

Investigation of Iron and Manganese Removal from Water Sources by Tea Leaves and Rice Straw

M. Akbari Zadeh¹, A. Daghandan², B. Abbasi Souraki³, F. Rahbar Masouleh⁴, E. Azade Falakdehi⁴

1. PhD., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran
(Corresponding Author) daghandan@guilan.ac.ir
3. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran
4. MSc., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

(Received April 25, 2021 Accepted Jan. 30, 2022)

To cite this article:

Akbari Zadeh, M., Daghandan, A., Abbasi Souraki, B., Rahbar Masouleh, F., Azade Falakdehi, E. 2022. "Investigation of iron and manganese removal from water sources by tea leaves and rice straw" Journal of Water and Wastewater, 33(2), 1-16. Doi: 10.22093/wwj.2021.281340.3131. (In Persian)

Abstract

High levels of iron and manganese in drinking water cause sediment, turbidity, bad taste and color. As there is a wide area of rice and tea under cultivation in Guilan province with an inevitable production of waste from them, it is possible to use it for removal of undesirable elements. The present study was discontinuously performed on a laboratory scale. The impact of important factors such as pH, contact time, initial concentration, adsorbent dosage and temperature were investigated. Also, using group method of data handling, the adsorption process of the batch method was modeled. The results showed that the highest iron adsorption capacity (in terms of mg/g) for tea leaves and rice straw were 19.44 and 19.99, respectively. Considering manganese, it was 19.86 for tea leaves and 19.49 for rice straw. The best conditions for removing iron and manganese from aqueous solution are at neutral pH, contact time 40-50 minutes, adsorbent dose 0.05 g and temperature 25-35 °C for tea leaves and rice straw. Overall, the GMDH model performs better in predicting the final concentrations of iron and manganese in water sources. In general, it can be concluded that rice straw and tea leaves can be used as inexpensive and environmentally friendly natural absorbers in the removal of iron and manganese from water sources.

Keywords: Iron, Manganese, Adsorption, Rice Straw, Tea Leaves, Artificial Intelligence.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۲، صفحه: ۱۶-۱

بررسی حذف آهن و منگنز از منابع آبی به کمک برگ چای و کاه برنج

محمد اکبری زاده^۱، الهیار داغبندان^۲، بهروز عباسی سورکی^۳، فاطمه رهبر ماسوله^۴، الهه آزاده فلکدهی^۴

۱- دکترای تخصصی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه گیلان، رشت، ایران

(نویسنده مسئول) daghbandan@guilan.ac.ir

۳- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۴- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه گیلان، رشت، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۲/۵ پذیرش ۱۴۰۰/۱۱/۱۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

اکبری زاده، م.، داغبندان، ا.، عباسی سورکی، ب.، رهبر ماسوله، ف.، آزاده فلکدهی، ا.، ۱۴۰۱، "بررسی حذف آهن و منگنز از منابع آبی

به کمک برگ چای و کاه برنج" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۲)، ۱-۱۶. Doi: 10.22093/wwj.2021.281340.3131

چکیده

بالا بودن میزان آهن و منگنز در آب شرب باعث ایجاد رسوب، کدورت، طعم بد و رنگ می شود. با توجه به سطح زیر کشت چای و برنج در استان گیلان و تولید اجتناب ناپذیر ضایعات حاصل از آنها، می توان با استفاده از پسماند آنها نسبت به حذف عناصر نامطلوب اقدام کرد. این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته و با بررسی اثر عوامل تأثیرگذار مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه، مقدار جاذب و دما انجام شد. همچنین با استفاده از روش دسته بندی گروهی داده های عددی مدل سازی فرایند جذب به روش ناپیوسته انجام شد. نتایج نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب آهن برحسب mg/g برای ضایعات برگ چای ۱۹/۴۴ و کاه برنج ۱۹/۹۹ و منگنز برای برگ چای برابر ۱۹/۸۶ و کاه برنج ۱۹/۴۹ بود. بهترین شرایط حذف آهن و منگنز از محلول آبی در pH خنثی، زمان تماس ۴۰ تا ۵۰ دقیقه، دوز مصرفی جاذب ۰/۰۵ گرم و دمای ۲۵ تا ۳۵ درجه سلسیوس برای برگ چای و کاه برنج بود. در مجموع مدل GMDH کارایی زیادی برای پیش بینی غلظت نهایی آهن و منگنز در منابع آبی داشت. در کل می توان نتیجه گرفت که کاه برنج و برگ چای می توانند به عنوان جاذب های طبیعی ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست در حذف آهن و منگنز از آب استفاده شوند.

واژه های کلیدی: آهن، منگنز، جذب سطحی، کاه برنج، برگ چای، هوش مصنوعی

۱- مقدمه

امروزه توسعه فناوری، رشد روزافزون فعالیت های صنعتی و فاکتورهای محیط زیستی سبب شده تا مقدار بسیار زیادی از آلاینده های صنعتی، خواسته و ناخواسته وارد آب شوند (Nassar et al., 2003).



آدکولا و همکاران به بررسی کارایی خاکستر پوسته برنج به عنوان جاذب برای یون‌های آهن و منگنز در سیستم ناپیوسته پرداختند و اثر تغییرات pH، غلظت اولیه، دوز جاذب، زمان تماس و دما را بررسی کردند. آنها زمان تعادل را ۱۲۰ دقیقه گزارش کردند و به حذف ۱۰۰ درصدی یون آهن و ۷۰ درصدی یون منگنز در شرایط بهینه دست یافتند. در بررسی هم‌دمای فرایند جذب یون آهن با لانگمیر، فروندلیچ و تمکین و یون منگنز تنها با لانگمیر هم‌خوانی داشته، هر دو فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرده و هر دو گرمازا گزارش شدند (Adekola et al., 2016).

چاکرابارتی و همکاران به بررسی حذف یون آهن توسط پسماند برگ چای پرداختند و اثر پارامترهای تأثیرگذار از جمله pH، زمان تماس و غلظت اولیه در فرایند جذب آهن را بررسی کردند و بیشترین درصد حذف را با مقدار ۸۱ درصد در شرایط تعادل pH برابر ۸ برای آهن به دست آوردند و نتیجه گرفتند که کیفیت جذب نشان داده شده توسط ضایعات برگ چای قابل قبول بوده و جذب با هم‌دمای لانگمیر و فروندلیچ مطابقت دارند (Chakrabarty et al., 2018).

مامون و همکاران در سال ۲۰۱۹ به بررسی حذف یون آهن از آب آلوده با پوست پرتقال و ضایعات برگ چای به عنوان جاذب کم‌هزینه پرداختند. پژوهش‌های جذب به روش ناپیوسته برای بررسی تأثیر pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه یون فلزی توسط آنان انجام شد. نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت حذف آهن توسط پوست پرتقال و برگ چای در pH برابر ۹ رخ می‌دهد و برای هر دو جاذب، زمان تماس ۷۵ دقیقه به منظور دستیابی به تعادل برای جذب یون آهن مورد نیاز است و کارایی حذف برگ چای ۸۹/۱۱ درصد و پوست پرتقال ۲۷/۲ درصد به دست آمد که نشانگر کارایی بیشتر برگ چای است (Mamun et al., 2019).

در این پژوهش از آنجایی که کاشت چای و برنج از مهم‌ترین تولیدات کشاورزی استان گیلان است، ضایعات این دو محصول به سهولت یافت می‌شود که می‌توان به عنوان جاذب ارزان قیمت از آن استفاده کرد (Xu et al., 2017, Mamun et al., 2019, Zarei et al., 2019, Tan et al., 2018) با توجه به مزایایی مانند فراوانی، در دسترس بودن و

وجود ناخالصی‌های معلق و کلوئیدی در آب که باعث ایجاد رنگ و بو و طعم نامطبوع آب می‌شوند، لزوم تصفیه آب را مطرح می‌کنند (Maliki et al., 2019, Goher et al., 2015). آهن و منگنز از ترکیبات طبیعی منابع آب آشامیدنی هستند که غلظت آن در مقدار توصیه شده مطابق استاندارد سازمان جهانی بهداشت خطری برای سلامت عمومی ندارد (Mirzakhani et al., 2018, Nayerloo et al., 2019).

غلظت زیاد آهن و منگنز موجب رشد و تکثیر باکتری، ایجاد تغییر در طعم و بوی آب، ایجاد لکه‌های رنگی قرمز و قهوه‌ای تیره بر روی لوازم شستشو، گرفتگی و انسداد سیستم‌های آب‌رسانی می‌شوند (Mamun et al., 2019). در نتیجه پایش و کنترل غلظت آهن و منگنز در منابع آب برای افزایش کیفیت آب آشامیدنی مطابق با استاندارد برای افزایش سلامت روانی و کاهش ناراضیاتی عمومی مردم ضروری است (Galangashi et al., 2021). در میان روش‌های موجود برای حذف یون‌های فلزی، فرایند جذب سطحی به دلیل اقتصادی بودن، انعطاف‌پذیری، کارایی زیاد و قابل احیا بودن، ارجحیت دارد (Akhlaghian and Moradi, 2020).

در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های طبیعی در فرایند جذب سطحی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است، این جاذب‌ها به طور معمول پسماند فعالیت‌های کشاورزی و یا صنعتی هستند که به فراوانی و سهولت قابل دسترسی هستند و هزینه فرایند آماده‌سازی آنها کم است. حذف و کاهش غلظت این آلاینده‌ها اهمیت خاصی دارد و توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است (Chakrabarty et al., 2018, Lin et al., 2020, Mohamed and Yee, 2019, Shukla, 2020, Zaini et al., 2018).

ژنگ و همکاران از خاکستر پوسته برنج برای حذف آهن و منگنز از محلول آبی استفاده کردند و به بررسی تأثیر تغییرات پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه و دوز جاذب بر میزان بازده جذب پرداختند. نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب این جاذب برای یون‌های آهن و منگنز به ترتیب ۶/۲۱۱ و ۳/۰۱۶ میلی‌گرم بر گرم است. آنها این جاذب را به دلیل ظرفیت جذب بیولوژیکی بالا و کارایی و در دسترس بودن به عنوان ماده مؤثر و جایگزین برای حذف یون آهن و منگنز از پساب معرفی کردند و بر اساس یافته‌های این گروه فرایند جذب از مدل هم‌دمایی لانگمیر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند (Zhang et al., 2014).



ارزان قیمت بودن این جاذب‌ها، بررسی ظرفیت جذب سطحی آهن و منگنز توسط پسماند برنج و ضایعات برگ چای و بهینه‌سازی شرایط آزمایشگاهی برای افزایش ظرفیت این جاذب‌ها و بررسی هم‌دماها، سینتیک‌ها و ترمودینامیک فرایند جذب انجام شد (Adekola et al., 2016, Malkoc and Nuhoglu, 2006, Akhlaghian and Moradi, 2020, Rafiee et al., 2021)

۳-۲- فرایند جذب سطحی به روش ناپیوسته

روش آزمایش به این صورت بود که در یک دمای ثابت، مقدار مشخصی از استوک اولیه درون ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد و به کمک آب مقطر به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر رسید و روی همزن مغناطیسی مجهز به گرمکن قرار داده شد و سپس مقدار مشخصی از جاذب به آن اضافه شد. برای جلوگیری از تبخیر نمونه، دهانه ارلن کاملاً مسدود شد و سرعت همزن روی ۸۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. پس از طی کردن زمان تماس معین، نمونه را از روی همزن برداشته و پس از جداسازی جاذب با کاغذ صافی از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی برای تعیین غلظت محلول حاوی آهن و منگنز بعد از فرایند جذب سطحی استفاده شد و در انتها، درصد حذف یون‌های آهن و منگنز از محیط آبی (درصد جذب) و ظرفیت جذب تعادلی به ترتیب با معادلات ۱ و ۲ به دست آمد (Jain et al., 2020)

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

که در آن

C_0 و C_e به ترتیب غلظت تعادلی و غلظت اولیه بر حسب mg/L ، q_e ظرفیت تعادلی بر حسب mg/g ، V حجم نمونه بر حسب ml و W وزن جاذب بر حسب g است (Zarei et al., 2019).

۴-۲- هم‌دمای، سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی

هم‌دمای جذب یکی از فاکتورهای مهم، در طراحی سیستم‌های جذب است. برای بررسی جذب تعادلی از هم‌دماهای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادوشکویچ استفاده می‌شود. برای تعیین سینتیک جذب، داده‌ها با استفاده از مدل‌های شبه‌مرتب اول، شبه‌مرتب دوم و نفوذ درون ذره‌ای و الوویچ بررسی شد. رفتار ترمودینامیکی نشان می‌دهد که فرایند جذب، فیزیکی و یا شیمیایی

همچنین برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب از روش شبکه عصبی دسته‌بندی گروهی داده‌های عددی^۱ (Daghbandan and Akbarzadeh, 2015, Daghbandan et al., 2016) مدل‌سازی فرایند با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی شامل ۳۱۱ داده که مربوط به غلظت باقیمانده آهن و منگنز بود، انجام شد. مدل شامل پنج ورودی دما، pH، میزان مصرف جاذب، غلظت اولیه آهن و منگنز و زمان تماس و یک خروجی که غلظت باقیمانده آهن و منگنز در آب است، بود. به منظور اطمینان از صحت روش‌های پیشنهادی، دقت مدل‌های ارائه شده نسبت به رفتار داده‌های تجربی توسط ضریب تعیین (R^2) ، میانگین مربعات خطا^۳ و مجذور میانگین مربعات خطا^۴ بیان شد که بیانگر خطای مدل‌های ارائه شده نسبت به داده‌های تجربی هستند.

۲- مواد و روش‌ها (روش پژوهش)

۲-۱- تهیه و آماده‌سازی جاذب‌ها

به منظور تهیه جاذب از باقیمانده گیاهان چای و برنج، ابتدا پسماند چای و برنج جمع‌آوری شده از مزارع، چندین مرتبه با آب جوش شستشو داده شدند. سپس نمونه‌ها به مدت زمان ۷۲ ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند. در ادامه، جاذب‌ها به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون به طور کامل خشک و سپس آسیاب شدند. در نهایت با استفاده از الک دانه‌بندی شماره ۴۰ این جاذب‌ها الک شدند و برای نگهداری این جاذب‌ها از دسیکاتور استفاده شد.

۲-۲- تهیه و آماده‌سازی محلول

ابتدا یک محلول استوک ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر از نمک آهن با معادله شیمیایی $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ و نمک منگنز با معادله شیمیایی

¹ Group Method of Data Handling (GMDH)

² Coefficient of Determination

³ Mean Square Error (MSE)

⁴ Root Mean Square Error (RMSE)



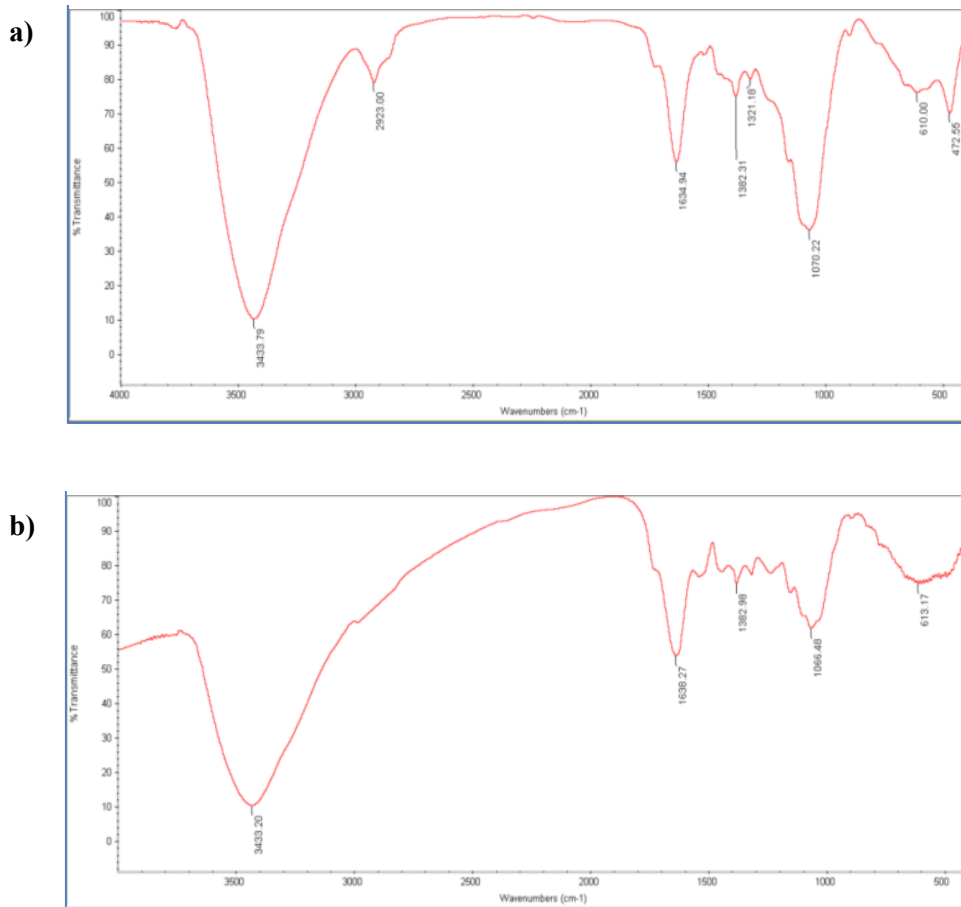


Fig. 1. FTIR spectral characteristics of a) rice straw and b) tea leaves

شکل ۱- ویژگی‌های طیف FTIR مربوط به (a) کاه برنج و (b) ضایعات برگ چای

نرون تشکیل شده است، تمامی نرون‌ها یک ساختار مشابهی دارند. این الگوریتم بر اساس تجزیه سری توابع ولترا به چند جمله‌ای‌های دو متغیره درجه دوم پایه‌ریزی شده است (Daghbandan et al., 2016).

۳- نتایج

۳-۱- آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه^۱

از آنالیز FTIR به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود و پیوندهای شیمیایی استفاده می‌شود. در این پژوهش نیز برای رسیدن به درک کلی نسبت به ساختار شیمیایی کاه برنج و برگ چای، طیف FTIR در گستره طول موج از ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ (برحسب cm^{-1}) انجام شد که در شکل ۱ آمده است.

¹ Fourier Transform Infra-Red (FTIR)

است. پارامترهای ترمودینامیکی جذب از محلول‌ها اطلاعات زیادی را در مورد نوع و مکانیسم فرایند جذب ارائه می‌دهد. در پژوهش‌های ترمودینامیک فرایند جذب، تعیین تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°)، تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییرات آنتروپی استاندارد (ΔS°) ضروری است (Jain et al., 2020, Cheraghi et al., 2015, Mondal, 2010, Akhlaghian and Moradi, 2020).

۲-۵- مدل‌سازی و بهینه‌سازی با استفاده از روش‌های

هوشمند

برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند جذب آهن و منگنز از منابع آبی به روش ناپیوسته از مدل‌های شبکه عصبی نوع GMDH و الگوریتم ژنتیک استفاده شد. شبکه عصبی GMDH، شبکه‌ای خود سامانده و یک سویه است که از چند لایه و هر لایه نیز از چندین



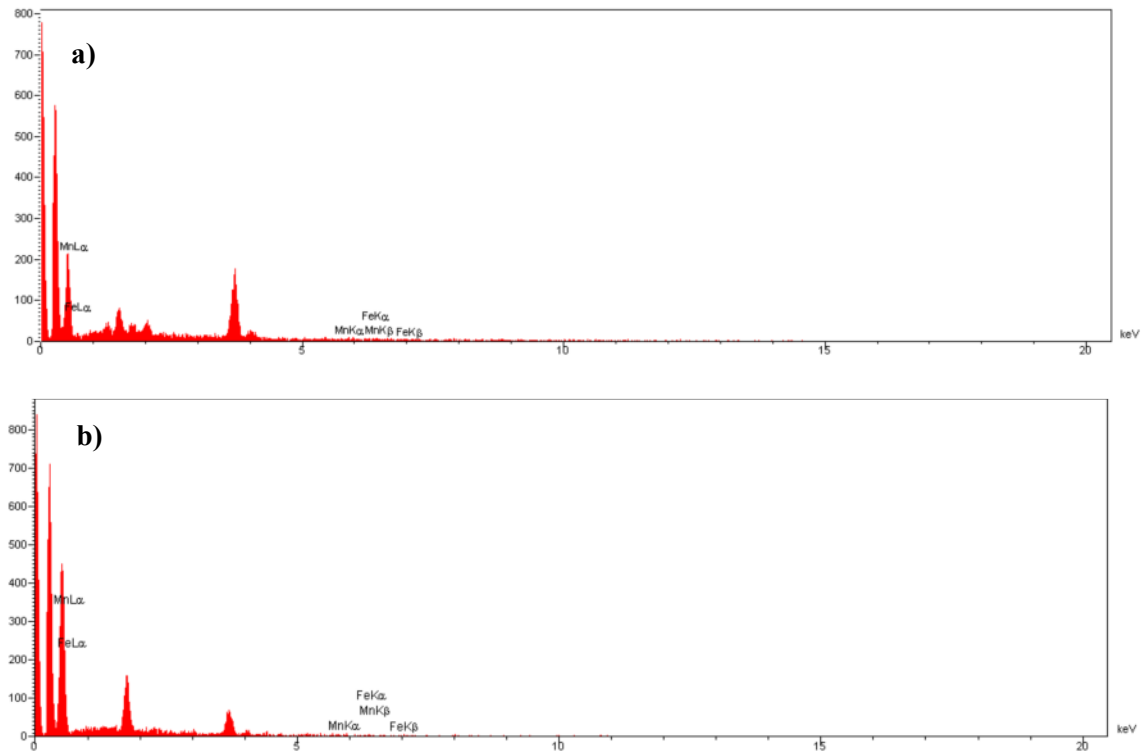


Fig. 2. SEM images and the EDS (EDAX) spectra of the a) rice straw and tea leaves after adsorption of Fe and Mn
 شکل ۲- تصاویر SEM و EDS (EDAX) (a) کاه برنج و (b) برگ چای بعد از جذب آهن و منگنز

ارتعاشات کششی C=O گروه کربونیل و استر است. سایر پیک‌های مشاهده شده در ۱۰۶۶/۴۸ و ۶۱۳/۱۷ به گروه عاملی C-O و C-N مربوط است. با توجه به این تفاسیر در کاه برنج و برگ چای علاوه بر سلولز، همی سلولز و لیگنین، ترکیبات آلی اکسیژن دار و ترکیبات آروماتیک حلقوی نیز حضور دارند.

۳-۲- تعیین ویژگی‌های جاذب

از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ برای بررسی مورفولوژی سطح کاه برنج و برگ چای استفاده شد. همچنین از طیف پراکندگی انرژی^۲ برای نشان دادن ترکیب جاذب‌ها پس از جذب آهن و منگنز استفاده شد. نمودار ترکیب جاذب‌ها و ریخت‌شناسی سطح جاذب در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که از شکل دیده می‌شود جاذب، سطح نامنظم و ناهمگن دارد و سطح جاذب نیز تخلخل ریز و درشت و حفره‌های زیادی دارد که این امر موجب

با توجه به شکل ۱-ا که نشان دهنده طیف مادون قرمز کاه برنج است، پیک ایجاد شده در طول موج ۳۴۳۳/۷۹ مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی هیدروکسیل OH- است. پیک‌های ایجاد شده در طول موج‌های ۲۹۲۳ مربوط به ارتعاشات کششی CH- است. پیک مشاهده شده در ۱۶۳۴/۹۴ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=C است. سایر پیک‌های مشاهده شده در ۱۳۲۱/۱۸ و ۱۳۸۲/۳۱ به ارتعاشات کششی C=O و ارتعاشات خمشی O-H در گروه‌های عاملی اتری، استری و کربوکسیلیک اسیدها مربوط است و همچنین پیک ایجاد شده در ۱۰۷۰/۲۲ نشان دهنده ارتعاشات کششی C-O گروه عاملی اتری است (Zarei et al., 2020, Akhlaghian and Moradi, 2020).

با توجه به شکل ۱-ب که طیف مادون قرمز ضایعات برگ چای را نشان می‌دهد، پیکی با طول موج ۳۴۳۳/۲۰ به وجود آمد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی OH- است. ارتعاشات کششی ترکیبات آروماتیک C=C در پیکی با طول موج ۱۶۳۸/۲۷ مشاهده شد. پیک ایجاد شده با طول موج ۱۳۸۲/۹۸، مربوط به

¹ Scanning Electron Microscopy (SEM)

² X-Ray Energy Dispersive Spectrometer (EDS-EDAX)



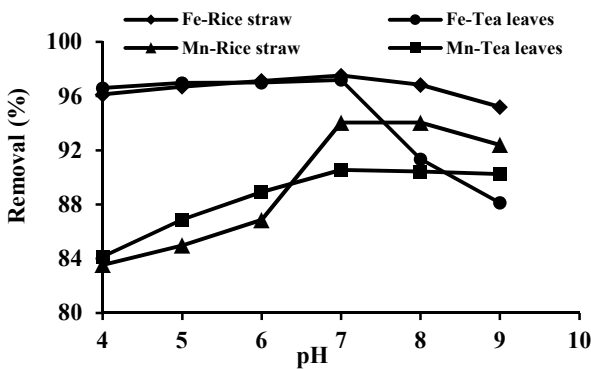


Fig. 3. Effect of pH on adsorption percent of Fe and Mn by rice straw and tea leaves

شکل ۳- بررسی اثر pH روی درصد جذب آهن و منگنز به وسیله برگ چای و کاه برنج

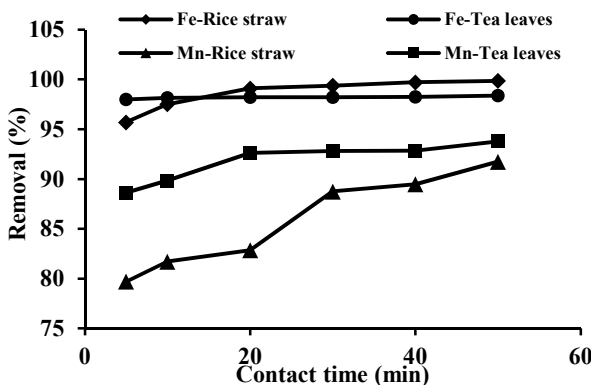


Fig. 4. Effect of contact time on adsorption percent of Fe and Mn by rice straw and tea leaves

شکل ۴- بررسی اثر زمان تماس روی درصد جذب آهن و منگنز به وسیله برگ چای و کاه برنج

تماس است. نتایج مربوط به اثر زمان تماس برای جاذب های کاه برنج و برگ چای در شکل ۴ نشان داده شده است. زمانی که نرخ جذب ثابت شود و با گذر زمان تغییر نکند، زمان تعادل گفته می شود. به منظور بررسی اثر زمان تماس بر درصد حذف آهن و منگنز برای هر دو جاذب، نمونه برداری در زمان های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه انجام شد.

۳-۳-۳- بررسی اثر مقدار جاذب مصرفی بر جذب آهن و منگنز

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب، مقدار مختلف از کاه برنج و برگ چای در محدوده ۰/۰۰۵ تا ۰/۵ گرم، آزمایش شد. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است برای حذف آهن با مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم درصد جذب برای کاه برنج و برگ چای به ترتیب

افزایش سطح تماس بین محلول و جاذب و افزایش مکان های فعال جذب شده و در نتیجه ظرفیت جذب جاذب را افزایش می دهد.

۳-۳-۳- اثر پارامترها

این پژوهش از نوع تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. فاکتورهای تأثیرگذار بر جذب سطحی آهن و منگنز شامل pH (معادل ۴ تا ۹)، زمان تماس بر حسب دقیقه (۲ تا ۶۰)، مقدار جاذب بر حسب گرم (۰/۰۰۵ تا ۰/۵)، غلظت اولیه بر حسب میلی گرم در لیتر (۱ تا ۵۰) و دما بر حسب درجه سلسیوس (۱۵ تا ۵۵) بودند. برای انجام آزمایش ها در تمام مراحل ۴ متغیر ثابت (دما برابر با ۲۵ درجه سلسیوس، دوز جاذب برابر با ۰/۰۵ گرم، غلظت اولیه برابر با ۵ میلی گرم در لیتر و pH برابر با ۷) و با تغییر مقدار متغیر مورد نظر، تأثیر آن بر فرایند جذب بررسی شد.

۳-۳-۱- بررسی اثر pH بر جذب آهن و منگنز

یکی از متغیرهای اصلی حاکم بر جذب یون های فلزی pH است. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش pH از ۴ به ۷، درصد حذف آهن از ۹۶/۱۲ به ۹۷/۵۲ درصد توسط کاه برنج و از ۹۶/۶ به ۹۷/۲ درصد توسط برگ چای، افزایش یافت و پس از آن با افزایش pH از ۷ به ۹، درصد حذف آهن توسط هر دو جاذب کاهش قابل توجهی نشان داد. همچنین برای جاذب چای در ابتدا در pH برابر ۴ میزان حذف منگنز ۸۴ درصد بوده و با افزایش pH درصد جذب هم افزایش یافته و در pH برابر ۷ به مقدار ۹۰/۵۶ درصد رسید و پس از آن تا pH برابر ۹ شیب تغییرات تقریباً ثابت بوده و در نهایت به مقدار ۹۰/۶۴ درصد رسید. در جاذب برنج در ابتدا در pH برابر ۴ میزان حذف منگنز ۸۳ درصد بوده و با افزایش pH ابتدا درصد جذب با شیب کند و تغییرات اندک افزایش یافته و در pH برابر ۷ با شیب تند و تغییری سریع به مقدار ۹۴ درصد رسید و پس از آن همچون جاذب چای تا pH برابر ۹ شیب تغییرات تقریباً ثابت بوده و دیگر تغییرات چندانی مشاهده نشد.

۳-۳-۲- بررسی اثر زمان تماس بر جذب آهن و منگنز

یکی دیگر از فاکتورهای مهم و تأثیرگذار در فرایند جذب زمان



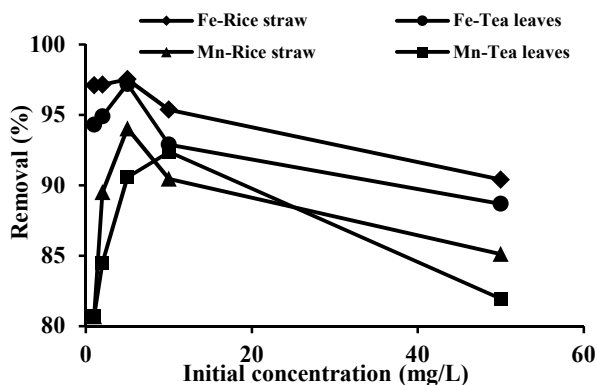


Fig. 6. Effect of initial concentration on adsorption percent of Fe and Mn by rice straw and tea leaves

شکل ۶- بررسی اثر غلظت اولیه محلول روی درصد جذب آهن و منگنز به وسیله برگ چای و کاه برنج

برابر با ۹۴ و ۹۷ درصد بود و با افزایش غلظت تا ۵ میلی گرم در لیتر درصد حذف آهن توسط هر دو جاذب به حدود ۹۸ درصد رسید. با افزایش بیشتر غلظت اولیه تا ۵۰ میلی گرم در لیتر، درصد حذف آهن و منگنز توسط هر دو جاذب به حدود ۸۰ درصد کاهش یافت.

۳-۳-۵- بررسی تأثیر دما بر کارایی جذب آهن و منگنز

به منظور بررسی و تعیین اثر دما روی جذب سطحی، دما در محدوده ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس تغییر داده شد و در شرایط بهینه، آزمایش های جذب انجام شدند. برای کاه برنج در دمای ۱۵ درجه سلسیوس درصد حذف آهن ۹۵/۰۴ درصد ثبت شد که با افزایش دما تا ۳۵ درجه سلسیوس شاهد افزایش درصد حذف به بیشترین مقدار ۹۸/۹۴ درصد بود و پس از آن با افزایش دما درصد حذف به ۹۳/۴۲ درصد کاهش یافت. برای ضایعات برگ چای، ابتدا در دمای ۱۵ درجه سلسیوس درصد حذف ۹۳/۸۴ درصد به دست آمد که با افزایش دما به ۳۵ درجه سلسیوس درصد حذف به حداکثر مقدار خود یعنی ۹۸/۳۴ درصد رسید. با افزایش مجدد دما تا ۵۵ درجه سلسیوس درصد حذف کاهش یافت. همچنین برای جاذب چای در ابتدا در دمای ۱۵ درجه سلسیوس، کارایی حذف منگنز ۹۰/۹۶ درصد بوده و با افزایش دما ابتدا درصد حذف کمی کاهش یافته و سپس مجدداً روند افزایشی داشت و در ۴۵ درجه سلسیوس به ۹۲/۴۶ درصد رسید. برای جاذب برنج در ابتدا در دمای ۱۵ درجه سلسیوس درصد حذف منگنز برابر با

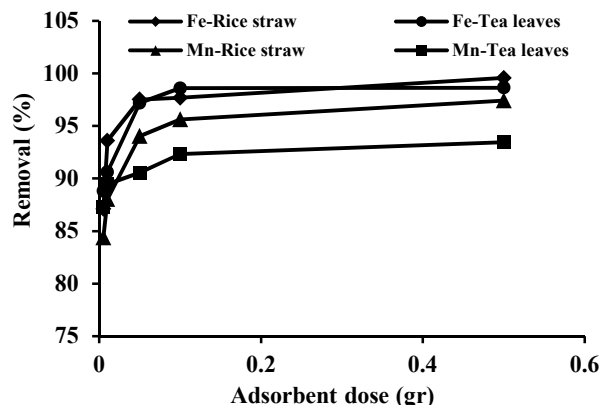


Fig. 5. Effect of adsorbent dose on adsorption percent of Fe and Mn by rice straw and tea leaves

شکل ۵- بررسی اثر دوز جاذب روی درصد جذب آهن و منگنز به وسیله برگ چای و کاه برنج

۸۷/۱ و ۸۸/۸ درصد به دست آمد که با افزایش مقدار جاذب به ۰/۰۵ گرم، درصد جذب به ترتیب به ۹۷/۵۲ و ۹۷/۲ درصد افزایش یافت. همچنین برای حذف منگنز توسط برگ چای و کاه برنج به ترتیب در دوز مصرفی ۰/۰۰۵ گرم، درصد حذف منگنز ۸۷ و ۸۴ درصد به دست آمد و در ادامه کارایی جذب با افزایش مقدار جاذب به ۰/۰۵ گرم به ۹۴ درصد افزایش یافت. پس از آن با افزایش مقدار جاذب، در میزان درصد حذف آهن و منگنز تغییر محسوسی مشاهده نشد. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۵ مقدار جاذب بهینه برای برگ چای و کاه برنج ۰/۰۵ گرم در نظر گرفته شد.

۳-۳-۴- بررسی اثر غلظت اولیه محلول بر جذب آهن و منگنز

به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه در فرایند جذب، غلظت های مختلفی از آهن و منگنز در محدوده ۱ تا ۵۰ میلی گرم در لیتر تهیه و آزمایش شد. نتایج اثر غلظت اولیه آهن و منگنز در شکل ۶ نشان داده شده است. برای جاذب چای در ابتدا در غلظت ۱ میلی گرم در لیتر، کارایی حذف منگنز ۸۰ درصد بود و با افزایش غلظت اولیه تا ۵ میلی گرم در لیتر، کارایی جذب هم افزایش یافته و به بیشترین مقدار خود یعنی ۹۲ درصد رسید. برای جاذب برنج هم در ابتدا درصد حذف ۸۰ درصد بود و رفته رفته با افزایش غلظت، کارایی جذب نیز افزایش یافته و در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر به حداکثر مقدار خود (۹۴ درصد) رسید. همچنین برای جاذب های برگ چای و کاه برنج در غلظت ۱ میلی گرم در لیتر درصد حذف آهن به ترتیب

دارد.

۳-۶- ترمودینامیک جذب سطحی

مقدار محاسبه شده متغیرهای ترمودینامیکی جذب آهن و منگنز روی کاه برنج و ضایعات برگ چای در جدول ۳ ارائه شده است. منفی بودن انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°)، نشانگر امکان پذیر بودن و ماهیت خودبه خودی فرایند جذب توسط هر دو جاذب است. آنتالپی استاندارد (ΔH°) برای جذب آهن و منگنز توسط هر دو جاذب مقدار مثبت دارد که نشانگر طبیعت گرماگیر بودن فرایند جذب است. تغییرات آنتروپی استاندارد (ΔS°) در جذب به وسیله هر دو جاذب مثبت است که نشان دهنده این واقعیت است که درجه آزادی در سطح جامد- محلول در طی عمل جذب افزایش می یابد. همچنین بیانگر بی نظمی و تصادفی بودن تماس ذرات جذب شونده به سطح جاذبها و ایجاد روند مثبت برای پیوستگی مولکولهای آهن و منگنز به سطح جاذبها است. از آنجایی که مقدار ΔG° برای هر دو جاذب در محدوده صفر تا ۲۰- کیلوژول بر مول قرار دارد می توان نتیجه گرفت که مکانیسم جذب، فیزیکی است.

۳-۷- بررسی فرایند جذب سطحی با استفاده از شبکه های

عصبی نوع GMDH

داده های تجربی مورد نیاز برای مدل سازی غلظت نهایی یون های آهن و منگنز در فرایند ناپیوسته با انجام آزمایش های مورد نیاز جمع آوری شدند. برای بررسی فرایند جذب سطحی آهن و منگنز از منابع آبی توسط جاذب های برگ چای و کاه برنج از متغیرهای دما، pH، غلظت اولیه یون فلز، میزان جاذب مصرفی و زمان تماس به عنوان متغیرهای مستقل و مؤثر بر فرایند جذب و از غلظت نهایی جذب شونده به عنوان متغیر خروجی (وابسته) استفاده شد.

از شبکه های عصبی از نوع GMDH برای مدل سازی غلظت خروجی یون های آهن و منگنز در منابع آبی با استفاده از داده های تجربی استفاده شد. در این روش برای محاسبه خطای پیش بینی و خطای آموزشی از روش بهینه سازی چند هدفه استفاده شد. در مرحله بهینه سازی، پارامترهای ژنتیکی مدل GMDH مطابق با جدول ۴ در نظر گرفته شده اند.

در ابتدا برای ایجاد مدل از ۷۰ درصد داده ها، سپس از مابقی آنها برای تست مدل های ارائه شده استفاده شد. ساختارهای مناسب

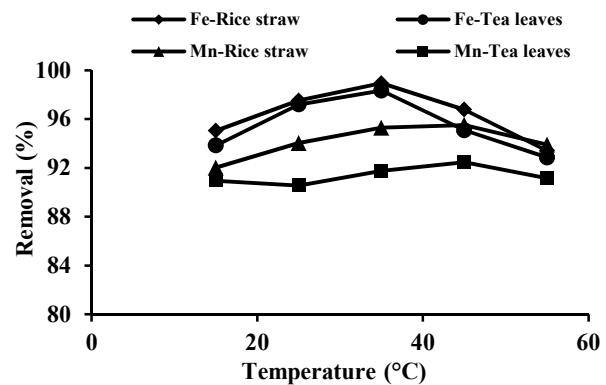


Fig. 7. Effect of temperature on adsorption percent of Fe and Mn by rice straw and tea leaves

شکل ۷- بررسی اثر دما روی درصد جذب آهن و منگنز به وسیله برگ چای و کاه برنج

۹۲/۰۲ درصد بود و با افزایش دما میزان جذب افزایش یافته و در ۳۵ درجه سلسیوس کارایی جذب بیشینه شده و به ۹۵/۳ درصد رسید.

۳-۴- همدمایی جذب

همدمای جذب یکی از فاکتورهای مهم، در طراحی سیستم های جذب است که در این پژوهش، جذب تعادلی توسط پسماند برنج و برگ چای با استفاده از همدماهای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادوشکویچ بررسی شد. در شکل ۷ بررسی اثر دما روی درصد جذب آهن و منگنز به وسیله برگ چای و کاه برنج نشان داده شده است. مقدار متغیرهای مربوط به مدل های همدمایی گفته شده در جدول ۱ ارائه شده اند. محاسبه پارامتر R_L مدل لانگمیر نشان داد که فرایند جذب توسط جاذبها مطلوب است. همچنین بررسی مقدار پارامتر E مدل دابینین-رادوشکویچ نشان داد که مکانیسم جذب فیزیکی است. بررسی ضرایب رگرسیون نشان داد که در مجموع ایزوترم فروندلیچ تطابق خوبی با داده های تجربی نشان می دهد و می توان نتیجه گرفت که حذف آهن و منگنز توسط هر دو جاذب به صورت چند لایه رخ داده است.

۳-۵- سینتیک جذب

در جدول ۲ پارامترهای مدل های سینتیکی ارائه شده است. با توجه به این داده ها، بیشترین تطابق را مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برای حذف آهن و منگنز از محلول آبی توسط برگ چای و کاه برنج را



جدول ۱- پارامترهای مدل‌های هم‌دمایی جذب آهن و منگنز به وسیله کاه برنج و برگ چای

Table 1. Parameters of isothermal models of iron and manganese adsorption by rice straw and tea leaves

Isotherm models	Langmuir				Freundlich			Tamkin			Dubinin–Radushkevich		
	Parameter	R_L	K_L	q_{max}	R^2	K_f	n	R^2	$\ln(A_t)$	B	R^2	q_s	K_{ad}
Mn													
Rice straw	0.823 - 0.996	0.004	714.28	0.0637	30.62	1.06	0.8935	-70.40	0.021	0.9382	1.58e12	5.72	0.9093
Tea leaves	0.295 - 0.954	0.048	555.55	0.1525	25.87	1.03	0.9054	-60.64	0.022	0.9723	2.06e10	4.99	0.9381
Fe													
Rice straw	0.037 - 0.655	0.526	250.00	0.9629	64.36	1.37	0.9804	-110.28	0.025	0.8777	5.39e41	20.47	0.8977
Tea leaves	0.070 - 0.790	0.266	294.12	0.8322	50.04	1.29	0.9449	-96.65	0.024	0.8802	2.47e28	13.75	0.8950

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب آهن و منگنز به وسیله کاه برنج و برگ چای

Table 2. Parameters of kinetic models of iron and manganese adsorption by rice straw and tea leaves

Kinetic model	Pseudo first order			Pseudo second order			Elovich			Intraparticle diffusion			
	Parameter	q_e	K_1	R^2	K_2	q_e	R^2	α	β	R^2	C	K_{id}	R^2
Mn													
Rice straw	4.47	0.019	0.9658	0.03	18.90	0.9991	12.88	13.9	0.9200	14.75	0.50	0.9583	
Tea leaves	2.18	0.012	0.8825	0.10	18.94	0.9999	36.72	2.21	0.9582	17.40	0.20	0.9132	
Fe													
Rice straw	1.05	-0.073	0.9854	0.18	20.08	1	53.90	2.94	0.9464	19.01	0.14	0.8496	
Tea leaves	0.40	-0.005	0.8747	0.85	19.72	1	559.84	28.82	0.8011	19.57	0.02	0.8550	

جدول ۳- متغیرهای ترمودینامیکی جذب آهن و منگنز توسط کاه برنج و برگ چای

Table 3. Parameters of thermodynamics of iron and manganese adsorption by rice straw and tea leaves

Rice straw						
	ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C		
Fe	-3.610	-3.985	-4.359	-4.734	7.186	37.468
Mn	-3.092	-3.325	-3.559	-3.793	3.643	23.374
Tea leaves						
Fe	-3.357	-3.703	-4.049	-4.395	6.618	34.618
Mn	-3.006	-3.172	-3.339	-3.506	1.800	16.677

جدول ۴- پارامترهای ساختاری شبکه عصبی نوع GMDH

Table 4. Structural parameters of GMDH type neural network

Objective functions	Number of layers	Crossover	Mutation	Number of iteration	Initial population
2	3	0.98	0.09	350	120

جدول ۵- مدل توسعه یافته شبکه عصبی نوع GMDH با ۴ و ۵ لایه مخفی برای تعیین غلظت خروجی

Table 5. Extended model of GMDH type neural network with 4 and 5 hidden layers to determine the output concentration

Input variables	Process															
Tea leaves - iron	3	2	5	5	3	1	4	1	1	1	3	1	2	3	4	3
	3	5	5	3	4	4	3	4	3	1	4	1	5	5	5	3
Rice straw - iron	4	1	5	1	5	1	3	2	3	1	4	4	3	2	2	1
	3	1	5	3	5	1	5	2	4	1	4	4	3	2	5	4
Rice straw - manganese	2	2	4	2	5	3	4	4	2	1	1	1	2	1	2	1
	5	4	1	1	5	1	4	1	3	2	2	2	4	5	5	5
Tea leaves - manganese	2	1	1	1	2	2	1	1	4	1	1	1	5	4	1	1
	4	1	5	1	1	1	2	1	3	2	4	4	2	3	2	1
Tea leaves - manganese	2	2	1	1	1	1	1	2	3	3	4	2	5	3	4	4
	4	1	5	2	4	2	5	5	3	3	2	2	1	1	1	1
Tea leaves - manganese	2	3	5	4	3	3	1	5	4	1	5	3	3	3	2	1
	2	1	4	3	4	3	5	1	3	2	3	2	4	3	4	1

عدد ۲ معرف غلظت اولیه، عدد ۳ معرف دوز مصرفی جاذب، عدد ۴ معرف pH و عدد ۵ معرف زمان تماس است. در این روش متغیرها به صورت دوتایی با هم ترکیب و لایه‌های بعدی را

برای شبکه نوع عصبی GMDH با ۴ و ۵ لایه مخفی در جدول ۵ نشان داده شده است، از اعداد ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ برای نشان دادن پارامترهای مؤثر بر غلظت خروجی استفاده شد. عدد ۱ معرف دما،



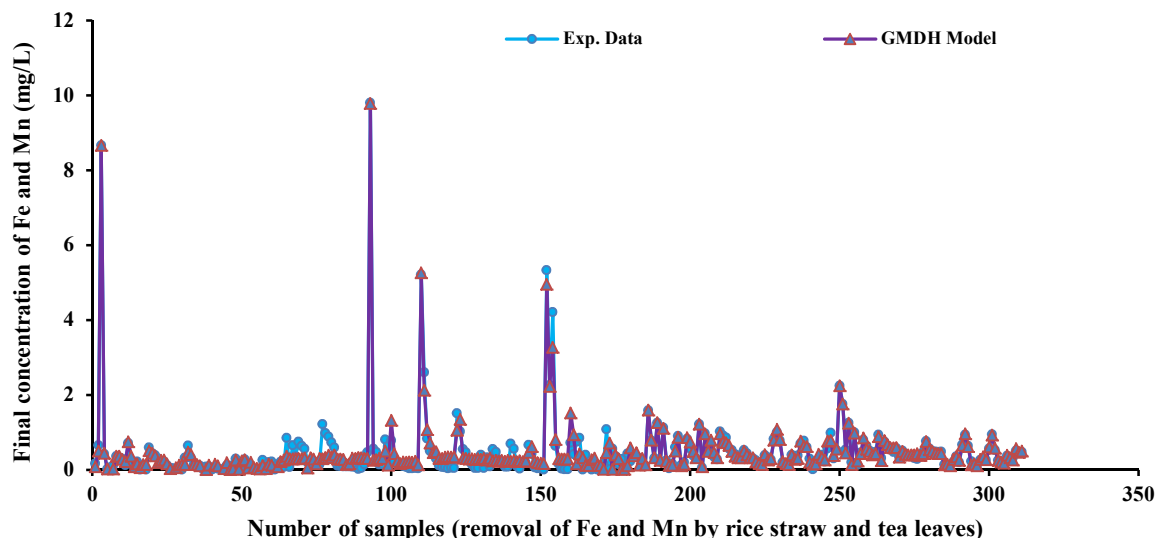


Fig. 8. Comparison of proposed models for modeling and prediction of the final concentration of Fe and Mn in water sources

شکل ۸- مقایسه مدل‌های ارائه شده برای مدل‌سازی و پیش‌بینی غلظت نهایی آهن و منگنز در منابع آب

جدول ۶- خطای حاصل از مدل‌سازی فرایند ناپیوسته در حذف

آهن و منگنز از منابع آبی توسط کاه برنج و برگ چای

Table 6. Error resulting from modeling of batch process of iron and manganese removal from water sources by rice straw and tea leaves

Model	Systems	R ²	RMSE	MSE
GMDH	Fe-Rice straw	0.9954	0.0733	0.0054
	Fe-Tea leaves	0.9352	0.2989	0.0983
	Mn-Rice straw	0.9474	0.0777	0.0060
	Mn-Tea leaves	0.9827	0.0478	0.0023

۳-۹- کاربرد صنعتی جاذب‌های زیستی شامل برگ چای و کاه برنج

برای درک این موضوع که آیا روش پیشنهادی برای منابع آب شرب قابل استفاده است یا نه، ۱۰ نمونه شاهد (جدول ۷) از تصفیه‌خانه آب گیلان جمع‌آوری شد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های آب جمع‌آوری شده قبل از تصفیه تعیین شدند. در روش پیشنهادی، دوز جاذب ۱/۰ گرم، حداکثر زمان تماس ۶۰ دقیقه و دما ۳۰ درجه سلسیوس بود. غلظت یون‌های آهن و منگنز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی (Agilent 240_280 Series AA) اندازه‌گیری و درصد حذف فلزات محاسبه شد. حداکثر کارایی جاذب کاه برنج برای حذف آهن ۸۵/۹۴ و

می‌سازند برای ارتباط بین متغیرها از سری ولترا استفاده می‌شود. مقایسه نتایج حاصل از مدل GMDH و داده‌های تجربی برای سیستم‌های دو تایی در شکل ۸ نشان داده شده است. برای محاسبه خطا از روابط میانگین مربعات خطا (معادله ۳)، مجذور میانگین مربعات خطا (معادله ۴) و ضریب تعیین (معادله ۵) استفاده شد.

$$MSE = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{i,exp} - Y_{i,model})^2}{n} \right] \quad (3)$$

$$RMSE = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{i,exp} - Y_{i,model})^2}{n} \right]^{0.5} \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{i,exp} - Y_{i,model})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{i,exp})^2} \right] \quad (5)$$

در نهایت مقدار خطای مدل‌های ارائه شده که برای بررسی حذف آهن و منگنز از منابع آبی توسط برگ چای و کاه برنج در فرایند ناپیوسته استفاده شدند، با استفاده از معادلات ۳ تا ۵ محاسبه شدند. مقدار خطای حاصل از مدل GMDH در جدول ۶ ارائه شده است. نتایج حاکی از آن است که مدل ارائه شده کارایی لازم را به‌منظور پیش‌بینی غلظت نهایی در فرایندهای ناپیوسته دارند.



مانند آهن و منگنز از منابع آب آشامیدنی استفاده کرد. با توجه به پیش آزمون‌های انجام شده، دما برابر با ۲۵ درجه سلسیوس، دوز جاذب برابر با ۰/۰۵ گرم، غلظت اولیه برابر با ۵ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر با ۷ در نظر گرفته شد. اگر مقدار جاذب مصرفی زیاد باشد، زمان اشباع بسیار طولانی خواهد بود. بررسی اثر pH در شکل ۳ نشان داد که با افزایش آن از محیط‌های اسیدی به سمت محدوده خنثی میزان جذب افزایش و سپس با ورود به محیط بازی میزان جذب کاهش می‌یابد که این در محیط اسیدی به دلیل رقابت بین H^+ با یون‌های فلزی و در محیط بازی به دلیل وجود یون‌های OH^- در محیط جذب و یا ایجاد رسوب فلزی مانند $Fe(OH)_3$ است.

نتایج نشان داد که حداکثر حذف آهن و منگنز در pH برابر ۷ برای هر دو جاذب است که می‌توان این مقدار را به‌عنوان pH بهینه در نظر گرفت. برای آزمایش‌های بعدی از این مقدار بهینه به‌عنوان pH اولیه محلول استفاده شد. بررسی اثر زمان تماس در شکل ۴ نشان داد که در مورد هر دو جاذب در آغاز فرایند جذب، به دلیل وجود جایگاه‌های فعال خالی نرخ جذب بسیار سریع بود. پس از گذشت زمان به دلیل پر شدن جایگاه‌های فعال جاذب، شیب تغییرات رفته رفته کمتر و نرخ و سرعت جذب کاهش یافت و با گذشت زمان بیشتر تغییرات مشهود دیگری در حذف آهن و منگنز انجام نشد و این به دلیل اشباع شدن جاذب است. نتایج نشان داد که زمان تعادل جذب سطحی برای هر دو جاذب کاه برنج و برگ برای آهن ۴۰ و برای منگنز ۵۰ دقیقه است. در شکل ۵ بررسی اثر دوز جاذب

منگنز ۸۴/۶۲ درصد بود. همچنین درصد حذف برگ چای برای آهن ۸۳/۳۳ و منگنز ۷۵ درصد به دست آمد. نتایج این آزمایش‌ها (ارائه شده در جدول ۷) نشان داد که جاذب‌های مورد استفاده در شرایط عملیاتی عملکرد قابل قبولی دارند.

۴- بحث و تفسیر

همان‌طور که در مقدمه بیان شد، پژوهش‌های علمی نشان داد که جاذب‌های زیستی در حذف عناصر نامطلوب از منابع آب آشامیدنی بسیار مؤثر هستند. دو محصول اصلی در شمال ایران چای و برنج است که پس از برداشت، ضایعات زیادی از خود به یون‌های آهن و منگنز از منابع آب آشامیدنی انجام شد. تجزیه و تحلیل‌های مختلفی مانند FTIR و SEM-EDS (EDAX) برای تعیین ویژگی‌های جاذب‌ها استفاده شد. نتایج تجزیه و تحلیل FTIR (شکل ۱) به تعامل قوی بین گروه‌های عاملی و مواد جاذب اشاره می‌کند. مورفولوژی سطح جاذب‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس آنالیز SEM، ساختار متخلخل و نامنظم جاذب‌های زیستی می‌تواند دسترسی آسان یون‌های آهن و منگنز را به آن امکان‌پذیر کند. همچنین در نمونه ارسالی به آزمایشگاه برای آنالیز EDS (EDAX)، تنها میزان آهن و منگنز نمونه در نتایج آمده است. لازم به ذکر است که نمونه خام جاذب حاوی سیلیس، کربن و اکسیژن است. در نمونه نهایی بیشترین میزان یون مربوط به آهن و منگنز بوده و سایر عناصر نادیده گرفته شدند. نتایج تجزیه و تحلیل جاذب‌ها نشان داد که می‌توان از آنها برای کاهش عناصر نامطلوب

جدول ۷- مشخصات فیزیکی، شیمیایی، غلظت اولیه و درصد حذف آهن و منگنز نمونه‌های آب تصفیه‌خانه گیلان

Table 7. Physical and chemical characteristics, initial concentration and iron and manganese removal percentage of water samples of Guilan water treatment plant

Adsorbent	Inputs				Outputs			
	Effective parameters				Initial concentration		Removal (%)	
	Temperature (°C)	pH	Turbidity (NTU)	Color (pt-co)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Fe (%)	Mn (%)
TL	10.50	8.08	10.90	50	0.05	0.090	80	66.67
	11	7.54	0.66	4	0.07	0.040	71.42	75
	12.60	8.12	8.30	7	0.03	0.064	80	68.75
	14.20	7.39	0.55	3	0.080	0.012	75	33.33
	18.20	7.46	0.65	3	0.060	0.013	83.33	69.23
RS	10.50	8.08	10.9	50	0.05	0.090	40	33.33
	11	7.54	0.66	4	0.07	0.040	42.86	50
	12.60	8.12	8.30	7	0.03	0.064	85.94	73.33
	14.20	7.39	0.55	3	0.080	0.012	62.5	66.67
	18.20	7.46	0.65	3	0.060	0.013	75	84.62



روش‌ها داده‌های آزمایشگاهی دسته‌بندی و به‌صورت مدل‌های ریاضی ارائه می‌شوند. از مدل‌های ریاضی برای بهینه‌سازی فرایند و بررسی هم‌زمان متغیرهای مستقل بر روی متغیر وابسته استفاده می‌شود.

۵- نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که کاه برنج و برگ چای که از پسماندهای فراوان و در دسترس در شمال کشور هستند، می‌توانند جاذب‌های مؤثری در حذف آهن و منگنز از آب باشند. در این بررسی کارایی فرایند با دوز جاذب و زمان تماس رابطه مستقیم و با غلظت رابطه معکوس داشت و بیشترین درصد جذب در شرایط بهینه (زمان تماس ۴۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم، pH برابر ۷ و محدوده دمایی ۲۵ تا ۳۵ درجه سلسیوس) حذف آهن برای کاه برنج ۹۹/۷۲ درصد و برگ چای ۹۸/۲۶ درصد و برای حذف منگنز توسط جاذب چای ۹۲/۸۶ درصد و برای جاذب برنج ۸۹/۴۸ درصد به‌دست آمد.

همچنین نتایج نشان داد که جذب توسط هر دو جاذب از مدل هم‌دمای جذب فروندلیچ تبعیت می‌کند و سینتیک جذب با مدل شبه‌مرتبه دوم بیشترین تطابق را دارد و طبق بررسی‌های ترمودینامیکی، فرایند حذف آهن و منگنز توسط این جاذب‌ها گرم‌گیر است. همچنین نتایج نشان داد که مدل شبکه عصبی نوع GMDH می‌تواند با دقت قابل‌قبولی میزان مصرف منعقدکننده را پیش‌بینی کنند. الگوریتم ژنتیک به‌دلیل سادگی و دقت بسیار زیاد و با کمترین میزان خطا یک روش بسیار مناسب برای محاسبه پارامترهای مدل‌های ارائه شده است.

نتایج حاصل از مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند نشان داد که بیشترین تأثیر بر روی غلظت نهایی، مربوط به غلظت اولیه و pH است. بهترین عملکرد فرایند در pH بین ۶ تا ۷ است. در محدوده دمایی ۲۵ تا ۴۰ درجه سلسیوس حداقل غلظت نهایی را خواهیم داشت و غلظت نهایی آهن و منگنز در آب در دماهای کمتر از ۲۵ و بیشتر از ۴۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه نمونه‌ها، غلظت نهایی افزایش می‌یابد.

در غلظت‌های اولیه کم، با افزایش میزان مصرف جاذب، غلظت نهایی کاهش می‌یابد ولی در غلظت‌های زیاد اثر افزایشی دوز جاذب تأثیری در کاهش غلظت نهایی نخواهد داشت. بررسی زمان

نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف افزایش می‌یابد. در ابتدا نرخ افزایش درصد حذف بالاست ولی در ادامه با افزایش بیشتر دوز جاذب، درصد حذف تغییر چندانی ندارد که این به‌دلیل این است که یون‌های موجود در نمونه با مقدار معینی از جاذب حذف و افزایش بیشتر جاذب تأثیری در افزایش بازده جذب ندارد. با توجه به نتایج مقدار جاذب بهینه برای برگ چای و کاه برنج ۰/۰۵ گرم در نظر گرفته شد.

نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه در شکل ۶ نشان داد که درصد حذف در غلظت‌های اولیه پایین‌تر، بیشتر و در غلظت‌های اولیه بالاتر، کمتر است. بنابراین، فرایند جذب بسیار وابسته به غلظت اولیه آلاینده است. زیرا یک مقدار خاص از جاذب فقط می‌تواند مقدار مشخصی از ماده موردنظر را جذب کنند. به‌طور معمول، با افزایش غلظت اولیه، درصد حذف کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند تأخیر در ایجاد تعادل بین جاذب و آلاینده باشد. با بررسی نتایج ارائه شده در شکل ۶ مقدار غلظت اولیه برای آهن و منگنز ۵ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد. بررسی نتایج مطابق با شکل ۷ برای کاه برنج و برگ چای برای حذف آهن و منگنز نشان داد که در محدوده دمایی ۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس بیشترین میزان جذب را داشت. در این محدوده دمایی فرایند جذب گرم‌گیر و ضخامت لایه مرزی کاهش یافته و این منجر به کاهش مقاومت در انتقال جرم شد و در دماهای کم و یا خیلی زیاد میزان جذب کاهش یافت و این به‌دلیل افزایش سایت‌های غیرفعال بر روی جاذب‌ها بود. نتایج نشان داد که دمای ۳۵ درجه سلسیوس برای انجام فرایند مناسب است.

بررسی نتایج مدل‌های هم‌دمایی و سینتیک جذب (جدول ۱ و ۲) نشان داد که جذب به‌صورت چند لایه رخ داده است. همچنین نتایج ترمودینامیک جذب سطحی (جدول ۳) نشان داد که فرایند جذب به‌صورت فیزیکی، خودبه‌خودی و گرم‌گیر انجام می‌شود. بررسی نتایج تجربی فقط در نقاط آزمایشگاهی انجام شده امکان‌پذیر است. برای تحلیل بیشتر و درک بهتر فرایندها می‌توان از روش‌های مبتنی بر هوش مصنوعی استفاده کرد. با استفاده از این روش‌ها، می‌توان اثر متغیرهای مستقل (دما، pH، غلظت اولیه یون فلز، میزان جاذب مصرفی و زمان تماس) بر روی متغیر وابسته (غلظت نهایی یون‌های آهن و منگنز در نمونه آب) را در محدوده متغیرها از حداقل مقدار تا حداکثر آن بررسی کرد. با استفاده از این



۶- قدردانی

نویسندگان این پژوهش، از مدیر گروه و مسئولان محترم آزمایشگاه گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه گیلان و مسئولان محترم اداره آب و فاضلاب استان گیلان برای تلاش‌های بی‌دریغشان در به ثمر رسیدن این پژوهش، قدردانی خود را ابراز می‌کنند.

تماس نشان داد که در شرایط مختلف آزمایشگاهی بعد از حداکثر ۶۰ دقیقه، دیگر غلظت نهایی تغییر نمی‌کند. در مجموع مدل GMDH کارایی بهتری برای پیش‌بینی غلظت نهایی آهن و منگنز در منابع آبی دارد. در کل می‌توان نتیجه گرفت که کاه برنج و برگ چای می‌توانند به عنوان جاذب‌های طبیعی ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست در حذف آهن و منگنز از آب استفاده شوند.

References

- Adekola, F., Hodonou, D. & Adegoke, H. 2016. Thermodynamic and kinetic studies of biosorption of iron and manganese from aqueous medium using rice husk ash. *Applied Water Science*, 6(4), 319-330.
- Akhlaghian, F. & Moradi, M. 2020. Adsorption of chromium (VI) from polluted water using core/shell nano magnetic particles of Fe_3O_4/CoO . *Journal of Water and Wastewater*, 31(3), 77-87. (In Persian)
- Chakrabarty, S., Tonu, N. & Saha, N. K. 2018. Removal of iron (II) ion from aqueous solution using waste tea leaves. *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*, 6(12), 62-67.
- Cheraghi, M., Sobhan, A. S., Zandipak, R., Lorestani, B. & Merrikhpour, H. 2015. Removal of Pb (II) from aqueous solutions using waste tea leaves. *Iranian Journal of Toxicology*, 9(28), 1247-1253.
- Daghandan, A. & Akbarizadeh, M. 2015. Design of ANFIS structures and GMDH type-neural network for prediction of optimum coagulant dosage in water treatment process case study: great water treatment plant in Guilan province. *Journal of Water and Wastewater*, 25(5), 32-41. (In Persian)
- Daghandan, A., Alitaloshi, F. & Yaghoobi, M. 2016. Comparison of multi objective GMDH-type neural network and bayesian belief network in the prediction of treated water turbidity. case study: great water treatment plant in Guilan province. *Journal of Water and Wastewater*, 27(2), 71-83. (In Persian)
- Galangashi, M. A., Kojidi, S. F. M., Pendashteh, A., Souraki, B. A. & Mirroshandel, A. A. 2021. Removing iron, manganese and ammonium ions from water using greensand in fluidized bed process. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101714.
- Goher, M. E., Hassan, A. M., Abdel-Moniem, I. A., Fahmy, A. H., Abdo, M. H. & El-Sayed, S. M. 2015. Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 41(2), 155-164.
- Jain, S. N., Tamboli, S. R., Sutar, D. S., Jadhav, S. R., Marathe, J. V., Shaikh, A. A., et al. 2020. Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: kinetic, equilibrium, breakthrough and reusability studies. *Journal of Cleaner Production*, 252, 119778.
- Lin, D., Wu, F., Hu, Y., Zhang, T., Liu, C., Hu, Q., et al. 2020. Adsorption of dye by waste black tea powder: parameters, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Chemistry*, 5431046.
- Maliki, S., Rosnelly, C., Adisalamun, A., Husin, H. & Bilqis, N. 2019. Removal of Fe (II) in groundwater using rice husk-sourced biosorbent in continuous column adsorption. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 1402(5), 055007.
- Malkoc, E. & Nuhoglu, Y. 2006. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 328-336.



- Mamun, K. R., Saha, N. K. & Chakrabarty, S. 2019. A comparative study of the adsorption capacity of tea leaves and orange peel for the removal of Fe (III) Ion from wastewater. *Journal of Chemical Health Risks*, 9(2), 107-115.
- Mirzakhani, A., Gholami, M., Amini, A. & Borghee, M. 2018. Comparison of performance of iron adsorption from drinking water using natural glauconite adsorbent (case study: glauconite sandstones of Sarakhs and Maraveh Tapeh). *Environmental Sciences*, 16(4), 249-270. (In Persian)
- Mohamed, K. N. & Yee, L. L. 2019. Removal of Fe Ion from polluted water by reusing spent coffee grounds. *Pertanika Journal of Science and Technology*, 27(3), 1077-1090.
- Mondal, M. K. 2010. Removal of Pb (II) from aqueous solution by adsorption using activated tea waste. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(1), 144-151.
- Nassar, M. M., Awida, K. T., Ebrahiem, E. E., Magdy, Y. H. & Mehaedi, M. H. 2003. Fixed-bed adsorption for the removal of iron and manganese onto palm fruit bunch and maize cob. *Adsorption Science and Technology*, 21, 161-175.
- Nayerloo, N., Kashi, G. & Khani, A. H. 2019. Efficacy study of Manganese removal from municipal drinking water using powdered eggshell. *Journal of Health in the Field*, 7(2), 21-31.
- Rafiee, M., Mousavi, S., Faraji, M., Shahbazi, D. & Nayeri, D. 2021. Modeling and optimization of cationic dye removal. *Journal of Water and Wastewater*, 31(7), 190-201. (In Persian)
- Shukla, S. 2020. Rice husk derived adsorbents for water purification. *Green Materials for Wastewater Treatment*, 131-148. Springer, Cham.
- Tan, G., Wu, Y., Liu, Y. & Xiao, D. 2018. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar a low-cost and highly effective sorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 84, 85-92.
- Xu, F., Zhu, T. T., Rao, Q. Q., Shui, S. W., Li, W. W., He, H. B., et al. 2017. Fabrication of mesoporous lignin-based biosorbent from rice straw and its application for heavy-metal-ion removal. *Journal of Environmental Sciences*, 53, 132-140.
- Zaini, H., Abubakar, S., Rihayat, T. & Suryani, S. 2018. Adsorption and kinetics study of manganese (II) in waste water using vertical column method by sugar cane bagasse. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 334(1), 012025.
- Zarei, F., Marjani, A. & Joshaghani, A. H. 2020. Synthesis and characterization of novel adsorbent based on mesoporous fibrous silica (KCC⁻¹) for removal of heavy metal from aqueous solution via adsorption approach. *Journal of Water and Wastewater*, 31(5), 58-72. (In Persian)
- Zarei, M., Fazli, S., Najjari, N., Pezhhanfar, S. & Someh, A. A. 2019. Efficiency of artificial neural networks for modeling of malachite green adsorption by tea waste and adsorption isotherm study. *Journal of Water and Wastewater*, 30(6), 51-62. (In Persian)
- Zhang, Y., Zhao, J., Jiang, Z., Shan, D. & Lu, Y. 2014. Biosorption of Fe (II) and Mn (II) ions from aqueous solution by rice husk ash. *Biomed Research International*, 973095.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

