

## حذف منگنز از محیط آبی با زئولیت طبیعی و سدیمی شده

عادل اصفهانی<sup>۱</sup>، زمان شامحمدی حیدری<sup>۲\*</sup>

adelesfehiani@yahoo.com

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی گروه مهندسی آب دانشگاه زابل

۲-دانشیار گروه مهندسی آب دانشگاه زابل

تاریخ دریافت: ۸۹/۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۸۹/۸/۱۱

### چکیده

هدف از این تحقیق، مقایسه ظرفیت جذب منگنز با زئولیت طبیعی و سدیمی شده است. برای این کار از زئولیت معادن سمنان با قطر ذرات ۳۶۰ میکرومتر استفاده شد. برای اصلاح زئولیت، مقدار ۵ گرم از زئولیت طبیعی را با ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار کلرید سدیم مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. برای اندازه گیری سطح ویژه از روش جذب متیلن بلو استفاده شد و نتایج نشان داد که سطح ویژه زئولیت طبیعی و سدیمی شده، ۱۲/۳۱ و ۱۳/۴۵۳ مترمربع به ازای هر گرم است. بررسی سینتیک جذب نشان داد که مدل غیر تعادلی اورامی، لاگرگرن و هو و همکاران فرایند جذب را بخوبی توصیف می کنند، ولی مدل اورامی دارای کمترین شاخص خطا (۰/۰۱۶) برای زئولیت طبیعی و ۰/۰۰۷ برای زئولیت سدیمی شده) و بیشترین ضریب همبستگی در هر دو حالت (۹۹/۹٪) است. مطالعه ایزوترم جذب نشان داد که برای جذب زئولیت طبیعی مدل های لانگمویر و سیپس به ترتیب با ضریب رگرسیون ۹۹/۸٪ و شاخص خطای ۰/۰۷۵ و ۰/۰۷۴ داده های ایزوترم را بهتر توصیف می کنند، همچنین برای زئولیت سدیمی شده مدل سیپس با بیشترین ضریب رگرسیون (۹۹/۷٪) و کمترین شاخص خطای (۰/۰۹۷) داده های آزمایش را بهتر توصیف می کنند. ظرفیت جذب منگنز برای زئولیت طبیعی و سدیمی شده به ترتیب ۳/۶۷ و ۵/۳۱۶ میلی گرم بر گرم به دست آمد. نتایج تحقیق نشان داد که زئولیت سمنان (ایرانی) نسبت به جاذب های مختلف از جمله زئولیت های ترکیه و شیلی از ظرفیت بهتری در حذف منگنز از محیط آبی دارد. همچنین، بازده حذف منگنز با زئولیت سدیمی شده بیشتر از حالت طبیعی است.

### کلید واژه

جذب، زئولیت منگنز، مدل های تعادلی و غیر تعادلی

### سر آغاز

به علت میزان مسمومیت زایی این عنصر تماس با گرده، بخار و ترکیبات منگنز حتی برای زمان های کوتاه نباید از حداکثر ۳۵ میلی گرم بر لیتر فراتر رود (اوانز و مقدسی، ۱۳۷۳).

کانی های زئولیت طبیعی در گروه کانی های ثانویه قرار می گیرند. 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 می رسد (سلیمانی و همکاران، ۱۳۸۷).

بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی<sup>۱</sup> (WHO) حد استاندارد منگنز موجود در آب آشامیدنی ۱ میلی گرم بر لیتر تعیین شده است. در کشور برزیل بیشترین مقدار استاندارد منگنز موجود در آبهای آشامیدنی ۰/۱ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شده و این در حالی است که بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست

یکی از آلاینده های منابع آب سطحی و زیرزمینی، عنصر منگنز است. فلز منگنز معمولاً در آب های سطحی و زیرزمینی به صورت یون دو ظرفیتی یافت شده و می تواند عاملی برای آلودگی این منابع باشد. منگنز در حال حاضر در پساب بسیاری از کارخانه های صنعتی از قبیل کارخانه های تولید کننده باتری خشک، شیشه و سرامیک، رنگ سازی، کبریت سازی و مواد اولیه نقاشی به صورت پیرولوسیت ( $MnO_2$ ) سدیمی شده (Meena, et al., 2005)، کارخانه های تولید ورقه های گالوانیزه (Pandy, et al., 1985) و به عنوان کاتالیزر در صنایع پتروشیمی یافت می شود. حرکت آب از میان سنگ های حاوی این فلز نیز می تواند باعث انتقال آن به آب های زیرزمینی شود (Roccaro, et al., 2007). مقدار بیش از حد منگنز، سمی است و

### اندازه‌گیری سطح ویژه

برای اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب از روش جذب متیلن بلو<sup>۵</sup> استفاده شد. در این روش ابتدا غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از متیلن بلو به منظور تهیه نمودار کالیبراسیون تهیه شد و غلظت آنها با دستگاه اسپکتروفوتومتر<sup>۶</sup> (UV) ساخت شرکت جن وی<sup>۷</sup> با طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و ثبت شد. سپس ۱ گرم از جاذب داخل محلول ۱۷/۶ میلی‌گرم بر لیتر متیلن بلو ریخته و بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت.

بعد از مدت ۶۰ دقیقه محلول باقیمانده را داخل ظروف مخصوص ریخته و به مدت ۵ دقیقه داخل دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۶۰۰ دور در دقیقه به منظور انجام عمل ته نشینی قرار داده شد. سپس محلول‌ها از دستگاه خارج شده و غلظت نهایی آنها اندازه‌گیری شد و با رابطه<sup>(۱)</sup> سطح ویژه جاذب محاسبه شد (Hequet, et al., 1998).

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

که در آن  $S_{MB}$ ، سطح ویژه برحسب مترمربع بر گرم،  $N_g$ ، تعداد مولکول‌های متیلن بلو که در لایه سطحی جاذب قرار دارد،  $a_{MB}$ ، سطح اشغال شده با مولکول‌های متیلن بلو برابر با  $197/2 \text{ \AA}$ ،  $N$ ، عدد آوگادرو که  $6/02 \times 10^{23}$  بر مول است.  $M$ ، وزن مولکولی متیلن بلو و برابر  $373/9$  گرم بر مول است. سطح ویژه زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولایت) برابر با  $12/31$  و زئولیت سدیمی شده  $13/453$  متر مربع بر هر گرم به دست آمد.

### تعیین pH بهینه

تعداد ۶ ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری را برداشته، مقدار ۱ گرم از جاذب زئولیت طبیعی توزین، و داخل هر یک از ارلن‌ها ریخته شد. سپس محلول فلزی با غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر به هر یک از ارلن‌ها اضافه شد. pH های مختلف (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. برای کاهش و افزایش pH محلول بترتیب از اسید نیتریک (۰/۱ نرمال) و هیدروکسید سدیم (سود سوزآور ۱ نرمال) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. این کار برای زئولیت سدیمی شده نیز تکرار شد.

### مدل‌های تعادلی و غیر تعادلی

برای آزمایش‌های جذب سینتیک محلول، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر و غلظت اولیه محلول ۲ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب و بر روی

ایالات متحده مقدار مجاز منگنز در آب شرب ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (Taffarel, et al., 2009). نتایج مطالعات (شامحمدی حیدری، ۱۳۸۶) نشان می‌دهد که غلظت منگنز و آهن در پساب خروجی از کارخانه کاغذسازی پارس در استان خوزستان، به ترتیب ۷۷ و ۴۱۸۰ میکروگرم بر لیتر است. سلیمانی و همکاران از زئولیت کلینوپتیلولایت<sup>۲</sup> معادن استان سمنان برای حذف نیترات و آمونیوم استفاده کردند. هدف از این تحقیق تعیین ظرفیت جاذب زئولیت ایرانی (معادن سمنان) در حذف منگنز از محیط آبی و بررسی تأثیر مواد اصلاح‌کننده بر توانایی جذب این جاذب است.

### مواد و روشها

#### تهیه محلول

محلول ذخیره (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) با استفاده از تیتراول منگنز (ساخت کارخانه مرک آلمان) ساخته شد. این محلول حاوی یون منگنز با غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر بود. در کلیه آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. ظروف با اسید ۳ مولار اسید نیتریک و سپس آب مقطر شسته شد. کلیه محلول‌ها از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰ گذرانده شد. pH با دستگاه pH متر ساخت شرکت واگ‌تک<sup>۳</sup> و اندازه‌گیری جذب یون با دستگاه اسپکتروکوانت<sup>۴</sup> (ساخت کارخانه مرک آلمان) انجام گرفت. دمای اتاق در کلیه آزمایش‌ها در حدود  $25 \pm 1$  درجه سانتیگراد (Daoula, 2006) تنظیم شد.

#### تهیه جاذب‌ها

در این تحقیق جاذب (زئولیت معادن سمنان) از طریق شرکت سامان پژوهان آریاگستر تهیه شد. زئولیت خرد شد و ذرات آن با استفاده از روش غربالگری با الک به قطر میانگین ۳۶۰ میکرومتر (ذرات باقی‌مانده بین الک‌های با قطر ۳۱۵ تا ۴۲۵ میکرومتر) انتخاب شد (این مرحله دو بار تکرار شد).

سپس برای اصلاح بخشی از جاذب، مقدار ۵ گرم از زئولیت طبیعی را با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار کلرید سدیم (ساخت شرکت مرک آلمان) مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد.

در نهایت پس از شسته شدن با آب مقطر، به مدت ۲۴ ساعت داخل گرمخانه در حرارت ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا خشک شود (Taffarel, et al., 2009). زئولیت طبیعی نیز با آب مقطر فراوان شسته و در گرمخانه در حرارت ۴۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا خشک شود.

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 به عنوان معیار مورد ارزیابی قرار گرفت (Han, et al., 2009).

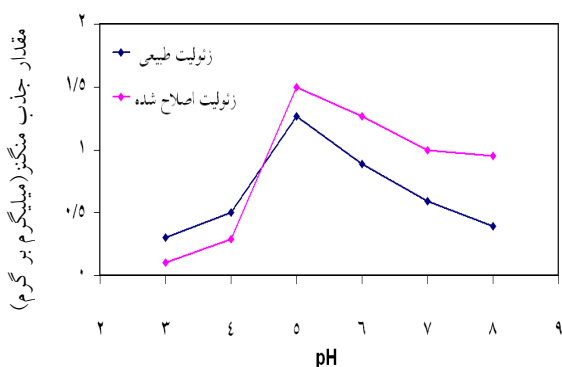
$$F_{error} = \sqrt{\sum_1^p \left( \frac{q_c - q_e}{q_e} \right)^2 \times \left( \frac{1}{p-1} \right)} \quad (۸)$$

که در آن مقدار به‌دست آمده از برازش مدل،  $q_e$  مقدار بدست آمده از آزمایش و  $p$  تعداد آزمایش‌هاست (برای آزمایش‌های سینتیک و ایزوترم معادل ۷ در نظر گرفته شد). شایان ذکر است هرکدام از آزمایش‌های گفته شده سه بار تکرار شدند تا نتایج به‌دست آمده هرچه بیشتر با واقعیت منطبق باشند.

### نتایج و بحث

#### تعیین pH بهینه

شکل شماره (۱) تأثیر pH محلول بر بازده جذب منگنز را برای هردو جذب زئولیت طبیعی و سدیمی شده نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در pH های کم (۳ تا ۴) مقدار جذب یون منگنز با زئولیت طبیعی بیشتر از زئولیت سدیمی شده است، ولی با افزایش pH (۵ تا ۸)، مقدار جذب منگنز با زئولیت سدیمی شده بیشتر از زئولیت طبیعی است. برای هر دو جاذب، با افزایش pH از ۳ تا ۴ بازده جذب افزایش می‌یابد ولی با افزایش pH از ۴ تا ۵، این افزایش با شدت بیشتری همراه است. افزایش نسبتاً سریع در بازده جذب را می‌توان ناشی از دو عامل دانست:



شکل شماره (۱): تأثیر pH بر مقدار جذب منگنز با زئولیت طبیعی و سدیمی شده

۱- در pH های کم، مقادیر یون  $H^+$  موجود در محلول که برای جذب سطحی با یون مثبت منگنز رقابت می‌کنند به اندازه کافی وجود دارند،

حذف منگنز از محیط آبی با زئولیت طبیعی و سدیمی شده.

شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه برای مدت زمان‌های ۱۵ تا ۲۴۰ دقیقه گذاشته شد. از مدل‌های جذب سینتیک، هو و همکاران:

$$q_t = \frac{K_s q_e^2 t}{1 + q_e K_s t} \quad (۱)$$

$q_e$ : میزان جذب عنصر در زمان تعادل بر حسب ( $mgg^{-1}$ ),  $K_s$ : ثابت سرعت جذب در مدل هو و همکاران ( $mgL^{-1}$ ),  $t$ : زمان بر حسب دقیقه و  $q_t$ : مقدار جذب در زمان  $t$  بر حسب ( $mgL^{-1}$ ). لاگرگرن:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_t t)] \quad (۲)$$

$K_f$ : ثابت سرعت جذب در مدل لاگرگرن ( $h^{-1}$ ).

اورامی:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-(K_{av} t)^{n_{av}})] \quad (۳)$$

$K_{av}$ : ثابت سینتیک اورامی ( $h^{-1}$ ),  $n_{av}$ : شاخص مرتبط با سازوکار جذب در مدل اورامی. (El-Helvani, 2010) IPD

$$R = k_{id} (t)^a \quad (۴)$$

$a$ : توصیف کنند سازوکار جذب در مدل IPD,  $k_{id}$ : ثابت مدل IPD ( $h^{-1}$ ).  $R$ : درصد جذب IPD. برای توصیف داده‌ها استفاده شدند. همچنین برای انجام آزمایش‌های جذب ایزوترم مقادیر جاذب از ۱ تا ۱۰ گرم بر لیتر انتخاب و در ارلن‌های حاوی محلول ۲ میلی‌گرم بر لیتر منگنز ریخته شد، سپس مدل‌های فروندلیچ:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (۵)$$

$K_F$ : ضریب مدل فروندلیچ در شاخص ظرفیت جذب عناصر،  $n$ : قدرت و درجه جذب ماده جذب شونده،  $C_e$ : غلظت باقی‌مانده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر. لانگمویر:

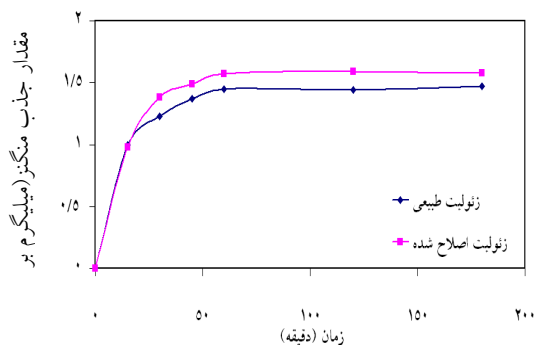
$$q_e = q_{max} \frac{K_L}{1 + K_L C_e} \quad (۶)$$

$K_L$ : ثابت تعادل جذب مدل لانگمویر،  $q_{max}$ : حداکثر جذب عنصر با جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم. سیپس:

$$q_e = q_{max} \frac{(K_s C_e)^\gamma}{1 + (K_s C_e)^\gamma} \quad (۷)$$

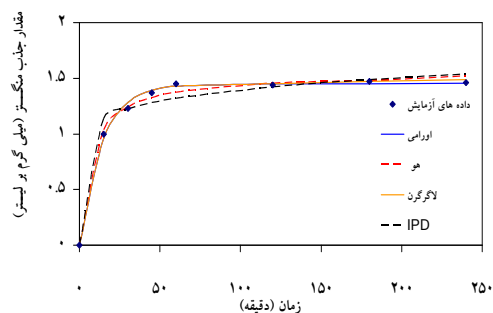
$K_s$ : ضریب مدل سیپس،  $\gamma$ : مشخصه مدل سیپس. بر روی داده‌ها برازش داده شدند. برای برازش مدل‌ها، از نرم افزار Datafit و برایش ۹ استفاده شده است. در این تحقیق، برای ارزیابی مدل‌ها

سرعت جذب برای زئولیت سدیمی شده ۱/۰۸ برابر سرعت جذب در زئولیت طبیعی است.

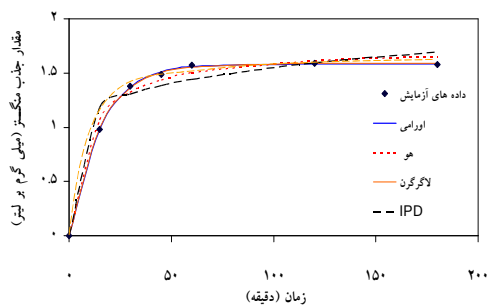


**شکل شماره (۲): تأثیر زمان تماس بر جذب منگنز با زئولیت طبیعی و سدیمی شده (مقدار جاذب، ۱ گرم بر لیتر، غلظت اولیه محلول ۲ میلی گرم بر لیتر و pH=۵)**

شکل شماره (۳ و ۴)، برازش مدل های اورامی، لاگرگرن و هو و همکاران را بر داده های حاصل از آزمایش های جذب سینتیک نشان می دهد. همچنین جداول شماره (۱ و ۲) نتایج برازش مدل های سینتیک بر داده های جذب منگنز را نشان می دهد.



**شکل شماره (۳): برازش مدل های سینتیک بر داده های جذب منگنز با زئولیت طبیعی**



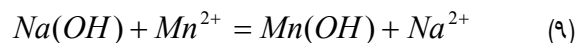
**شکل شماره (۴): برازش مدل های سینتیک بر داده های جذب منگنز با زئولیت سدیمی شده**

۲- برای هر یون فلزی قابل هیدرولیز، یک دامنه pH بحرانی، جایی که بازده جذب فلز از مقداری خیلی کم به یک مقدار ماکزیمم می رسد، وجود دارد.

به این مقدار، آستانه جذب سطحی گفته می شود (شامحمدی حیدری و همکاران، ۱۳۸۷). در pH های کم، افزایش یون هیدروژن باعث رقابت بیشتر  $H^+$  با کاتیون های محلول شده و  $H^+$  به جای یون های فلزی جذب زئولیت می شود ( Myroslav, et al., 2006 )، در نتیجه مقدار جذب منگنز کاهش پیدا می کند.

در pH های بالاتر به علت کاهش مقدار  $H^+$  مقدار جذب یون های فلزی افزایش یافته و باعث افزایش مقدار جذب می شود ( Moreno, et al., 2001 ). کاهش مقدار جذب در pH های بالاتر از ۵ می تواند به دلیل استفاده از سود سوزآور (NaOH) برای تنظیم pH باشد. بنابراین، براساس واکنش (۱) منگنز با  $OH^-$  ترکیب شده و به شدت رسوب می کند که باعث کاهش میزان جذب منگنز با زئولیت و می شود.

این نتایج با نتایج مطالعات Erdogan و همکاران (2005)، Lima و همکاران (2008) و Rao و همکاران (2001) مطابقت دارد.



### مطالعات سینتیک

یکی از مطالعات مهم در فرایند جذب، بررسی تأثیر زمان تماس با مقدار جذب است که به نام مطالعات سینتیک معروف است. شکل شماره (۲) تغییرات مقدار جذب منگنز با زمان با زئولیت طبیعی و سدیمی شده را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، با افزایش زمان تماس از صفر تا ۲۵ دقیقه، برای هر دو جاذب، سرعت جذب بسیار زیاد است ( Motsi, et al., Rajic, et al., and Taffarel, et al., 2009 ). بعد از زمان ۲۵ دقیقه، سرعت جذب کاهش می یابد تا به مقداری ثابت می رسد. سرعت ثابت برای هر دو جاذب در زمان ۶۰ دقیقه که به آن زمان تعادل گفته می شود، اتفاق می افتد. در زمان تعادل، مقدار حداکثر جذب برای زئولیت طبیعی و سدیمی شده به ترتیب ۱/۴۵ و ۱/۵۷ میلی گرم بر گرم است.

اگر مقدار حداکثر جذب بر زمان تعادل تقسیم شود، سرعت متوسط جذب برای زئولیت طبیعی و سدیمی شده به ترتیب ۰/۰۲۴۲ و ۰/۰۲۶۲ میلی گرم بر گرم بر دقیقه خواهد بود که نشان می دهد

**جدول شماره (۱): نتایج برازش مدل‌های سینتیک**

نوع جاذب	هو و همکاران		لاگرگرن		اورامی	
	$q_e$	$K_s$	$q_e$	$k_f$	$k_{av}$	$N_{av}$
I	۱/۵۴۶	۶/۰۸	۱/۴۵	۷/۲۲	۰/۱۳	۰/۷۹۷
II	۱/۷۳۹	۸/۷۵	۱/۵۶	۶/۴۹۷	۶/۴۵۵	۱/۰۴۲

(I و II، بترتیب ژئولیت طبیعی و سدیمی شده)

**جدول شماره (۲): نتایج دقت برازش مدل‌های سینتیک**

نوع جاذب	هو و همکاران		لاگرگرن		اورامی	
	$R^2$	$F_{error}$	$R^2$	$F_{error}$	$R^2$	$F_{error}$
I	۰/۹۹۳	۰/۰۳۱	۰/۹۹۶	۰/۰۲۶	۰/۹۹۹	۰/۰۱۶
II	۰/۹۹۸	۰/۰۵۴	۰/۹۹۹	۰/۰۰۹	۰/۹۹۹	۰/۰۰۷

(I و II، بترتیب ژئولیت طبیعی و سدیمی شده)

مقدار  $K_d$  برای ژئولیت طبیعی و سدیمی شده به ترتیب برابر ۲/۳۸ و ۳/۲۰۴ به دست آمد که نشان داد، تمایل منگنز به جذب با ژئولیت سدیمی شده در حدود ۱/۳۵ برابر بیشتر از ژئولیت طبیعی است. رفتار جذب در کانی ژئولیت بر اساس نظریه اسید و باز لوئیس در ساختارهای منافذ ریز بیان می‌شود. به این صورت که اتم اکسیژن در گونه  $Si-O-Al$  در ساختار اولیه و همچنین در ساختار شبکه‌ای کانی ژئولیت به علت وجود بار منفی، محلی برای جذب به شمار می‌رود. به علاوه احتمالاً مقدار سیلیس کمتر نسبت به آلومینیوم به عنوان عامل ایجاد بار منفی اکسیژن موجود در ساختار شبکه‌ای هم به عنوان پذیرنده پروتون عاملی برای جذب به شمار می‌رود. این اکسیژن به عنوان قلبیبت اکسیژنی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود (سلیمانی و همکاران، ۱۳۸۷). البته سازوکار جذب به صورت تشکیل کمپلکس، رسوب و پراکنش شبکه‌ای نیز ممکن است ایجاد شود که یگانه سازوکار پراکنش شبکه‌ای قادر به تبادل یون‌ها است چرا که مواد آلی قابل اندازه‌گیری در این ژئولیت مشاهده نشد.

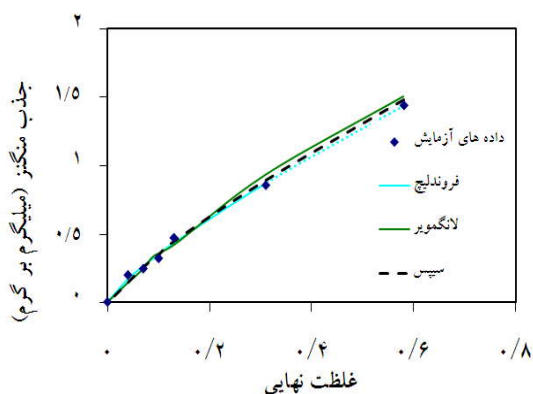
#### مطالعات ایزوترم

شکل‌های شماره (۵ و ۶) برازش مدل‌های ایزوترم جذب منگنز با جاذب ژئولیت طبیعی و سدیمی شده را نشان می‌دهد. همچنین نتایج برازش مدل‌ها در جدول شماره (۴) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، همه مدل‌ها در سطح اعتماد ۹۵٪ داده‌ها را به خوبی توصیف می‌کنند. مقایسه بین جاذب‌ها نشان می‌دهد که برای جاذب ژئولیت طبیعی مدل‌های لانگمویر و سیپس به ترتیب با ضریب رگرسیون ۹۹/۸٪ و شاخص خطای ۰/۰۷۵ و ۰/۰۷۴ داده‌های ایزوترم را بهتر توصیف می‌کنند. همچنین، برای ژئولیت سدیمی شده، مدل سیپس با بیشترین ضریب رگرسیون

همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر سه مدل فرایند جذب را بخوبی توصیف می‌کنند، ولی مدل اورامی دارای کمترین شاخص خطا (۰/۰۱۶) برای ژئولیت طبیعی و ۰/۰۰۷ برای ژئولیت سدیمی شده) و بیشترین ضریب همبستگی در هر دو حالت (۹۹/۹٪) است. بنابراین مدل اورامی می‌تواند به عنوان مدل برتر در توصیف سینتیک جذب منگنز با ژئولیت طبیعی و ژئولیت سدیمی شده انتخاب و معرفی شود. این نتایج با نتایج مطالعات (Taffarel, et al., 2009) هماهنگی دارد. ضریب  $K_s$  در مدل هو و همکاران نشان می‌دهد که سرعت جذب منگنز با ژئولیت سدیمی شده (۸/۷۵) بیشتر از ژئولیت طبیعی (۶/۰۸) است. در این تحقیق مدل IPD نیز به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج (جدول شماره ۳) نشان دادند که میزان پخشیدگی و نفوذ منگنز به داخل لایه‌های ژئولیت در حالت طبیعی بیشتر از حالت سدیمی شده است که این امر می‌تواند بیان‌کننده گرفتگی خلل و فرج جاذب با کلرید سدیم باشد. یکی از شاخص‌های میزان تمایل عنصری به شرکت در فرایند جذب، ضریب نشر ( $K_d$ ) است که به صورت  $K_d = q_e / C_e$  بیان می‌شود (Motsi, et al., 2009) که در آن  $C_e$  غلظت تعادلی محلول است

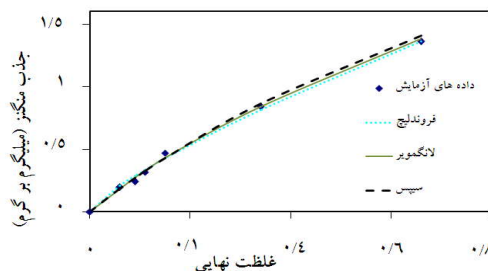
**جدول شماره (۳): نتایج برازش مدل IPD**

نوع جاذب	a	$K_{id}$	$R^2$
ژئولیت طبیعی	۰/۱۰۸	۰/۸۴۹	۰/۹۷۲
ژئولیت سدیمی شده	۰/۱۴۵	۰/۷۹۵	۰/۹۵۸



شکل شماره (۶): برازش مدل های ایزوترم برای زئولیت سدیمی شده

(۹۹/۷٪) و کمترین شاخص خطا (۰/۰۹۷) داده های آزمایش را بهتر توصیف می کنند. بنابراین بر اساس مدل لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب منگنز برای دو جاذب زئولیت طبیعی و سدیمی شده بترتیب ۳/۶۷ و ۵/۳۲ میلی گرم بر گرم است (جدول شماره ۵).



شکل شماره (۵): برازش مدل های ایزوترم برای زئولیت طبیعی

جدول شماره (۴): مشخصه های معادلات ایزوترم جذب منگنز با زئولیت طبیعی و سدیمی شده

سیپیس					لانگمویر				فروندلیج				نوع جاذب
F <sub>error</sub>	R <sup>2</sup>	γ	K <sub>S</sub>	q <sub>max</sub>	F <sub>error</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	q <sub>max</sub>	F <sub>error</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	
۰/۰۷۴	۰/۹۹۸	۰/۹۹	۰/۸۸	۳/۶۸	۰/۰۷۴	۰/۹۹۸	۰/۸۸	۳/۶۷	۰/۱۰۱	۰/۹۹۶	۱/۲۶۷	۱/۹۰۶	I
۰/۰۹۷	۰/۹۹۷	۰/۸۲۵	۵/۳۱۰	۲۶/۷۹	۰/۰۹۶	۰/۹۹۳	۰/۸۴	۵/۳۱۶	۰/۰۹۴	۰/۹۸۷	۱/۲۴۷	۲/۲۲۰	II

(I و II، به ترتیب زئولیت طبیعی و سدیمی شده)

طبیعی شیلی و ترکیه ظرفیت کمتری نسبت به زئولیت ایرانی در جذب منگنز برخوردارند. این نکته مبین توانایی مناسب زئولیت ایرانی در حذف منگنز از پسابها نسبت به زئولیت های سایر نقاط دنیاست

جدول شماره (۵): مقایسه ظرفیت زئولیت ایرانی با

سایر جاذبها در جذب منگنز با زئولیت طبیعی و سدیمی شده

مرجع	ظرفیت جاذب (mg g <sup>-1</sup> )	جاذب
Gotoh, et al., 2004	۳/۶۴	جلبک ژلاتینی بستر دریا <sup>۹</sup>
Guzel, et al., 2008	۵/۱۷	هویج سیاه <sup>۱۰</sup>
Yavuz, et al., 2003	۰/۴۴۶	کائولینیت <sup>۱۲</sup>
Daoula, 2006	۷/۶۹	زئولیت طبیعی (یونان)
Daoula, 2006	۲۷/۱۲	زئولیت سدیمی شده با KOH & Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (یونان)
Taffarel, et al., 2009	۳/۲۳	زئولیت طبیعی (شیلی)
Motsi, et al., 2009	۲/۴۲	زئولیت طبیعی (ترکیه)
Rajic, et al., 2009	۱۰	زئولیت سدیمی شده با NaCl (صربستان)
مطالعه حاضر	۴/۳۱	زئولیت سدیمی شده با NaCl (ایران)
مطالعه حاضر	۳/۶۷	زئولیت طبیعی (ایران)

همچنین شاخص رضامندی جذب (n در مدل فروندلیج)، برای زئولیت طبیعی و سدیمی شده به ترتیب برابر است با ۱/۲۶۷ و ۱/۲۴۷ که نشان دهنده رضامندی جذب در هر دو حالت است. اگر مقدار n در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار گیرد، قدرت جذب کنندگی جاذب مطلوب شناخته شده و هرچه به یک نزدیک تر باشد بهتر خواهد بود. (شامحمدی حیدری، ۱۳۸۶؛ Rajic, et al. and Fabrianto, et al., 2009; Raji, et al., 1997). در این تحقیق به نظر می رسد یکی از عوامل افزایش میزان جذب با زئولیت سدیمی شده، وجود Na<sup>+</sup> بر روی سطح زئولیت باشد که جابه جایی بین کاتیون ها را با یون Mn<sup>+</sup> تسهیل می کند. افزایش جذب منگنز با زئولیت سدیمی شده با کلرید سدیم، مربوط به کاهش کاتیون های Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> و K<sup>+</sup> و افزایش مقدار سدیم قابل تبادل است (Rajic, et al and Taffarel, et al., 2009). برای مقایسه ظرفیت زئولیت ایرانی در جذب منگنز، نتایج مطالعات انجام شده در مورد جذب یون منگنز در جدول شماره (۵) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود، از بین هشت جاذب مورد مطالعه، سه جاذب زئولیت طبیعی و سدیمی شده یونانی و زئولیت سدیمی شده صربستانی از ظرفیت بیشتری نسبت به زئولیت ایرانی برخوردارند. بقیه جاذبها، بویژه زئولیت های

## یادداشت‌ها

## نتیجه‌گیری

- 1- World Health Organization
- 2- Clinoptilolite
- 3- Wagatech
- 4- Spectroquant
- 5- Methylene blue
- 6- Ultra Violet
- 7- Jenway
- 8-Oxygen Alkalinity
- 9- Alginate gel beads
- 10- Black carrot residues
- 11- Fly ash
- 12- Kaolinite

نتایج تحقیق نشان داد که زئولیت سمنان (ایرانی) نسبت به جاذب‌های مختلف از جمله زئولیت‌های ترکیه و شیلی ظرفیت بهتری در حذف منگنز از محیط آبی دارد. همچنین، بازده حذف منگنز با زئولیت سدیمی شده بیشتر از حالت طبیعی است. برآزش مدل‌های سینتیک نشان داد که مدل اورامی از ضریب رگرسیون بیشتر و شاخص خطای کمتری نسبت به سایر مدل‌های سینتیک برخوردار است. برآزش مدل‌های ایزوترم جذب نیز نشان دادند که تمامی مدل‌ها تقریباً بخوبی داده‌های آزمایش را توصیف می‌کنند، ولی مدل‌های سیپس و لانگمویر به ترتیب داده‌های جذب را بهتر توصیف می‌کنند.

## منابع مورد استفاده

- ام اوآنز، مر، ف، و مقدسی، س، ج. ۱۳۷۳. مقدمه‌ای بر زمین‌شناسی کانسنگ‌ها. انتشارات دانشگاه شیراز. صفحه ۹۷ تا ۱۰۷.
- سلیمانی، م. و همکاران. ۱۳۸۷. بررسی حذف نیترات و آمونیوم از آبهای زیرزمینی با استفاده از فیلترهای کانساری. آب و فاضلاب، (۱۹) ۶۷، صفحه ۱۸ تا ۲۰.
- شامحمدی حیدری، ز. ۱۳۸۶. حذف کادمیوم از محیط آبی با پوسته شلتوک سدیمی شده. رساله دکتری. دانشگاه شهید چمران اهواز.
- شامحمدی حیدری، ز. و همکاران. ۱۳۸۷. حذف کادمیوم از محیط آبی در غلظت‌های کم به وسیله پوسته شلتوک سدیمی شده. مجله علمی پژوهشی آب و فاضلاب اصفهان. شماره ۶۷ صفحه ۲۹ تا ۳۰.
- 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.
- El-Halwany, M.M. 2010. Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (part II). *Desalination*, 250: 208-213. –
- Erdem, E., N., Karapinar, R., Donat. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2), 309-314.
- Erdog˘an b.S., et al. 2005. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation *Applied Surface Science* 252, 1324–1331.
- Fabriantio, J., et al. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645.
- Gotoh, T. K., Matsushima, K., Kikuchi. 2004. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads, *Chemosphere* 55, 57 .64.
- Guzel, F. H., Yakut, G., Topal. 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, *Journal of Hazardous Material*. 153, 1275 .1287.
- Han, R., et al. 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 145:496-504.

- Hequet, E., N., Abidi, J.P., Gourlot. 1998. "Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part 1 Methodology", *Journal of Cotton Science* 2: 164-173.
- Lima, E.C., et al. 2008. Application of Brazilian-pine fruit coat as abiosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study, *Journal Hazardous Material*. 155 536–550.
- Meena, A.K., et al. 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 122 (1-2), 161-170.
- Moreno, N., X., Querol, C., Ayora. 2001. Utilization of zeolite Synthesised from coal fly ash for the purification of acid Mine Waters. *Environ Science Technology*. 35, 3526-3534.
- Motsi, T., N.A., Rowson, M.J.H., Simmons. 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Mineral processing*, 92: 42–48.
- Pandy, G.S., P.C., Seth. 1985. Galvanizing Plant Effluent: Appraisal of Pollution Load Current Pollution Research in India. *Environmental Publication*, Karad. P. 209.
- Raji, C., G.N., Manju, T.S., Anirudhan. 1997. Removal of heavy metal ions from water using sawdust – based activated carbon. *Indian journal Engineer Mater Science*, 4: 254- 260.
- Rajic, N., et al. 2009. Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. *Journal of Hazardous Material*. Article in press.
- Rao, M. and A.G., Bhole. 2001. Chromium removal by adsorption using fly ash bagasse. *Journal of Indian Water Works Association*. 1: 97- 100.
- Roccaro, P., C., Barone, G., Mancini. 2007. Vagliasindi, Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. *Desalination*, 210: 205–214.
- Taffarel, S.R., J., Rubio. 2009. On the removal of  $Mn^{2+}$  ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22: 336–343.
- Yavuz, O. Y., Altunkaynak, F., Guzel. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Resource*. 37, 948.