاسیم توسط بنتونیت سدیمی تقریباً مشابه بنتونیت منیزیمی رخ داده است. بنابراین، تنها بر اساس نتایج ضرایب انتخاب‌پذیری نمی‌توان ترجیح‌پذیری یا عدم ترجیح‌پذیری یک کاتیون را مشخص نمود. بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان گفت که ترجیح‌پذیری پتا سیم در بنتونیت، تحت تأثیر شعاع آب‌پوشی کاتیون‌های موجود در سیستم تبادلی، مقدار جاذب، نوع کاتیون اشباع‌کننده، زمان تماس و



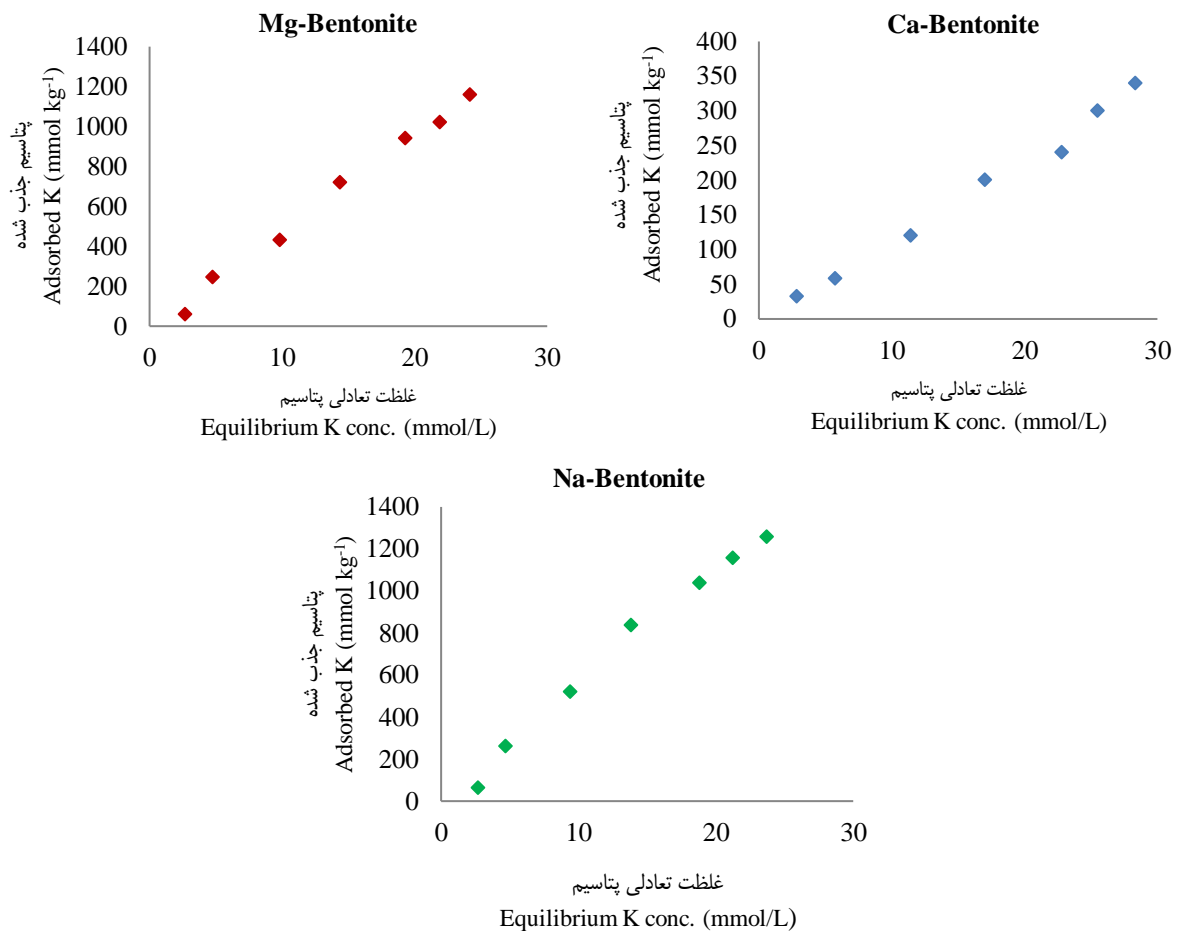
شکل ۷- تغییرات ضرایب انتخاب پذیری گاپون (a)، وانسلو (b)، گینز-توماس (c) با تغییر pH

Figure 7- Variation in Gapon (a), Vanselow (b), and Gaines-Thomas selectivity coefficients by changing pH

کمترین و بیشترین مقدار آن به ترتیب برای بنتونیت کلسیمی و بنتونیت سدیمی برآورد شد. پارامتر b_T ، گرمای تبادل در معادله تمکین، به ترتیب برای بنتونیت‌های سدیمی، منیزی و کلسیمی برابر ۴/۵، ۵/۰ و ۱۹/۱ ($J mol^{-1}$) به دست آمد. بالاتر بودن گرمای تبادل در جاذب‌های کلسیمی نسبت به انواع منیزی و سدیمی نشان می‌دهد برای جایگزینی کلسیم تبدالی توسط پتاسیم، انرژی بیشتری مورد نیاز است.

با توجه به مقادیر به دست آمده برای ضرایب تعیین (R^2)، می‌توان اظهار داشت هر سه معادله خطی ساده، فروندلیچ و تمکین به خوبی توانستند فرآیند جذب را توصیف کنند. بالاترین مقدار ضریب تعیین برای معادله خطی ساده و کمترین خطای استاندارد برای معادله فروندلیچ به دست آمد (جدول ۲). باید توجه داشت که مقیاس داده‌های جذب در برازش معادلات خطی ساده و تمکین، غیر لگاریتمی و در معادله فروندلیچ، لگاریتمی است. بنابراین، خطای استاندارد کوچکتر در برازش معادله فروندلیچ می‌تواند تحت تأثیر مقیاس کوچکتر داده‌ها قرار داشته باشد.

علت جذب بالای پتاسیم در بنتونیت سدیمی را می‌توان به سهولت جایگزینی سدیم توسط پتاسیم در مقایسه با کلسیم و منیزیم نسبت داد. در معادله فروندلیچ، K_f و n به ترتیب بیانگر کمیت جذب و انرژی جذب هستند. مقدار بزرگ K_f نشان می‌دهد که مقدار بیشتری از پتاسیم در مکان‌های تبدالی جذب شده است و K_f کوچک، بیانگر جذب پایین کاتیون مورد نظر در سطوح جامد و به عبارتی، نشان‌دهنده ی مقدار بیشتر کاتیون در فاز محلول است. بیشترین مقدار K_f برای بنتونیت سدیمی با مقدار ۲۵/۷ و کمترین مقدار آن در بنتونیت کلسیمی با مقدار ۱۰/۲ لیتر در کیلوگرم به دست آمد. مقدار n از ۰/۷۸۳ تا ۰/۹۶۹ متغیر بود که کمترین و بیشترین مقدار آن به ترتیب مربوط به بنتونیت سدیمی و بنتونیت کلسیمی بود. به عبارت دیگر، پتاسیم برای جذب توسط بنتونیت سدیمی و جایگزینی سدیم تبدالی به انرژی کمتری در مقایسه با بنتونیت کلسیمی و منیزی نیاز دارد. در معادله تمکین، جذب پتاسیم تابعی از لگاریتم غلظت تعادلی آن در محلول می‌باشد. پارامتر K_T که ثابت تعادل تمکین می‌باشد، در دامنه ۰/۳۲۶ تا ۰/۳۵۸ به دست آمد. پارامتر b ، شیب معادله تمکین و بیانگر ثابت گرمای تبادل است که در گستره ۱۳۰ تا ۵۵۰ متغیر بود و



شکل ۸- ایزوترم‌های جذب پتاسیم در بنتونیت‌های کلسیمی، منیزیمی و سدیمی
Figure 8- K adsorption isotherms in Ca-, Mg-, and Na-bentonite

جدول ۲- پارامترهای حاصل از برازش معادلات ایزوترم بر جذب پتاسیم
Table 2- Parameters obtained from fitting isotherm equations to K adsorption

جاذب Adsorbent	خطی ساده Simple linear			فروندلیچ Freundlich				تمکین Temkin				
	K _d	R ²	SE	n	K _f	R ²	SE	K _T	B	b _T	R ²	SE
	L kg ⁻¹				L kg ⁻¹				J mol ⁻¹			
Ca-Bentonite	11.9	0.990**	12.8	0.969	10.2	0.995**	0.029	0.326	130	19.1	0.893**	42.5
Mg-Bentonite	49.6	0.993**	37.4	0.794	22.8	0.954**	0.109	0.348	489	5.01	0.946**	106
Na-Bentonite	56.0	0.988**	54.6	0.783	25.7	0.958**	0.105	0.358	550	4.50	0.969**	440

** معنی‌دار در سطح ۱٪
**: significant at $p \leq 0.01$

زمان‌های تماس به استثنای زمان ۲۴ ساعت بیشتر بود. معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم نسبت به معادله شبه مرتبه اول بهتر توانست روند جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌ها را با گذشت زمان توصیف نماید. جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌های اشباع شده با منیزیم و سدیم، با افزایش مقدار جاذب در دامنه ۲-۰/۱ گرم، روند نزولی داشت، در

نتیجه‌گیری

جذب پتاسیم توسط بنتونیت‌های کلسیمی، منیزیمی و سدیمی با افزایش زمان تماس، افزایش پیدا کرد و در زمان ۲۴ ساعت به بیشترین مقدار خود رسید. مقدار پتاسیم جذب شده توسط بنتونیت سدیمی، در مقایسه با بنتونیت‌های منیزیمی و کلسیمی، در تمام

نشان داد که این ضرایب نمی‌توانند ملاک قطعی برای قضاوت در مورد ترجیح‌پذیری یک کاتیون نسبت به کاتیون دیگر برای جذب مکان‌های تبادلی باشند. بررسی ایزوترم جذب پتاسیم توسط بنتونیت نشان داد با افزایش کسر اکیوالانی پتاسیم محلول، مقدار جذب پتاسیم روند صعودی داشت؛ به‌گونه‌ای که حداکثر جذب پتاسیم، به ازای بیشترین غلظت اولیه پتاسیم (معادل بیشترین کسر اکیوالانی پتاسیم محلول)، مشاهده شد. با توجه به ضریب جذب خطی (K_d)، جذب پتاسیم در بنتونیت سدیمی بیشتر از بنتونیت‌های منیزیمی و کلسیمی بود. هر سه معادله خطی ساده، فروندلیچ و تمکین به‌خوبی توانستند فرآیند جذب را توصیف کنند. بیشترین مقدار ضریب تعیین برای معادله خطی ساده و کمترین خطای استاندارد برای معادله فروندلیچ به دست آمد.

حالی که، بنتونیت کلسیمی بیشترین جذب پتاسیم را در مقدار ۰/۲ گرم نشان داد. با افزایش pH، در صد جذب پتاسیم از فاز محلول افزایش یافت؛ به‌گونه‌ای که در pH برابر ۹ به بیشترین مقدار خود رسید. میزان جذب پتاسیم توسط بنتونیت سدیمی و منیزیمی در تمام pHها، تقریباً به یک اندازه و در عین حال، بیشتر از بنتونیت کلسیمی صورت گرفت. نتیجه جالب توجه در شباهت بیشتر رفتار بنتونیت منیزیمی به بنتونیت سدیمی نسبت به بنتونیت کلسیمی بود. تمایل یکسان مکان‌های جذب بنتونیت برای سدیم و منیزیم، تشکیل گونه یک ظرفیتی $MgCl^+$ در فاز محلول و شعاع آب‌پوشی بزرگ منیزیم را می‌توان از عوامل مؤثر بر شباهت رفتار منیزیم و سدیم در سیستم‌های تبادلی مورد مطالعه دانست. ضرایب انتخاب‌پذیری وانسلو، گینز-توماس و گاپون تحت تأثیر زمان تماس، مقدار جاذب و pH تغییر کردند. مقایسه نتایج بررسی اثر فاکتورهای اشاره شده با نتایج ضرایب انتخاب‌پذیری

منابع

- Bower, C.A., Reitmeir, R.F., & Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science* 73: 251–261. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-195204000-00001>.
- Braz, A.M.S., Fernandes, A.R., Ferreira, J.R., & Alleoni, L.R.F. (2013). Prediction of the distribution coefficients of metals in Amazonian soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 95: 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.05.007>.
- Evangelou, V.P., & Lumbanraja, J. (2002). Ammonium-potassium-calcium exchange on vermiculite and hydroxy-aluminum vermiculite. *Soil Science Society of America Journal* 66(2): 445–455. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.4450>.
- Ho, Y.S. (1995). *Adsorption of heavy metals from waste streams by peat*. Ph.D Thesis, University of Birmingham, Birmingham. <http://etheses.bham.ac.uk/id/eprint/8742>.
- Ho, Y.S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76(4): 332–340. <https://doi.org/10.1205/0957582985296966>.
- Jalali, M. (2012). *Soil Fertility*. Bu Ali Sina University Publishing. 541 pages. (In Persian)
- Jalali, M., Mohammadi Arian, T., & Ranjbar, F. (2020). Selectivity coefficients of K, Na, Ca, and Mg in binary exchange systems in some calcareous soils. *Environmental Monitoring and Assessment* 192: 80. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8022-y>.
- Khalilirad, M., & Towfighi, H. (2017). Binary K-Ca exchange on a clay separated from a soil with dominant illite (mica) mineralogy: 2- Determination of selectivity coefficients and thermodynamic parameters and effects of K-depletion on them. *Iranian Journal of Soil and Water Research* 48(3): 599–612. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2017.209678.667477>. (In Persian)
- Lin, J., Yanhui, Zh., & Zhiliang, Zh. (2011). Evaluation of sediment cropping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release. *Science of Total Environment* 409: 638–646. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.031>.
- Liu, X., Lu, X., Sprik, M., Cheng, J., Meijer, E.J., & Wang, R. (2013). Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117: 180–190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.008>.
- Malakouti, M.J., Shahabi, A.A., & Bazargan, K. (2016). *Potassium in agriculture: the role of potassium in the production of healthy agricultural products*. Moballeghan Publishing. 352 pages. (In Persian with English abstract)
- Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., & Veglio, F. (2003). Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Research* 37(3): 627–633. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00358-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00358-5).
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by Meranti sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 170: 969–977. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.066>.
- Ranjbar, F., & Jalali, M. (2016). Empirical and mechanistic evaluation of sodium exchange isotherms on natural mineral and organic adsorbents and organically functionalized nanoparticles. *International Journal of*

- Environmental Science and Technology* 13(8): 1891–1916. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-016-0983-6>.
15. Shaheen, S.M., Tsadilas, C.D., & Rinklebe, J. (2013). A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science* 201: 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.005>.
 16. Shainberg, I., Oster, J.D., Wood, J.D. (1980). Sodium/calcium exchange in montmorillonite and illite suspensions. *Soil Science Society of America Journal* 44: 960–964. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050017x>.
 17. Sparks, D.L. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier. 345 pages.
 18. Takahashi, Y., Dahlgren, R.A., Kanno, H., Nanzyo, M., & Takahashi, T. (2018). Mechanisms for high potassium selectivity of soils dominated by halloysite from northern California, USA. *Soil Science and Plant Nutrition* 64(1): 90–99. <https://doi.org/10.1080/00380768.2017.1411167>.
 19. Visconti, F., De Paz, J.M., & Rubio, J.L. (2012). Choice of selectivity coefficients for cation exchange using principal components analysis and bootstrap ANOVA of coefficients of variation. *European Journal of Soil Science* 63(4): 501–513. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01474.x>.