

# حذف منگنز از محیط آبی توسط زئولیت کلینوپتیلولایت در حضور یون‌های آهن، کروم و آلومینیوم

شایان شامحمدی<sup>۱</sup> عادل اصفهانی<sup>۲</sup>

(دریافت ۸۹/۳/۲۰ پذیرش ۹۰/۷/۲۷)

## چکیده

هدف اصلی این تحقیق مقایسه مقدار جذب منگنز توسط زئولیت کلینوپتیلولایت در دو حالت محلول تک‌عنصری و محلول ترکیبی بود. برای این کار از زئولیت معادن سمنان با قطر ذرات ۳۵۰ میکرومتر استفاده گردید. نتایج نشان داد که pH بهینه در هر دو حالت تک‌عنصری و حالت ترکیبی برابر ۵ است. نتایج برازش مدل‌های لاگرگرن، هو و همکاران و اورامی بر داده‌های سینتیک نشان داد که در هر دو حالت تک‌عنصری و حالت ترکیبی، مدل اورامی به ترتیب با ضریب همبستگی ۹۹/۸ و ۹۹/۹ درصد داده‌ها را بهتر توصیف می‌نماید. سرعت متوسط جذب منگنز برای محلول تک‌عنصری و ترکیبی به ترتیب ۰/۰۲۴۲ و ۰/۰۱۴۶ میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه به دست آمد. همچنین مقایسه فاکتور خطا نشان داد که مدل اورامی برای هر دو حالت تک‌عنصری و حالت ترکیبی دارای کمترین خطا به ترتیب ۰/۰۲۴۸ و ۰/۰۱۶۶ بود. مقایسه مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ، سیپس و رادلیچ - پترسون نشان داد که مدل سیپس با ضریب تعیین ۹۹/۸ و ۹۹/۳ درصد و فاکتور خطای ۰/۰۰۵۵ و ۰/۰۰۵۱ به ترتیب داده‌های سیستم تک‌عنصری و ترکیبی را بهتر از سایر مدل‌ها توصیف می‌نماید. ظرفیت جذب منگنز در دو حالت تک‌عنصری و حالت ترکیبی به ترتیب ۳/۶۷ و ۲/۶۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. برای اندازه‌گیری سطح ویژه از روش جذب متیلن بلو استفاده شد و نتایج نشان داد که سطح ویژه زئولیت ۱۲/۳۱ مترمربع به ازای هر گرم است.

**واژه‌های کلیدی:** جذب سطحی، زئولیت کلینوپتیلولایت، منگنز، آهن، کروم

## Removal of Manganese from Aqueous Solution by Natural Zeolite in the Presence of Iron, Chrome and Aluminum Ions

Shayan Shamohammadi<sup>1</sup>

Adel Isfahani<sup>2</sup>

(Received June 25, 2010 Accepted Oct. 19, 2011)

### Abstract

The main purpose of this study is removal efficiency of Clinoptilolite (zeolite) in absorption of manganese in the two modes of single and compound element in solution. The zeolite used in this study was provided from Semnan mines with particle size of 350  $\mu\text{m}$ . The results showed that the optimum pH of both single and compound modes was 5. The kinetics data were analyzed by Lagergrn, Ho et al and Avrami models in the both modes (single and compound). It was found that the data can be expressed satisfactorily by Avrami model. The determination coefficient for Avrami model in both single and compound modes were 0.998 and 0.999 respectively. Also the average absorption rate for manganese in two modes were 0.242 mg/g. min and 0.0146 mg/g. min respectively. Langmuir, Frondlich, Sip's and Radlich-Patterson models were also used in this study. The results showed that Sip's model with determination coefficient of 0.998 and 0.993 and error of 0.0248 and 0.0166 for both single and compound modes respectively, was more reliable for expressing the data than others. The Manganese absorption capacity for single and compound modes were 3.67 mg/g and 2.63 mg/g respectively. The surface area of Zeolite was measured using the methylene blue absorption method and was found 12.31m<sup>2</sup>/g.

**Keywords:** Adsorption, Zeolite (Clinoptilolite), Manganese, Fe(II),Cr(VI).

1. Assoc. Prof. of Water Eng., College of Agriculture, Shahrekord University, Shahrekord (Corresponding Author) (+98 381) 2226975 shayan1962@gmail.com

2. M.Sc. Student of Water Eng., College of Agriculture, Zabol University, Zabol

۱- دانشیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد (نویسنده مسئول) shayan1962@gmail.com (۰۳۸۱) ۲۲۲۶۹۷۵

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زابل

محدودیت منابع آبی از یک سو و افزایش آلاینده‌های سمی در آبهای سطحی و زیرزمینی از سوی دیگر، یافتن راه‌های مختلف و قابل قبول محیط‌زیستی را برای حذف این‌گونه آلاینده‌ها ضروری می‌سازد [۱]. زئولیت‌ها، کانی‌های معدنی متخلخل با مواد اولیه شامل سیلیس ( $Si^{4+}$ ) و آلومینیوم ( $Al^{3+}$ ) بوده و بر روی سطح خارجی خود دارای بار منفی هستند و با کاتیون‌های موجود در زمین ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) خنثی می‌گردند [۲ و ۳]. کانی‌های زئولیت طبیعی در گروه کانی‌های ثانویه قرار می‌گیرند. با توجه به فراوانی این کانی در ایران، قیمت بسیار پایین و بازدهی مناسب در حذف عناصر سنگین، استفاده از این جاذب برای تصفیه آب مفید به نظر می‌رسد [۴]. یکی از آلاینده‌های منابع آب سطحی و زیرزمینی، عنصر منگنز است. فلز منگنز معمولاً در آبهای سطحی و زیرزمینی به صورت یون دو ظرفیتی یافت شده و می‌تواند عاملی برای آلودگی این منابع باشد. یون منگنز در حال حاضر در پساب بسیاری از کارخانه‌های صنعتی از قبیل کارخانه‌های تولید کننده باتری خشک، شیشه و سرامیک، رنگ‌سازی، کبریت‌سازی و مواد اولیه نقاشی به صورت پیرولوسیت ( $MnO_2$ ) اصلاح شده، کارخانه‌های تولید ورقه‌های گالوانیزه و به عنوان کاتالیزور در صنایع پتروشیمی یافت می‌گردد [۵-۷]. حرکت آب از میان سنگهای حاوی این فلز نیز می‌تواند باعث انتقال آن به آبهای زیرزمینی گردد [۸]. براساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی<sup>۱</sup> حد استاندارد منگنز موجود در آب آشامیدنی ۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین شده است [۹]. در کشور برزیل بیشترین مقدار استاندارد منگنز موجود در آبهای آشامیدنی ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شده و این در حالی است که بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده<sup>۲</sup> مقدار مجاز منگنز در آب شرب ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین شده است [۱۰]. در ایران حداکثر مقدار مجاز منگنز در آب شرب ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین شده است [۱۱].

در بررسی‌های به عمل آمده بر روی کیفیت زهابهای خروجی از زهکش‌های منطقه سیستم مشخص شد میزان منگنز، آهن، سرب، کروم بیشتر از حد مجاز است. نتایج نشان داد میزان منگنز در آب شرب شهری نیز بیش از ۱/۵۵ میلی‌گرم در لیتر است که از حد استاندارد بیشتر است. همچنین نتایج مطالعات شامحمدی حیدری نشان داده است که غلظت منگنز و آهن در پساب خروجی از کارخانه کاغذسازی پارس در استان خوزستان، به ترتیب ۷۷

و ۴۱۸۰ میکروگرم در لیتر است [۱۲].

سلیمانی و همکاران از زئولیت کلینوپتیلولایت<sup>۳</sup> معادن استان سمنان برای حذف نیترات و آمونیوم استفاده نموده‌اند [۴]. نتایج نشان داد که زئولیت سمنان قابلیت مناسبی برای جذب عناصر از خود نشان می‌دهد. مطالعات حذف فلز منگنز از محیط آبی توسط زئولیت کلینوپتیلولایت معادن صربستان، زئولیت اصلاح شده معادن کشور شیلی، زئولیت معادن کشور ترکیه، و زئولیت کلینوپتیلولایت و زئولیت اصلاح شده توسط آهن انجام شده است [۲، ۴، ۱۰، ۱۳ و ۱۴].

هدف از این تحقیق تعیین ظرفیت جاذب زئولیت ایرانی (معادن سمنان) در حذف منگنز از محیط آبی در دو حالت تک‌عنصری و سیستم ترکیبی بود.

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- تهیه محلول

محلول ذخیره (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با استفاده از تیترازول‌های منگنز، آهن، کروم و آلومینیوم ساخت کارخانه مرک<sup>۴</sup> آلمان تهیه شد. در این تحقیق دو نوع محلول ساخته شد. محلول اول تنها حاوی عنصر منگنز با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر و محلول دوم حاوی عناصر منگنز و آهن با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر و کروم و آلومینیوم با غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر بود. در کلیه آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. ظروف توسط اسید نیتریک ۳ مولار و سپس آب مقطر شسته شد. کلیه محلولها از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰ گذرانده شدند. pH توسط دستگاه pH متر ساخت شرکت واگتک<sup>۵</sup> و اندازه‌گیری جذب یون توسط دستگاه اسپکتروکوانت<sup>۶</sup> ساخت کارخانه مرک آلمان انجام گرفت. دمای اتاق در کلیه آزمایش‌ها در حدود  $25 \pm 1$  درجه سلسیوس تنظیم گردید [۲ و ۱۰].

### ۲-۲- تهیه جاذبها

در این تحقیق جاذب (زئولیت معادن سمنان) از طریق شرکت سامان پژوهان آریا گستر تهیه گردید. زئولیت خرد گردید و ذرات آن به قطر میانگین ۳۵۰ میکرومتر انتخاب شد. جاذب ابتدا با آب مقطر فراوان شسته و در گرمخانه در حرارت ۴۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا خشک گردد [۱۵].

<sup>3</sup> Clinoptilolite

<sup>4</sup> Merk

<sup>5</sup> WOGTECH

<sup>6</sup> Spectroquant

<sup>1</sup> World Health Organization (WHO)

<sup>2</sup> US. Environmental Protection Agency (USEPA)

### ۳-۲- اندازه‌گیری سطح ویژه

برای اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب، از روش جذب متیلن بلو<sup>۱</sup> استفاده شد. در این روش ابتدا غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از متیلن بلو به‌منظور تهیه نمودار کالیبراسیون تهیه شد و غلظت آنها توسط دستگاه جنوی<sup>۲</sup> با طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و ثبت گردید. سپس ۱ گرم از جاذب داخل محلول ۱۷/۶ میلی‌گرم در لیتر متیلن بلو ریخته و بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت. بعد از مدت ۶۰ دقیقه محلول باقیمانده داخل ظروف مخصوص ریخته شد و به مدت ۵ دقیقه داخل دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۶۰۰ دور در دقیقه به‌منظور انجام عمل ته‌نشینی، قرار داده شد. سپس محلولها از دستگاه خارج شده و غلظت نهایی آنها اندازه‌گیری شد و توسط رابطه ۱ سطح ویژه جاذب محاسبه گردید [۱۶]

$$S_{MB} = \frac{N_g \times a_{MB} \times N \times 10^{-20}}{M} \quad (1)$$

که در این رابطه

$S_{MB}$ ، سطح ویژه برحسب مترمربع بر گرم،  $N_g$ ، تعداد مولکول‌های متیلن بلو که در لایه سطحی جاذب قرار دارد،  $a_{MB}$ ، سطح اشغال شده توسط مولکول‌های متیلن بلو برابر با  $197/2 \text{ \AA}$ ،  $N$ ، عدد آوگادرو که برابر است با  $6/02 \times 10^{23}$  بر مول و  $M$ ، وزن مولکولی متیلن بلو است که برابر با  $373/9$  گرم بر مول است.

### ۴-۲- تعیین pH بهینه

۶ ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری برداشته شد و مقدار ۱ گرم از جاذب توزین و داخل هر یک از ارلن‌ها ریخته شد. سپس محلول فلزی با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر به هر یک از ارلن‌ها اضافه گردید. pH‌های مختلف محلول بین ۳ تا ۸ تنظیم شد. محلولها به مدت ۶ ساعت در دمای کنترل شده بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه گذاشته شدند [۱۱].

### ۵-۲- مدل‌های تعادلی و غیر تعادلی

برای آزمایش‌های جذب سینتیک در حالت تک‌عنصری، مقدار ۱ گرم در لیتر جاذب و ۲ میلی‌گرم در لیتر غلظت اولیه محلول انتخاب و بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه برای مدت زمان‌های ۱۵ تا ۲۴۰ دقیقه گذاشته شد. این کار برای سیستم ترکیبی نیز تکرار گردید. از مدل‌های جذب سینتیک هو و همکاران<sup>۳</sup>،

لاگرگرن<sup>۴</sup> و اورامی<sup>۵</sup> برای توصیف داده‌ها استفاده شد (جدول ۱). همچنین برای انجام آزمایش‌های جذب ایزوترم مقادیر جاذب از ۱ تا ۱۰ گرم در لیتر (۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۱۰ گرم) انتخاب و در ارلن‌های حاوی محلول منگنز با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر ریخته شد. این کار برای حالت ترکیبی نیز تکرار گردید. برای توصیف داده‌های ایزوترم جذب از مدل‌های فروندلیچ<sup>۶</sup>، لانگمیر<sup>۷</sup> و رادلیچ-پترسون<sup>۸</sup> استفاده شد (جدولهای ۲ و ۳). برای برازش مدل‌ها از نرم‌افزار Datafit ویرایش ۹ استفاده شد.

جدول ۱- معرفی مدل‌های جذب سینتیک

مدل سینتیک	معادلات غیر خطی	مرجع
اورامی	$q_t = q_e [1 - \exp(-(K_{av}t)^{n_{av}})]$	[۱۶]
لاگرگرن	$q_e = q_e [1 - \exp(-K_1 t)]$	[۱۷]
هو و همکاران	$q_e = \frac{K_s q_e^2 t}{1 + q_e K_s t}$	[۱۸]

در این تحقیق برای ارزیابی مدل‌ها، علاوه بر ضریب همبستگی، از تابع خطا ( $F_{error}$ ) نیز استفاده شد. در این تابع، اختلاف بین مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایش با مقادیر به‌دست آمده از مدل به‌عنوان معیار، مورد ارزیابی قرار گرفت [۲۰].

$$F_{error} = \sqrt{\sum_{i=1}^p \frac{(q_{i\text{model}} - q_{i\text{experimental}})^2}{q_{i\text{experimental}}}} \cdot \left(\frac{1}{p-1}\right) \quad (2)$$

که در این رابطه

$q_{i\text{model}}$  مقدار به‌دست آمده از برازش مدل،  $q_{i\text{experimental}}$  مقدار به‌دست آمده از آزمایش و  $p$  تعداد آزمایش‌ها است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- خصوصیات ژئولیت سمنان

سطح ویژه ژئولیت کلینوپتیلولایت برابر با ۱۲/۳۱ مترمربع بر هر گرم به‌دست آمد. ظرفیت تبادل کاتیونی، ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) و ظرفیت تبادل کاتیون خارجی (ECEC) جاذب به‌ترتیب برابر ۹ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم جاذب و ۱۹۸ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم به‌دست آمد. وزن مخصوص کانی ۲/۲۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب و pH عصاره اشباع ۷/۸ به‌دست آمد. همچنین

<sup>4</sup> Largegren

<sup>5</sup> Avrami

<sup>6</sup> Freundlich

<sup>7</sup> Langmuir

<sup>8</sup> Radlich-Peterson

<sup>1</sup> Methylene blue

<sup>2</sup> Jenway

<sup>3</sup> Ho et al.

جدول ۲- معرفی مدل‌های ایزوترم جذب

مدل همدم (ایزوترم)	معادله غیر خطی	مرجع
فروندلیج	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	[۱۹]
لانگمیر	$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	[۱۹]
سپیس	$q_e = q_{\max} \frac{(K_s C_e)^\gamma}{1 + (K_s C_e)^\gamma}$	[۱۹]
رادلیج - پترسون	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta}$	[۱۹]

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های جذب

ضرایب	تعریف
$q_e$	میزان جذب عنصر در زمان تعادل بر حسب میلی گرم در گرم
$q_{\max}$	حداکثر جذب عنصر توسط جاذب بر حسب میلی گرم در لیتر
$K_F$	ضریب مدل فروندلیج در شاخص ظرفیت جذب عناصر
$K_L$	ثابت تعادل جذب مدل لانگمیر
$K_s$	ضریب مدل سپیس
$\gamma$	پارامتر سپیس
$K_{RP}$	پارامتر معادله رادلیج - پترسون
$\alpha_{RP}$	پارامتر معادله رادلیج - پترسون
$n$	قدرت و درجه جذب ماده جذب شونده
$\beta$	پارامتر معادله رادلیج - پترسون
$q_e$	مقدار ماده جذب شده بر روی سطح جاذب (mg/g)
$K_f$	ثابت سرعت جذب در مدل لاگروگن ( $h^{-1}$ )
$K_s$	ثابت سرعت جذب در مدل هو و همکاران (mg/l)
$K_{av}$	ثابت سینتیک اورامی ( $h^{-1}$ )
$n_{av}$	فاکتور مرتبط با مکانیسم جذب

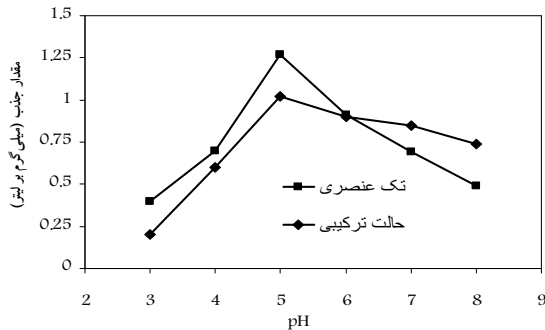
جدول ۴ نتایج تجزیه شیمیایی جاذب را نشان می‌دهد.

### ۲-۳- تعیین pH بهینه

شکل ۱ تأثیر pH بر راندمان جذب منگنز در دو حالت تک‌عنصری و ترکیبی را نشان می‌دهد. pH بهینه برای هر دو حالت برابر ۵ است. این نتایج با نتایج مطالعات موتزی<sup>۱</sup> و کاس‌کان<sup>۲</sup> مطابقت دارد [۱۴ و ۲۱].

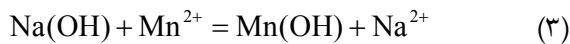
همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در pHهای مختلف همواره مقدار جذب منگنز در حالت تک‌عنصری بیشتر از حالت ترکیبی است که دلیل آن را می‌توان ناشی از وجود کاتیون‌های آهن، کروم و آلومینیوم به‌عنوان رقیب فلز منگنز در عمل جذب دانست.

در هر دو حالت تک‌عنصری و ترکیبی، با افزایش pH از ۳ تا ۴ مقدار جذب افزایش می‌یابد ولی با افزایش pH از ۴ تا ۵، این افزایش با شدت بیشتری همراه است.



شکل ۱- تأثیر pH بر مقدار جذب منگنز توسط زئولیت در سیستم تک‌عنصری و ترکیبی (غلظت اولیه منگنز ۲ میلی‌گرم در لیتر در هر دو حالت تک‌عنصری و ترکیبی)

افزایش نسبتاً سریع در راندمان جذب را می‌توان ناشی از دو عامل دانست: ۱- در pHهای کم، مقادیر یون  $H^+$  موجود در محلول که برای جذب سطحی با یون مثبت مس رقابت می‌کنند به‌اندازه کافی وجود دارد ۲- برای هر یون فلزی قابل هیدرولیز، یک دامنه pH بحرانی، جایی که راندمان جذب فلز از مقدار خیلی کم به یک مقدار بیشینه می‌رسد، وجود دارد. به این مقدار، آستانه جذب سطحی گفته می‌شود [۲۲]. در pHهای کم، افزایش یون هیدروژن باعث رقابت بیشتر  $H^+$  با کاتیون‌های محلول گردیده و  $H^+$  به جای یون‌های فلزی جذب زئولیت می‌گردد، در نتیجه مقدار جذب منگنز کاهش پیدا می‌کند [۲۳ و ۲۴]. در pHهای بالاتر به‌علت کاهش مقدار  $H^+$ ، مقدار جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و باعث افزایش مقدار جذب می‌گردد [۲۵ و ۲۶]. در این مطالعه به‌دلیل اینکه در pHهای بالاتر از ۵ از سود سوزآور برای افزایش pH استفاده گردید، لذا براساس واکنش ۱ منگنز با  $OH^-$  ترکیب شده و به‌شدت رسوب نمود که باعث کاهش میزان جذب منگنز توسط زئولیت شد. این نتایج با نتایج مطالعات اردوگان و همکاران<sup>۳</sup> مطابقت دارد [۲۷ و ۲۸].



### ۳-۳- مطالعات سینتیک

یکی از مطالعات مهم در فرایند جذب، بررسی تأثیر زمان تماس با مقدار جذب است که به‌نام مطالعات سینتیک معروف است

<sup>1</sup> Motsi

<sup>2</sup> Cos Kun

<sup>3</sup> Erdogan et al.

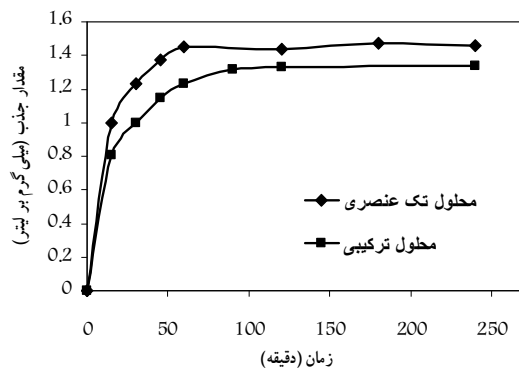
که نشان می‌دهد سرعت جذب در حالت تک‌عنصری ۱/۶۶ برابر سرعت جذب در حالت ترکیبی است. یکی از دلایل مهم اختلاف سرعت جذب را می‌توان ناشی از رقابت عناصر مزاحم در حالت ترکیبی دانست.

شکل ۳ برآزش مدل‌های اورامی، لاگرگرن و هو و همکاران (پسودو) را بر داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب سینتیک نشان می‌دهد. همچنین جدول ۵ نتایج حاصل از برآزش مدل‌های سینتیک را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر سه مدل فرایند جذب را به خوبی توصیف می‌کنند، ولی مدل اورامی در هر دو حالت تک‌عنصری و حالت ترکیبی به ترتیب با ضریب تعیین ۹۹/۸ و ۹۹/۹ درصد داده‌ها را بهتر توصیف می‌کند. همچنین مقایسه فاکتور خطا ( $F_{error}$ ) نشان می‌دهد که مدل اورامی برای هر دو حالت تک

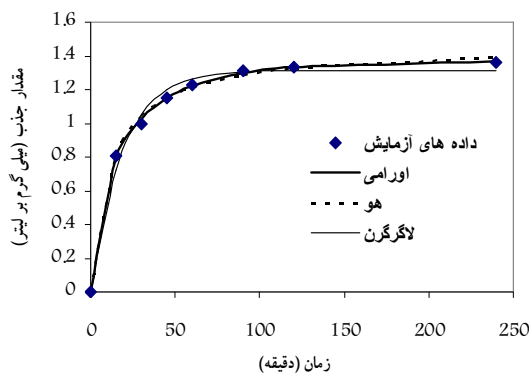
[۲۰ و ۲۹]. شکل ۲ تغییرات راندمان جذب منگنز با زمان توسط زئولیت در سیستم تک‌عنصری و ترکیبی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس از صفر تا ۲۰ دقیقه، در هر دو حالت تک‌عنصری و ترکیبی، سرعت جذب بسیار زیاد است. بعد از زمان ۲۰ دقیقه، سرعت جذب کاهش یافته تا به یک مقدار ثابت می‌رسد. سرعت ثابت برای حالت تک‌عنصری و ترکیبی به ترتیب در مدت ۶۰ و ۹۰ دقیقه که به آن زمان تعادل گفته می‌شود، اتفاق می‌افتد. بنابراین در زمان تعادل، مقدار حداکثر جذب برای محلول تک‌عنصری و محلول ترکیبی به ترتیب ۱/۴۵ و ۱/۳۱ میلی‌گرم بر گرم است. با تقسیم حداکثر جذب بر زمان تعادل، سرعت متوسط جذب برای هر دو حالت تک‌عنصری و ترکیبی به ترتیب ۰/۰۲۴۲ و ۰/۰۱۴۶ میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه خواهد بود

جدول ۴- تجزیه شیمیایی زئولیت سمنان

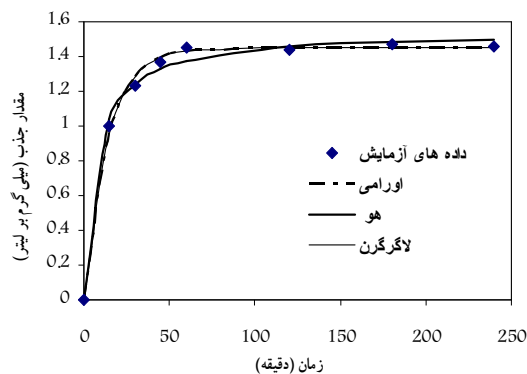
عنصر	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
(درصد)	۶۴/۴	۱۲/۸	۱/۳۱	۰/۳۱	۲/۳۷	۱/۱۵	۱/۱۳	۲/۶۴	۰/۲۱



شکل ۲- تأثیر زمان تماس بر جذب منگنز توسط زئولیت کلینوپتیلولایت (مقدار جاذب، ۱ گرم در لیتر، غلظت اولیه محلول ۲ میلی‌گرم در لیتر و pH=۵)



(ب)



(الف)

شکل ۳- برآزش مدل‌های سینتیک بر داده‌های جذب منگنز توسط زئولیت کلینوپتیلولایت (الف- سیستم تک‌عنصری ب- سیستم ترکیبی)

جدول ۵- پارامترهای معادلات سینتیک برای جذب منگنز توسط زئولیت کلینوپتیلولایت

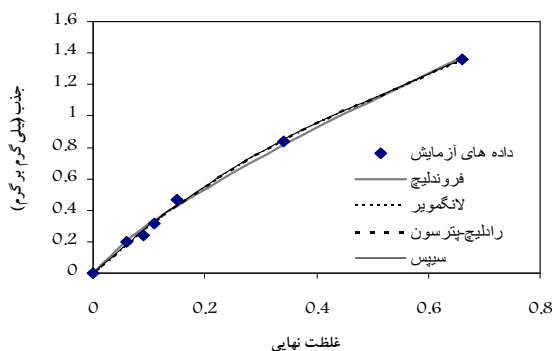
اورامی					لاگرگرن					هو و همکاران (پسودو)				محلول
$F_{Erorr}$	$R^2$	$n_{av}$	$K_{av}$	$q_e$	$F_{Erorr}$	$R^2$	$q_e$	$K_f$	$F_{Erorr}$	$R^2$	$K_s$	$q_e$	جذب	
۰/۰۲۴۸	۰/۹۹۸	۰/۷۹۷	۰/۱۳	۱/۴۶	۰/۳۷۷	۰/۹۹۶	۱/۴۵	۷/۲۲	۰/۰۲۸۸	۰/۹۹۳	۸/۷۵	۱/۵۴۶	I	
۰/۰۱۶۶	۰/۹۹۹	۰/۶۹۸	۰/۱۳	۱/۳۵	۰/۰۴۷۸	۰/۹۸۹	۱/۳۱۱	۵/۴۰	۰/۰۲۲۶	۰/۹۹۶	۵/۷۳	۱/۴۵	II	

I و II به ترتیب جذب منگنز توسط زئولیت کلینوپتیلولایت در حالت تک‌عنصری و چند عنصری است

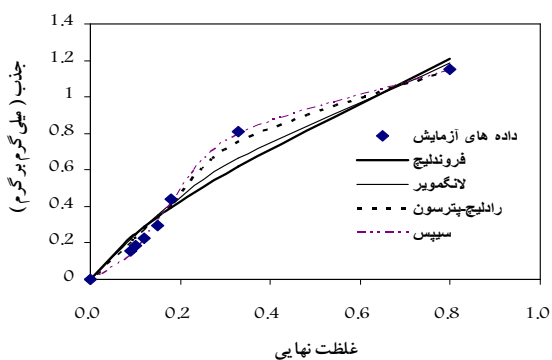
$K_d$  برای زئولیت کلینوپتیلولایت در حالت تک‌عنصری و ترکیبی به ترتیب برابر ۲/۳۸ و ۱/۹۷ به دست آمد که نشان داد، تمایل منگنز برای جذب توسط زئولیت کلینوپتیلولایت، در حالت تک‌عنصری بیشتر از حالت ترکیبی است. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود تنها ضریب ثابت  $K_{av}$  در مدل اورامی است که برای هر دو حالت یکسان است (۰/۱۳) که به نظر می‌سد، ضریب زمانی مدل اورامی تحت تأثیر سرعت جذب منگنز بوده و سرعت جذب آهن در حضور منگنز تأثیر گذار نیست.

### ۳-۴- مطالعات ایزوترم جذب

شکلهای ۴ و ۵ برازش مدل‌های ایزوترم جذب منگنز توسط جاذب زئولیت کلینوپتیلولایت برای دو حالت تک‌عنصری و ترکیبی را نشان می‌دهد.



شکل ۴- برازش مدل‌های ایزوترم در حالت ترکیبی



شکل ۵- برازش مدل‌های ایزوترم در حالت تک‌عنصری

عنصری و حالت ترکیبی دارای کمترین خطا به ترتیب ۰/۰۲۴۸ و ۰/۰۱۶۶ است.

بنابراین مدل اورامی می‌تواند به عنوان مدل برتر در توصیف سینتیک جذب منگنز در هر دو حالت تک‌عنصری و ترکیبی توسط زئولیت کلینوپتیلولایت انتخاب و معرفی گردد. این نتایج با نتایج مطالعات گذشته هماهنگی دارد [۱۰].

ضریب  $K_s$  در مدل هو و همکاران (پسودو) نشان می‌دهد که سرعت جذب منگنز توسط زئولیت کلینوپتیلولایت در حالت تک‌عنصری (۸/۷۵) بیشتر از حالت ترکیبی (۵/۷۳) است. این موضوع تقریباً در ضرایب تمامی مدل‌ها به چشم می‌خورد که احتمالاً نشان دهنده تأثیر وجود عناصر مزاحم در محلول ترکیبی به عنوان عامل کاهش راندمان جذب در حالت ترکیبی نسبت به حالت تک‌عنصری است. تبادل یونی در زئولیت‌ها ناشی از قطبی بودن ساختمان و حفرات ذرات است. ظرفیت کلی تعویض یون‌ها تابعی از نسبت  $SiO_2$  به  $Al_2O_3$  است. احتمالاً درصد بالاتر مقدار Al در این جاذب که ناشی از جایگزینی هم‌شکلی Al به جای Si در این جاذب است، مقدار جذب منگنز را افزایش داده است. رفتار جذب در کانی زئولیت بر اساس تئوری اسید و باز لوئیس در ساختار منافذ ریز بیان می‌شود. به این صورت که اتم اکسیژن در حالت Si-O-Al هم در ساختار اولیه و هم در ساختار شبکه‌ای کانی زئولیت به علت وجود بار منفی، محلی برای جذب به‌شمار می‌رود. پس علاوه بر کم بودن سیلیس نسبت به آلومینیوم به عنوان عامل ایجاد بار منفی، اکسیژن موجود در ساختار شبکه‌ای هم به عنوان پذیرنده پروتون، عاملی برای جذب به‌شمار می‌رود که این اکسیژن به عنوان قلیائیت اکسیژنی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود [۴]. البته مکانیسم جذب به صورت تشکیل کمپلکس، رسوب و پراکنش شبکه‌ای نیز ممکن است ایجاد گردد که تنها مکانیسم پراکنش شبکه‌ای قادر به تبادل یون‌ها است زیرا مواد آلی قابل اندازه‌گیری در این زئولیت مشاهده نگردید.

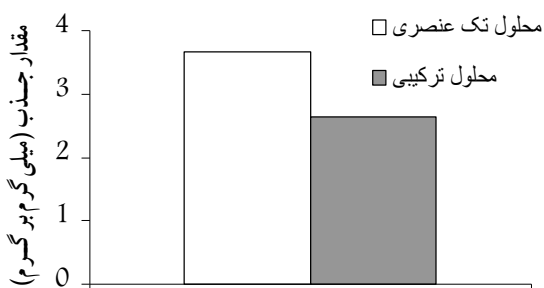
یکی دیگر از شاخصهای میزان تمایل یک عنصر به شرکت در فرایند جذب، ضریب نشر ( $K_d$ ) بوده و به صورت  $K_d = q_e / C_e$  بیان می‌شود که در آن  $C_e$  غلظت تعادلی محلول است [۱۴]. مقدار

<sup>1</sup> Oxygen Alkalinity

جدول ۶- پارامترهای معادلات سینتیک برای جذب منگنز توسط ژئولیت کلینوپتیلولایت

رادیچ و پترسون				سیپس					لانگمیر				فروندلیچ				محلول	
$F_{Erorr}$	$R^2$	$\beta$	$\alpha$	$K_{RP}$	$F_{Erorr}$	$R^2$	$\gamma$	$K_s$	$q_{max}$	$F_{Erorr}$	$R^2$	$K_L$	$q_{max}$	$F_{Erorr}$	$R^2$	$n$	$K_F$	جذب
۰/۰۰۵۷	۰/۹۹	۰/۹۴	۰/۸۹	۳/۳۱	۰/۰۰۵۵	۰/۹۹۸	۰/۹۹	۰/۸۸	۳/۶۸	۰/۰۰۵۶	۰/۹۹۸	۰/۸۸	۳/۶۷	۰/۰۱۰	۰/۹۹۶	۱/۲۶۷	۱/۹۰۶	I
۰/۰۴۱	۰/۹۹	۱۹/۶۵	۱/۲۱	۲/۲۹	۰/۰۰۵۱	۰/۹۹۳	۲/۰۳	۴	۲/۲۶	۰/۰۷۲	۰/۹۶	۱/۰۲	۲/۶۳۵	۰/۰۸۹	۰/۹۴	۱/۳۲	۱/۴۲	II

I و II به ترتیب جذب منگنز توسط ژئولیت کلینوپتیلولایت در حالت تک عنصری و چند عنصری



2

غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)

شکل ۶- مقایسه میزان جذب منگنز در حالت تک عنصری و حالت ترکیبی توسط ژئولیت کلینوپتیلولایت سمنان

جدول ۷- مقایسه ظرفیت ژئولیت ایرانی (کلینوپتیلولایت) با سایر جاذبها در جذب منگنز در حالت تک عنصری

مرجع	ظرفیت جاذب ( $mg\ g^{-1}$ )	جاذب
[۳۵]	۳/۶۴	جلبک ژلاتینی بستر دریا <sup>۱</sup>
[۳۶]	۵/۱۷	هویج سیاه <sup>۲</sup>
[۳۷]	۲/۵۷	ذرات نانوکربن <sup>۳</sup>
[۳۸]	۰/۲	خاکستر <sup>۴</sup>
[۳۹]	۰/۴۴۶	کائولینیت <sup>۵</sup>
[۴۰]	۱/۱۳	کربن فعال شده با اسید تانیک
[۴۱]	۶۱ <	خاک برگ
[۴۲]	۲/۵۴	کربن فعال دانه‌ای
[۲]	۷/۶۹	ژئولیت (یونان)
[۱۰]	۳/۲۳	ژئولیت (شیلی)
[۱۴]	۲/۴۲	ژئولیت (ترکیه)
[۱۳]	۱۰	ژئولیت اصلاح شده توسط NaCl (صربستان)
مطالعه حاضر	۳/۶۷	ژئولیت (ایران)

<sup>1</sup> Alginate gel beads

<sup>2</sup> Black Carrot Residues

<sup>3</sup> Carbon Nanotube

<sup>4</sup> Fly Ash

<sup>5</sup> Kaolinite

همچنین نتایج برازش مدل‌ها در جدول ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، همه مدل‌ها در سطح اعتماد ۹۵ درصد داده‌ها را به خوبی توصیف می‌کنند ولی مدل سیپس با ضریب تعیین ۰/۰۰۵۱ و ۰/۰۰۵۵ درصد و فاکتور خطای ۰/۰۰۵۱ و ۰/۰۰۵۵ به ترتیب داده‌های سیستم تک‌عنصری و ترکیبی را بهتر از سایر مدل‌ها توصیف می‌نماید. مقایسه بین سیستم‌های تک‌عنصری و ترکیبی نشان می‌دهد که تمامی مدل‌ها در حالت تک‌عنصری داده‌های ایزو ترم جذب را بهتر جذب می‌کنند.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، حداکثر ظرفیت ژئولیت برای جذب منگنز در حالت تک‌عنصری ۳/۶۷ و در حالت ترکیبی ۲/۶۳ میلی‌گرم بر گرم است که توسط مدل لانگمیر به دست آمده است. بنابراین اگر چه در حالت چندعنصری مقدار جذب منگنز کمتر از حالت تک‌عنصری است ولی مقایسه دو حالت نشان می‌دهد که در شرایطی که سه عنصر آهن، کروم و آلومینیوم نیز در محلول وجود داشته باشند، فقط می‌توانند ۲۸/۳ درصد از ظرفیت جذب منگنز را کاهش دهند. یکی از دلایل آن را احتمالاً می‌توان تناسب بین شعاع اتمی یون محلول با قطر خلل و فرج جاذب دانست. شعاع اتمی عناصر منگنز، آهن، کروم و آلومینیوم به ترتیب برابر با ۱/۷۹، ۱/۷۲، ۱/۸۵ و ۱/۸۲ انگستروم است [۳۰ و ۳۱]. همچنین ضریب فروندلیچ (n)، برای هر دو حالت تک‌عنصری و ترکیبی به ترتیب برابر است با ۱/۲۶۷ و ۱/۳۲ که نشان دهنده مطلوبیت جذب در هر دو حالت است. مقدار n باید دارای مقادیری باشد که در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار گیرد تا جذب مطلوب شناخته شود. در این حالت هرچه مقدار n به یک نزدیک‌تر باشد، قدرت جذب کنندگی جاذب بیشتر است [۲۲، ۳۲، ۳۳ و ۳۴].

برای مقایسه ظرفیت ژئولیت ایرانی در جذب منگنز نتایج مطالعات انجام شده در حالت تک‌عنصری یون منگنز در جدول ۷ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، از بین ده جاذب مورد مطالعه، فقط سه جاذب خاک برگ، ژئولیت یونانی و ژئولیت اصلاح شده با کلرید سدیم صربستانی از ظرفیت بیشتری نسبت به ژئولیت ایرانی برخوردار هستند. بقیه جاذبها به ویژه ژئولیت‌های طبیعی شیلی و ترکیه از ظرفیت کمتری نسبت به ژئولیت ایرانی در جذب منگنز برخوردار هستند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

لاگروگرن و هو و همکاران (پسودو) دارد. سرعت جذب زئولیت برای منگنز در حالت تک‌عنصری بیشتر از حالت ترکیبی به‌دست آمد. برازش مدل‌های ایزوترم جذب نیز نشان داد که مدل سیپس داده‌های جذب را بهتر از مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ و رادلیچ-پترسون توصیف می‌نماید. همچنین ظرفیت جذب منگنز در حالت تک‌عنصری بیشتر از حالت ترکیبی است.

نتایج تحقیق نشان داد که زئولیت سمنان (ایرانی) نسبت به جاذبه‌های مختلف از جمله زئولیت‌های ترکیه و شیلی از ظرفیت بهتری در حذف منگنز از محیط آبی برخوردار است. همچنین قدرت جذب‌کنندگی زئولیت اصلاح شده در مقایسه با حالت طبیعی بیشتر است. برازش مدل‌های سینتیک نشان داد که مدل اورامی، ضریب تعیین بیشتر و فاکتور خطای کمتری نسبت به مدل‌های

#### ۵- مراجع

- 1- Ansari, A. (2003). "Removal of heavy metals from aqueous solution by mineral Iranian natural zeolite." M.Sc. Thesis, Isfahan University of Tech., Isfahan. (In Persian)
- 2- Doula, M. K. (2006). "Removal of  $Mn^{2+}$  ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system." *Water Research*, 40 (17), 3167-3176.
- 3- Erdem, E., Karapinar, N., and Donat, R. (2004). "The removal of heavy metal cations by natural zeolites." *J. of Colloid and Interface Science*, 2, 309-314.
- 4- Soleimani, M., Ansarie, A., Haj Abassie, M. A., and Abedie, J. (2008). "Investigation of nitrate and ammonium removal from groundwater by mineral filters." *J. of Water and Wastewater*, 67, 18-20. (In Persian)
- 5- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Raiagopal, C., and Nagar, P. N. (2005). "Removal of heavy metal ions from aqueous solution using carbon aerogel as an adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 122 (1-2), 161-170.
- 6- Pandey, G. S., and Seth, P. C. (1985). *Galvanizing plant effluent: Appraisal of pollution load current pollution research in India*, Environmental Publication, Karad.
- 7- Khajeh, M., Shamohammadi Heidari, Z., and Sanchooli, E. (2001). "Characterization and removal of lead from water samples using lead-ion imprinted polymer." *J. of Chemical Eng.*, 166, 1158-1163. (In Persian)
- 8- Roccaro, P., Barone, C., and Mancini, G. (2007). "Vagliasindi, Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: A case study." *Desalination*, 210, 205-214.
- 9- Bartram, J., and Ballanco, R. (1996). *Water quality monitoring-A practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmers*, Published on behalf of United Nations Environment Programmed and the World Health Organization© 1996 UNEP/WHO, USA.
- 10- Taffarel, S. R., and Rubio, J. (2009). "On the removal of  $Mn^{2+}$  ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites." *Minerals Engineering*, 22, 336-343.
- 11- Planing Dept. (Office of Evaluation and Monitoring Presidency). (1992). *Drinking water quality standards*, Plan and Budget organization Pub., Tehran. (In Persian)
- 12- Moazed, H. A., Bavi, Z., and Shamohammadi Heydari, Z. (2011). "Modeling cadmium adsorption using modified rice husk." *Applied Engineering in Agriculture*, 27 (2), 247-252. (In Persian)
- 13- Rajic, N., Stojakovic, D., Jevtic, S., Zabukovec Logar, N., Kovac, J., and Kaucic, V. (2009). "Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the vranjska banja deposit in Serbia." *J. of Hazardous Material*, 43, 32-41.
- 14- Motsi, T., Rowson, N. A., and Simmons, M. J. H. (2009). "Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite." *Mineral Processing*, 92, 42-48.



- 15- Kazemian, H., and Faghihian, H. (1997). "Use of Iranian natural zeolites as soil amendment, municipal and industrial wastewater treatment." *9<sup>th</sup> Seminar of Iranian Natural Committee of Irrigation and Drainage*, Tehran, 24-25. (In Persian)
- 16- Hequet, E., Abidi, N., and Gourlot, J. P. (1998). "Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part 1 methodology." *J. of Cotton Science* 2, 164-173.
- 17- Lopes, E.C.N., dos Anjos, F.S.C., Vieira, E.F.S., and Cestari, A.R. (2003). "An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes." *J. Colloid Interface Sci.*, 263 542-547.
- 18- Largegren, S. (1898). "About the theory of so-called adsorption of soluble substances." *Kunliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*, 241, 1-39.
- 19- Ho, Y.S., and McKay, G.M. (1999). "Pseudo-second order model for sorption process." *Proc. Biochem*, 34, 451-465.
- 20- Royer, B., Cardoso, N.F., Lima E.C., Vagheti, J.C.P, Simon, N.M., Calvete, T., and Veses, R.C. (2009). "Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study." *J. Hazard Mater.*, 164, 1213-1222.
- 21- Ramazan Coskun, A., Cengiz Soykan, A., and Mehmet Sac, A.K.B. (2006). "Adsorption of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly (ethylene terephthalate) fiber." *Separation and Purification Technology*, 49, 107-114.
- 22- Shamohammadi, H. Z., Moazed, H.M., Jafarzadeh, H. N., and Haghightat Jou, P. (2008) "Removal of low concentrations of cadmium from water using improved rice husk." *J. of Water and Wastewater*, 67, 27-33. (In Persian)
- 23- Myroslav, S., Boguslaw, B., Artur, Terzyk, P., and Jacek, N. (2006). "Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite." *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 21-28.
- 24- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., and Grigoropoulou, H.P. (2002). "Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on natural clinoptilolite." *Water Res.*, 36, 2784-2792.
- 25- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., and Querol, X. (2003). "Purification of metal electroplating waste waters using zeolites." *Water Res.*, 37, 4855-4862.
- 26- Moreno, N., Querol, X., and Ayora, C. (2001). "Utilization of zeolite synthesised from coal fly ash for the purification of acid mine waters." *Environ. Science Technology*, 35, 3526-3534.
- 27- Zhang, W., Yong Cheng, C., and Pranolo, Y. (2010). "Investigation of method for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes." *Chemosphere*, 71, 52-63.
- 28- Shamohammadi Heidari, Z., and Khajeh, M. (2011). "A Study on the effects of dosage variation of sawdust as an absorbent on uptake kinetics of hexavalent chromium in aqueous solutions." *J. of Environmental Studies*, 36 (4), 61-68. (In Persian)
- 29- Lima, E.C., Royer, B., Vagheti, J.C.P., Simon, N.M., da Cunha, B.M., Pavan, F.A., Benvenuti, E.V., Veses, R.C., and Airoidi, C. (2008). "Application of brazilian-pine fruit coat as adsorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study." *J. Hazardous Material*, 155 536-550.
- 30- Ricordel, S., Taha, S., Cisse, I., and Dorange, G. (2001). "Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: Characterization, kinetic study and modeling." *Sep. Purify. Technology*, 24, 389-401.
- 31- Nightingale, E.R.J. (1959). "Phenomenological theory of ion solvations. effective radii of hydrated ions." Department of Chemistry, University of Nebraska.

- 32- Fabrianto, J., Natasia Kosasih, A. Sunarso, J., and Ju, Y.H. (2009). "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies." *J. of Hazardous Materials*, 162, 616-645.
- 33- Rao, M., and Bhole, A. G. (2001). "Chromium removal by adsorption using fly ash bagasse." *J. of Indian Water Works Association*, 1, 97-100.
- 34- Raji, C., Manju, G. N., and Anirudhan, T. S. (1997). "Removal of heavy metal ions from water using sawdust – based activated carbon." *Indian J. Engineer Mater Science*, 4, 254-260.
- 35- Gotoh, T., Matsushima, K., and Kikuchi, K. (2004). "Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads." *Chemosphere*, 55, 57-64.
- 36- Guzel, F., Yakut, H., and Topal, G. (2008). "Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II),Co(II),Ni(II)and Cu(II)from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota L.*) residues." *J. of Hazardous Material*, 153, 1275-1287.
- 37- Stafej, A., and Pyrzynska, K. (2007). "Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes." *Sep.Purif.Technol*, 58, 49-52.
- 38- Tiwari, R.K., Ghosh, S.K., Rupainwar, D.C., and Sharma, Y.C. (1993). "Managing aqueous solutions rich in Mn (II): An inexpensive technique." *Colloids Surf. A: Physicochemical Engineering.Asp.*, 70, 131-137.
- 39- Yavuz, O., Altunkaynak, Y., and Guzel, F. (2003). "Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite." *Water Resource*, 37, 948-952.
- 40- Ucer, A., Uyanik, A., and Aygun, S.F. (2006). "Adsorption of Cu(II),Cd(II),Zn(II),Mn(II)and Fe(III)ions by tannic acid immobilized activated carbon." *Sep.Purif.Technol.*, 177 (1-3), 501-507.
- 41- Li, Z., Imaizumi, S., Katsumi, T., Inui, T., Tang, X., and Tang, Q. (2009). "Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf." *J. of Hazardous Material*, 177 (1-3), 501-507.
- 42- Jusoh, A., Cheng, W. H., Low, W. M., Aini, A. N., and Noor, M. J. M. M. (2005). Study on the removal of Iron and Manganese in groundwater by granular activated Carbon, *Desalination*, 182, 347-353.