

## بررسی منحنی‌های شکست بستر ستون برای حذف منگنز از محیط‌های آبی با استفاده از ماسه

هادی کیانی<sup>۱\*</sup>، شایان شامحمدی<sup>۲</sup>، مهدی هادی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد آبیاری و زهکشی گروه مهندسی آب دانشگاه زابل

shayan1962@gmail.com

۲- دانشیار گروه مهندسی آب دانشگاه زابل

hadi\_mfr@yahoo.com

۳- مربی مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

تاریخ دریافت: ۹۰/۴/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۱۰

### چکیده

فلزات سنگین غیرقابل تجزیه بوده و می‌توانند در یافت‌های زنده بدن تجمع یابند، بنابراین با تجمع در سرتاسر زنجیره غذایی به سهولت در بدن انسان جذب می‌شوند. از میان این فلزات منگنز به عنوان آلاینده مورد مطالعه قرار گرفت. هدف این تحقیق بررسی حذف منگنز از محیط آبی با استفاده از ستون بستر ثابت از ماسه بادی دشت سیستان است. متغیرهای سرعت جریان، غلظت اولیه منگنز و ارتفاع بستر و تأثیر آنها بر منحنی‌های شکست ستون مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا ماسه بادی به عنوان جاذب از دشت سیستان جمع‌آوری شد و سپس ذرات با اندازه‌های بین ۱۲۵ تا ۱۵۰ میکرون انتخاب شد. برای تهیه محلول ذخیره از تیترازول منگنز (ساخت کارخانه مرک آلمان) استفاده شد. برای حذف منگنز تحت جریان پیوسته، از ستونی شیشه‌ای با ارتفاع ۵۰ سانتیمتر و قطر ۳ سانتیمتر به عنوان راکتور با جریان ثقلی و بستر ثابت مورد استفاده قرار گرفت. به منظور انتقال یون فلزی منگنز از ورودی به ستون، از شیلنگ‌های پلاستیکی استفاده شد. نتایج تحقیق نشان داد که حداکثر بارده جذب منگنز با ماسه بادی در pH معادل ۴، برابر ۷۱/۵٪ است. همچنین، نتایج تحقیق نشان داد که جذب سطحی منگنز در ستون بستر ثابت با استفاده از ماسه بشدت به دبی جریان، غلظت اولیه و ارتفاع بستر وابسته است. نتایج آزمایش نشان داد که زمان شکست با افزایش دبی جریان و غلظت اولیه، افزایش می‌یابد، همچنین ظرفیت جذب با افزایش ارتفاع ستون افزایش می‌یابد. ارزیابی مشخصه‌های ستون بستر نشان داد که مدل زمان سرویس بستر خالی از تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی برخوردار است.

### کلید واژه

جذب منگنز، ستون بستر ثابت، ماسه بادی، ایزوترم جذب، مدل BDST

### سرآغاز

فلزات سنگین به‌علت غیرقابل تجزیه بودن می‌توانند در یافت‌های زنده انباشته شوند، بنابراین با تجمع در سرتاسر زنجیره غذایی به سهولت در بدن انسان جذب می‌شوند. حتی غلظت‌های خیلی کم آنها می‌تواند موجب بحران فیزیولوژیکی یا آسیب‌های عصبی شود (Wong, et al., 2003). منگنز بر دستگاه تنفسی و مغز اثر سوء داشته و نشانه‌های آن توهم، فراموشی و آسیب‌های عصبی است. منگنز همچنین می‌تواند باعث پارکینسون، انسداد رگ‌های جگر (انسداد جریان خون) و برونشیت (آماس نایژه) شود. زمانی که مردها برای مدت زمان طولانی در معرض منگنز قرار می‌گیرند، ممکن است توانایی جنسی خود را از دست بدهند. نشانه‌های مشخصه مسمومیت منگنز، شامل جنون حیوانی، کند ذهنی، سستی

ماه‌چچه‌ها، سردرد و بیخوابی است. بنابراین حذف فلزات سنگین از فاضلاب قبل از این که وارد شبکه فاضلاب، یا آبهای محیط زیست شوند، ضروری است (Mohan and Sreelakshmi, 2008).

شیوه‌های مختلفی برای تصفیه آبهای آلوده به فلزات سنگین وجود دارد که از جمله آنها، ترسیب شیمیایی (Perret, et al., 2000)، تبادل یونی (Inglezakis, et al., 2006)، تبادلی (Gonzalez, et al., 2006)، و فیلتراسیون (Bouranenea, et al., 2001، Mier, et al., 2002، al., 2002، Ritchie, et al., 2002) است.

در حقیقت، فلزات سنگین با غلظت‌های بسیار کم در آبهای طبیعی وجود دارند (Vilensky, et al., 2002)، بنابراین، این روشها به دلیل هزینه زیاد آنها به طور گسترده مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. تحت این شرایط، یکی از روشهای موثر، و مقرون به صرفه، روش

آب بدون یون بخوبی شسته شدند. در تمامی آزمایش‌ها، ترکیب محلول و جاذب روی یک شیکر رفت و برگشتی با سرعت ۱۱۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. کلیه محلول‌ها از صافی واتمن شماره ۴۰ گذرانده شد و غلظت منگنز باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروکوانت (ساخت کارخانه مرک آلمان) اندازه‌گیری شد. در کلیه مراحل آزمایش، دمای اتاق در محدوده ۲۲ تا ۲۴ درجه سانتیگراد کنترل شد. گفتمی است که در تمامی آزمایش‌ها pH محلول با استفاده از اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم تنظیم شد و pH محلول در هر مرحله با دستگاه pH متر (مدل PTR 79) اندازه‌گیری شد.

### تهیه جاذب

ابتدا جاذب ماسه بادی از دشت سیستان جمع‌آوری شد. ماسه‌ها را از الک نمره ۱۰۰ و ۱۲۰ گذرانده و در اندازه‌هایی بین ۱۲۵ تا ۱۵۰ میکرون، تهیه شدند. در پایان پس از شسته شدن توسط آب مقطر، بمدت ۲۴ ساعت داخل گرمخانه در حرارت ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار داده تا خشک شود (Taqvi, et al., 2007). نمونه‌ها تا مرحله آزمایش درون نایلون در آزمایشگاه نگهداری شدند. برخی از خصوصیات ماسه مورد استفاده در این تحقیق در جدول شماره (۱) ارائه شده است.

جدول شماره (۱): خصوصیات ماسه

مقدار	خصوصیات
۰/۱۳۷۵	میانگین قطر ذرات (mm)
۲/۵	چگالی واقعی ( $g/cm^3$ )
۱/۴۱	چگالی ظاهری ( $g/cm^3$ )
۱۱/۷۸	سطح ویژه ( $m^2/g$ )
۰/۵	درصد رطوبت

### آزمایش‌های ناپیوسته

آزمایش‌های ناپیوسته برای تعیین pH، زمان تعادل، تعیین مدل ایزوترم مطلوب و ظرفیت جذب منگنز در جرم‌های مختلف انجام گرفت.

### تعیین pH بهینه جاذب

تعداد ۷ ارلن ۲۵۰ میلی لیتری را برداشته، مقدار ۱ گرم از جاذب ماسه توزین، و داخل هر یک از ارلن‌ها ریخته شد. سپس محلول فلزی با غلظت ۷/۸۵ میلی گرم بر لیتر به هر یک از ارلن‌ها اضافه شد. pH های مختلف (۲ تا ۸) مورد تحقیق قرار گرفت (Zhou; Harris & Ramelow, 1990; Deng & Ting, 2005)

جذب است (Qu, 2008). برخی کانی‌ها مانند رس (Dafonseca, et al., 2006), ماسه (Canan, et al., 2009 Varlikli, et al., 2009) و زئولیت (Taffarel, et al., 2009) به عنوان جاذب ارزان قیمت برای حذف فلزات سنگین استفاده می‌شوند.

استفاده از جاذب‌های طبیعی و جایگزینی آنها با جاذب‌های مصنوعی وارداتی، مخصوصاً برای کشورهای در حال توسعه بسیار اهمیت دارد (Al-Anber, et al., 2008).

منشاء اصلی ماسه بادی دشت سیستان، بستر دریاچه هامون هیرمند جنوبی است. مطالعات کانی شناسی رسوبات بادی دشت سیستان نشان می‌دهد که بیشترین کانی‌های موجود در تمام نمونه‌های برداشت شده، مربوط به کوارتز، کلسیت، بیوتیت، ژیپس، اورتوز و رس است (فراهی، ۱۳۸۸).

امروزه در اکثر مطالعات جذب سطحی، حذف هر آلاینده مورد مطالعه، به صورت منقطع مورد بررسی قرار می‌گیرد. با استفاده از این مطالعات، اطلاعات با ارزشی از عملکرد جاذب و توانایی آن در حذف آلاینده به دست خواهد آمد، اما آنچه در عمل، در خصوص فرایند جذب سطحی با جاذب در مقیاس آزمایشگاهی صورت می‌گیرد، استفاده از ستون‌های جاذب است (Hadi, et al., 2010) و (Mohan and Sreelakshmi, 2008).

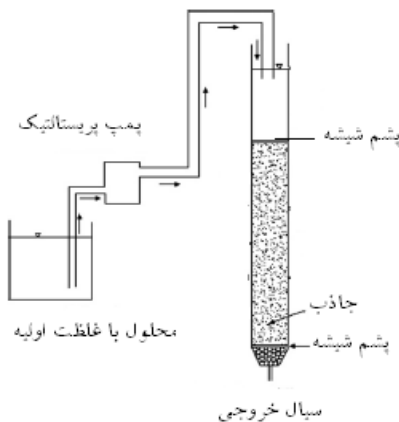
به منظور طراحی بهینه فرایند جذب سطحی در مقیاس صنعتی لازم است تا مدل سازی و شبیه سازی دقیقی از رفتار دینامیکی سیستم جذب سطحی بستر ثابت صورت گیرد. لازمه طراحی صحیح و خالی از نقص فرایندهای ستونی جذب سطحی، پیش‌بینی پروفیل غلظت - زمان، یا همان منحنی شکست برای جریان خروجی از ستون است (Thomas., 1998).

هدف از این تحقیق، بررسی منحنی‌های شکست بستر ستون برای حذف منگنز از محیط آبی با استفاده از ماسه بادی دشت سیستان است. همچنین اثر سرعت جریان، غلظت اولیه منگنز و ارتفاع بستر با شکل منحنی‌های شکست آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### مواد و روشها

#### تهیه محلول

محلول ذخیره (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) با استفاده از تیترازول منگنز (ساخت کارخانه مرک آلمان) ساخته شد. در کلیه آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی لیتری، ۵۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. در هر مرحله ظروف با اسید و سپس با



شکل شماره (۱): شکل ستون بستر

برای بررسی تاثیر ارتفاع ستون بر منحنی‌های شکست، محلول یون فلزی منگنز با غلظت اولیه ۷/۸۵ میلی‌گرم بر لیتر و دبی ۲/۶ میلی لیتر بر دقیقه به داخل ستون با ارتفاع‌های متفاوت (۲/۵، ۵، ۷/۵ سانتیمتر) پمپاژ شد. همچنین برای بررسی غلظت، از ۲ غلظت ۴/۳ و ۱۲/۳ میلی‌گرم بر لیتر با دبی ۲/۶ میلی لیتر بر دقیقه و ارتفاع بستر ثابت ۵ سانتیمتر استفاده شد. همچنین برای بررسی اثر نرخ جریان، از دو نرخ ۱/۵۶ و ۵/۵ میلی لیتر در دقیقه و غلظت اولیه ۷/۸۵ میلی‌گرم بر لیتر و ارتفاع ۵ سانتیمتر استفاده شد. در تمام آزمایش‌های ستون، محلول یون فلزی توسط پمپ به داخل ستون تزریق و سپس در فواصل زمانی مختلف، از خروجی ستون نمونه‌برداری شد. زمان‌های نمونه‌برداری در برگه ثبت اطلاعات ثبت شد. در ادامه، نمونه‌های خروجی در سل‌های ۱۰ میلی لیتری ریخته و سپس غلظت فلز در آنها اندازه‌گیری شد.

ضمناً برای جلوگیری از خطای ناشی از ورود گرد و غبار به داخل نمونه، قبل از هر آزمایش بستر ستون به مدت ۳۰ دقیقه شست‌وشو شد.

### معرفی مدل BDST<sup>1</sup>

نتایج حاصل از آزمایش در مقیاس پایلوت به عنوان اطلاعات پایه‌ای در طراحی ستون، در مقیاس واقعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تعداد زیادی از مدل‌های ریاضی مختلف به منظور طراحی ستون‌های جاذب ارائه شده است که در میان آنها مدل پیشنهاد شده توسط بوهارت و آدامز (Bohart, Adams, 1920) امروزه به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مدل به عنوان مدل BDST معرفی شده است. معادله بوهارت و آدامز که بر مبنای تئوری سرعت واکنش سطحی است، می‌تواند به صورت زیر بیان شود.

(et al., 1991). محلول‌ها روی شیکر گذاشته شدند و بعد از سپری شدن مدت زمان ۳۰۰ دقیقه، نمونه‌ها به ترتیب از روی شیکر برداشته شدند.

### تعیین زمان تعادل جذب

تعداد ۱۲ ارلن را انتخاب و در هر یک از آنها محلول فلز منگنز با غلظت ۷/۸۵ میلی گرم بر لیتر ریخته شد. همچنین، مقدار ۱ گرم از جاذب ماسه در هر یک از ارلن‌ها ریخته و در pH بهینه بر روی شیکر گذاشته شد. بعد از سپری شدن زمان‌های مختلف (از صفر تا ۱۸۰ دقیقه)، غلظت منگنز باقیمانده در محلول اندازه‌گیری شد.

### معادلات تعادلی یا ایزوترم‌های جذب

مدل‌های تعادلی یا ایزوترم جذب شامل معادلاتی است که در زمان تعادل و در دمای نسبتاً ثابت به کار می‌روند. برای انجام آزمایش‌های جذب ایزوترم، مقادیر جاذب از ۱ تا ۱۰ گرم بر لیتر انتخاب و در ارلن‌های حاوی محلول ۷/۸۵ میلی گرم بر لیتر منگنز ریخته شد. سپس مدل‌های جذب ایزوترم شامل مدل فروندلیچ، لانگمویر، بر داده‌های حاصل از آزمایش برآزش داده شدند (Freundlich, 1906, Langmuir, 1918).

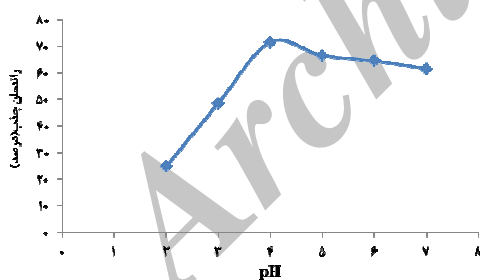
برای برآزش مدل‌های تعادلی بر داده‌های حاصل از آزمایش از شکل غیرخطی معادلات و از نرم‌افزار Matlab استفاده شد. در این تحقیق، برای ارزیابی مدل‌ها از معیارهای ارزیابی مجذور میانگین مربعات خطا و میانگین انحراف خطا و میانگین قدر مطلق خطا و  $R^2$  استفاده شد.

### آزمایش‌های ستونی

در این تحقیق، برای حذف منگنز با ماسه بادی دشت سیستان، ستونی از جنس شیشه با ارتفاع ۵۰ سانتیمتر و قطر ۳ سانتیمتر به عنوان راکتوری با جریان ثقلی و بستر ثابت مورد استفاده قرار گرفت. برای جلوگیری از خروج جاذب، در ابتدا و انتهای ستون از پشم شیشه استفاده شد، در انتهای ستون، شیر تخلیه تعبیه شد که از آن برای برداشت نمونه‌ها استفاده شد.

به منظور انتقال یون فلزی منگنز از ورودی به ستون، از شیلنگ‌های پلاستیکی استفاده شد. برای کاهش خطاهای احتمالی ناشی از وجود گرد و غبار در بستر، ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه آب مقطر به داخل ستون (با پمپ پرستالتیک مدل آراباکس) پمپاژ شد. شکل شماره (۱) ستون بستر مورد استفاده را نشان می‌دهد.

یکنواخت افزایش یافت. به طوری که در pH معادل با ۴، بازده جذب به بالاترین مقدار خود (۷۱/۵٪) رسید (Esmaeili & Ghasemi, 2009). سپس با افزایش pH بازده جذب کاهش می‌یابد. بنابراین کلیه آزمایش‌های بعدی جذب منگنز با ماسه در pH بهینه (pH=۴) انجام شد. در pH های کم، افزایش یون هیدروژن باعث رقابت بیشتر  $H^+$  با کاتیون‌های محلول شده و  $H^+$  به جای یون‌های فلزی جذب ماسه می‌شود (Inglezakis, et al., 2002 and Myroslav, et al., 2006). در نتیجه مقدار جذب منگنز کاهش پیدا می‌کند. در pH های بالاتر به علت کاهش مقدار  $H^+$ ، مقدار جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و باعث افزایش مقدار جذب می‌شود (Moreno, et al., 2001 and Alvarez, 2003). کاهش مقدار جذب در pH های بالاتر از ۴ می‌تواند به دلیل استفاده از سود سوزآور (NaOH) برای تنظیم pH باشد. بنابراین براساس واکنش (۱)، منگنز با  $OH^-$  ترکیب شده و به شدت رسوب می‌کند که باعث کاهش میزان جذب منگنز توسط ماسه بادی می‌شود. این نتایج با نتایج مطالعات Erdogan و همکاران (2005)، Lima و همکاران (2008) و Rao و همکاران (2001) مطابقت دارد.



شکل شماره (۲): تأثیر pH بر بازده جذب منگنز توسط ماسه

### تعیین زمان تعادل جذب

شکل شماره (۳) تغییرات مقدار جذب منگنز با زمان را با جاذب ماسه نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، برای یک جرم ثابت، با افزایش زمان تماس بازده جذب منگنز نیز افزایش می‌یابد، به طوری که با افزایش زمان از صفر تا ۳۵ دقیقه، سرعت جذب بسیار زیاد است (Motsi, et al., 2009 Rajic, et al. and Taffarel, et al., 2009). بعد از زمان ۳۵ دقیقه، سرعت جذب کاهش یافته تا به یک مقدار ثابت می‌رسد. سرعت ثابت در زمان ۳۵ دقیقه که به آن

$$t = \left( \frac{N_0}{C_0 V} \right) X - \frac{1}{K C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (5)$$

$C_0$  غلظت اولیه محلول فلز (mg/L)،  $C_b$  غلظت پیش‌بینی شده در نقطه شکست (mg/L)،  $k$  ثابت سرعت جذب سطحی (L/mg.min)،  $N_0$  ظرفیت جذب (mg/L)،  $X$  ارتفاع بستر (cm)،  $V$  سرعت خطی تزریق فاضلاب به بستر (cm/min)،  $t$  زمان در سرویس ستون (min).

معادله بوهارت و آدامز (معادله ۵) برای تعیین زمان سرویس (t) از یک ستون با ارتفاع بستر  $X$  استفاده شد. با قرار دادن صفر در رابطه بالا به جای  $t$  و حل معادله برای  $X$  معادله (۶) حاصل می‌شود.

$$x_0 = \frac{V}{K N_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (6)$$

$X_0$  برابر با حداقل ارتفاع لازم ستون برای تامین غلظت خروجی  $C_b$  است. همچنین تحت عنوان عمق بستر بحرانی معروف است.

برای جمع آوری داده‌های آزمایشی در روش بوهارت و آدامز حداقل نه ستون ضروری است که وقت گیر و پرهزینه است، هوتچینز در سال ۱۹۷۳ معادله بوهارت و آدامز را اصلاح کرد، به طوری که در آن فقط به سه ستون برای جمع آوری داده‌های آزمایشی نیاز است. این مدل به مدل زمان در سرویس عمق بستر (BDST) معروف است. معادله بوهارت و آدامز می‌تواند به صورت زیر نیز بیان می‌شود.

$$t = aX + b \quad (7)$$

$$a = \text{slop} = \frac{N_0}{C_0 V} \quad (8)$$

$$b = \text{intercept} = -\frac{1}{K C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (9)$$

### نتایج و بحث

#### تعیین pH بهینه جذب

شکل شماره (۲) تأثیر pH بر بازده جذب منگنز با ماسه را نشان می‌دهد. حداقل بازده جذب در pH=۲ و برابر ۲۴/۸٪ به دست آمد. با افزایش pH، بازده جذب منگنز نیز بتدریج و با شیب تقریباً

ماسه بادی برابر ۰/۵۷ است که نشان می‌دهد مدل لانگمویر از کارایی خوبی برخوردار است. بنابراین بر اساس مدل لانگمویر حداکثر ظرفیت ماسه بادی برای جذب منگنز ۱/۷۳۱ میلی‌گرم بر گرم است.

#### جدول شماره (۴): مشخصه‌های مدل ایزوترم فروندلیچ

RMSE	$R^2$	$n_F$	$K_F$
۰/۰۱۵۵۲	۰/۹۸۶۲	۱/۲۰۸	۰/۱۵۳۹

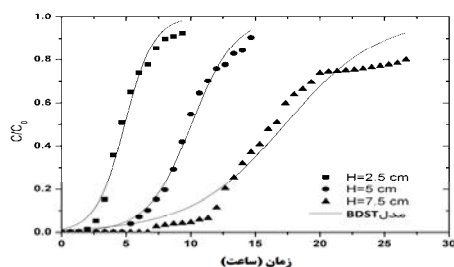
#### جدول شماره (۵): مشخصه‌های مدل ایزوترم لانگمویر

RMSE	$R^2$	$q_{max}$	$K_L$
۰/۰۱۸۸۸	۰/۹۷۹۶	۱/۷۳۱	۰/۰۹۵۳۴

#### بررسی رفتار جذب سطحی ستون

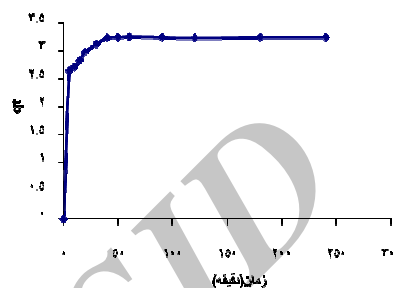
##### بررسی ارتفاع

شکل شماره (۴) منحنی شکست بستر را برای ارتفاع‌های مختلف نشان می‌دهد. زمان شکست ( $C_b = 0.05 C_0$ ) برای ارتفاع بستر ۲/۵، ۵ و ۷/۵ سانتیمتر، به ترتیب ۲/۴، ۵/۴ و ۱۰/۱ ساعت است. همچنین، برای ارتفاع بستر ۲/۵، ۵ و ۷/۵ سانتیمتر، زمان نقطه تخلیه ( $C_b = 0.08 C_0$ ) ستون، به ترتیب ۶/۵، ۱۳ و ۲۶ ساعت به دست آمد. حجم محلول تصفیه شده در نقطه تخلیه ستون، برای ارتفاع بستر ۲/۵، ۵ و ۷/۵ سانتیمتر به ترتیب ۱/۱، ۲/۱۲ و ۳/۹۴ لیتر شد. همان‌طور که در شکل شماره (۴) مشاهده می‌شود، با افزایش ارتفاع بستر از ۲/۵ تا ۷/۵ سانتیمتر مقدار جذب منگنز نیز افزایش می‌یابد. دلیل افزایش ظرفیت جذب را می‌توان ناشی از افزایش زمان تماس دانست. این نتایج با نتایج مطالعات (Kumar Maji, et al., 2007)، (Mohan and Sreelakshmi, 2008)، (Malkoc, et al., 2006)، (al., 2006)، (Deliyani, et al., 2006)، (Mondal, et al., 2009) مطابقت دارد.



شکل شماره (۴): منحنی شکست حذف منگنز توسط ماسه بادی دشت سیستان (بررسی ارتفاع)

زمان تعادل گفته می‌شود، اتفاق می‌افتد. در زمان تعادل، مقدار حداکثر جذب برای ماسه بادی ۳/۲۵ میلی‌گرم بر گرم است. با تقسیم مقدار حداکثر جذب بر زمان تعادل، سرعت متوسط جذب برابر ۰/۰۹۲۸ میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه به دست می‌آید.



شکل شماره (۳): تعیین زمان تعادل جذب یون منگنز توسط ماسه بادی (مقدار جاذب، ۱ گرم بر لیتر، غلظت اولیه محلول ۷/۸۵ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۴)

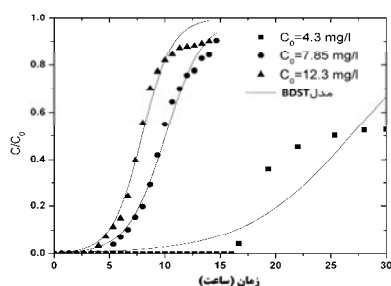
#### معادلات جذب تعادلی

نتایج برازش مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب در جداول شماره (۴ و ۵) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هر دو مدل نتایج آزمایش را بخوبی توصیف می‌کنند، ولی مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۸۶۲، توصیف بهتری از داده‌ها را نشان می‌دهد. مقدار  $n_F$  در مدل فروندلیچ، معادل ۱/۲۰۸ است، که مبین رضامندی جذب است. مقدار  $n_F$  زیاد مبین این است که اثر متقابل بین جاذب و فلزات سنگین، قوی و نیرومند است. وقتی  $1/n_F$  معادل ۱ است، معادله فوق به معادله خطی تبدیل شده و انرژی جذب در تمام نقاط آن یکسان است (شامحمدی حیدری، ۱۳۸۶). اگر مقدار  $n_F$  زیاد شود، یعنی  $1/n_F$  کمتر از یک باشد منحنی به سمت بالا می‌رود و صعودی خواهد بود. شاخص ( $R_L$ ) نیز برای بررسی توانایی استفاده از معادله لانگمویر استفاده می‌شود و به صورت رابطه (۶) بیان می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K \times C_0)} \quad (6)$$

که مقدار  $C_0$  غلظت اولیه محلول و  $K$  ثابت لانگمویر است. اگر مقدار  $R_L > 1$  باشد استفاده از مدل نامناسب، اگر  $R_L = 1$  باشد استفاده از حالت خطی مدل مناسب بوده، اگر  $0 < R_L < 1$  باشد مدل مناسب و اگر  $R_L = 0$  باشد مدل ناکارآمد است (Rajic, et al and Taffarel, et al., 2009). در این تحقیق مقدار  $R_L$  برای

می‌افتد. این مسئله مبین این نکته است که تغییر در گردیدان غلظت بر نرخ اشباع و زمان بستر اثرگذار است (Goel, et al., 2005). به عبارت دیگر، با افزایش غلظت منگنز تعداد بیشتری از جایگاههای جذب در ساختار ماسه با منگنز اشغال می‌شود. از اینرو می‌توان نتیجه‌گیری کرد که فرایند انتشار به غلظت آلاینده ورودی به بستر وابسته است. با افزایش غلظت ورودی، میزان بارگذاری آلاینده با بستر افزایش یافته و نیروی رانش برای انتقال جرم بیشتر می‌شود و ضمن کوتاهتر شدن طول ناحیه انتقال جرم، شکست بستر در زمان کوتاهتری اتفاق می‌افتد (Goel, et al., 2005). نتایج گزارش شده در مطالعات گوپال و همکاران در سال ۲۰۰۹ در جذب جیوه، نتایج این مطالعه را تأیید می‌کنند (Goyal, et al., 2009). در این مطالعه منحنی‌های شکست برای یون فلزی جیوه بر روی جاذب‌های کربن فعال گرانولی و کربن فعال به‌دست آمده از کتان به شکل S است و با افزایش ارتفاع بستر زمان شکست افزایش می‌یابد اما با افزایش دبی و غلظت ورودی زمان شکست کاهش یافته است. همچنین در مطالعه کومار ماجی و همکاران در جذب آرسنیک با خاک سرخ در سال ۲۰۰۷ نتایج مشابهی به‌دست آمد، نتایج بررسی اثر غلظت اولیه بر عملکرد ستون جاذب در این مطالعه نشان داده است که با افزایش غلظت ورودی به ستون، زمان شکست کاهش یافته است که ممکن است به علت پر شدن سریع مکان‌های جذب سطحی باشد (Kumar Maji, et al., 2007).



شکل شماره (۶): منحنی شکست حذف منگنز با ماسه بادی

دشت سیستان (بررسی غلظت)

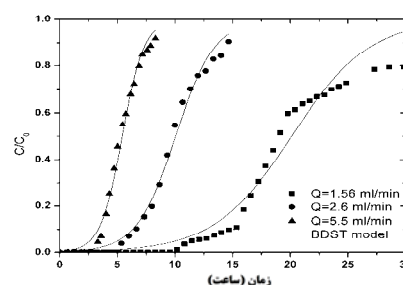
#### ارزیابی مشخصه‌های جذب ستونی

در جدول شماره (۶) مشخصه‌های مدل BDST در شرایط عملیاتی مختلف ستون، برای جذب منگنز نشان داده شده است، همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش ارتفاع ستون ورودی به دلیل افزایش سطح جذب، مقدار ظرفیت جذب ماسه افزایش یافته است (Mohan and Sreelakshmi, 2008). همچنین با کاهش

#### بررسی دبی

شکل شماره (۵) منحنی شکست بستر ستون برای جذب منگنز در دبی‌های اولیه ۱/۵۶، ۲/۶ و ۵/۵ میلی لیتر بر دقیقه ارتفاع، بستر ثابت ۵ سانتیمتر و غلظت اولیه ۷/۸۵ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. زمان شکست (مطابق با  $C_b = 0.05 C_0$ ) به ترتیب برای نرخ جریان ۱/۵۶، ۲/۶ و ۵/۵ میلی لیتر ۱۲/۱، ۵/۴ و ۳/۵ ساعت به‌دست آمد.

همان‌گونه که در شکل شماره (۵) نشان داده شده است، به طور کلی زمان شکست ستون با افزایش دبی کمتر می‌شود، در حالی که شیب منحنی‌های شکست افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، برای عبور حجم ثابت محلول از ستون بستر، با کاهش دبی، زمان تماس بیشتر شده در نتیجه زمان شکست نیز افزایش می‌یابد. این نتایج با نتایج (Futalan, et al., 2010)، (Li, et al., 2009)، (Maji, et al., 2007)، (Goyal, et al., 2009) و (Balci, et al., 2010) مطابقت دارد.



شکل شماره (۵): منحنی شکست حذف منگنز توسط

ماسه بادی دشت سیستان (بررسی دبی)

#### بررسی غلظت

شکل شماره (۶) منحنی شکست ستون را برای جذب منگنز در غلظت‌های اولیه ۴/۳، ۷/۸۵ و ۱۲/۳ میلی گرم بر لیتر، دبی ورودی ۲/۶ میلی لیتر بر دقیقه و ارتفاع بستر ۵ سانتیمتر نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت منگنز، زمان رسیدن به نقطه شکست و تخلیه هر دو کاهش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه کمتر، منحنی‌های شکست کشیده‌تر، شیب آنها کمتر، در نتیجه نقاط شکست و تخلیه ستون در زمان‌های طولانی‌تری اتفاق می‌افتد. هرچه غلظت ورودی فاضلاب بیشتر باشد، شیب منحنی‌های شکست بیشتر شده و شکست بستر طی زمان کمتری اتفاق

درصد اشباع‌های مختلف ستون نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تغییرات زمان سرویس با عمق بستر خطی است که درستی مدل BDST را برای مطالعات پیوسته ستون نشان می‌دهد.

دبی ورودی به ستون به دلیل افزایش زمان تماس یون منگنز با بستر، ظرفیت جذب افزایش یافته است. به عبارت دیگر، در دبی‌های بالاتر، نرخ انتقال جرم افزایش می‌یابد، و این مسئله باعث تسریع در زمان رسیدن به نقطه اشباع می‌شود (Ko, et al., 2000). شکل شماره (۷) رابطه ارتفاع با زمان سرویس بستر را برای

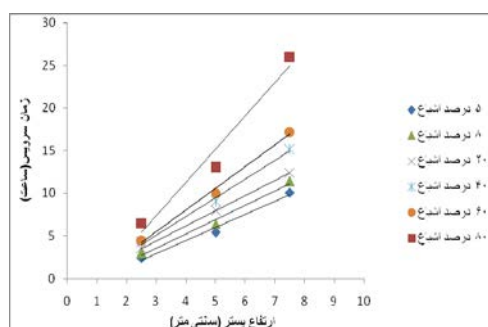
جدول شماره (۶): مشخصه‌های مدل BDST در شرایط عملیاتی مختلف ستون در جذب منگنز

دبی ( $\text{ml min}^{-1}$ )	طول (cm)	C $\text{mg l}^{-1}$	$N_0$ $\text{mg l}^{-1}$	ظرفیت (mg/g)	K ( $\text{Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	Reduced Chi-Sqr	R2
۲/۶	۲/۵	۷/۸۵	۱/۵۷۱۶۵	۰/۰۰۱۰۵۵	۰/۰۰۵۹۳	۰/۰۰۲۶۳	۰/۹۸۲۳۶
۲/۶	۵	۷/۸۵	۵۱/۵۹۳	۰/۰۳۴۶۲۶	۰/۰۰۳۹۱	۰/۰۰۱۰۷	۰/۹۹۱۱
۲/۶	۷/۵	۷/۸۵	۱۸۹/۱۴۳۷	۰/۱۲۶۹۴۲	۰/۰۰۱۸۱	۰/۰۰۴۳۵	۰/۹۶۰۱۸
۵/۵	۵	۷/۸۵	۱/۴۷۶۲۸	۰/۰۰۰۹۹۱	۰/۰۰۶۹۹	۰/۰۰۱۳۶	۰/۹۸۹۶۳
۱/۵۶	۵	۷/۸۵	۲۴۰/۲۸۸۶۴	۰/۱۶۱۲۶۸	۰/۰۰۱۹۶	۰/۰۰۳۳۹	۰/۹۶۳۵۴
۲/۶	۵	۱۲/۳	۱۹/۷۳۵۹۷	۰/۰۱۳۲۴۶	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۲۳۶	۰/۹۸۴۳۵
۲/۶	۵	۴/۳	۳۶۸/۸۹۳۴۳	۰/۲۴۷۵۷۹	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۴۷۵	۰/۸۵۰۳۱
۲/۶	۵	۷/۸۵	۵۱/۵۹۳	۰/۰۳۴۶۲۶	۰/۰۰۳۹۱	۰/۰۰۱۰۷	۰/۹۹۱۱
۲/۶	۵	۷/۸۵	۵۱/۵۹۳	۰/۰۳۴۶۲۶	۰/۰۰۳۹۱	۰/۰۰۱۰۷	۰/۹۹۱۱

جدول شماره (۷) درج شده است. با استفاده از شیب و عرض از مبدا خطوط برازش داده شده می‌توان مشخصه‌های طرح، مانند  $N_0$  و K را از معادله ۸ و ۹، و همچنین از معادله ۶ حداقل ارتفاع بستر بحرانی  $X_0$  را به دست آورد.

همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش میزان اشباع بستر از ۵ درصد به ۴۰ درصد، مقدار ظرفیت جذب ستون افزایش یافته است. علت افزایش ظرفیت جذب با افزایش درصد اشباع ستون به دلیل افزایش زمان تماس منگنز با ستون بوده که فرصت کافی برای جذب منگنز تأمین خواهد شد (Hadi., 2010).

این نتایج با نتایج مطالعات (Maji, et al., 2007) و (Ahamad and Jawed., 2010) مطابقت دارد.



شکل شماره (۷): تغییرات زمان سرویس بستر در مقابل تغییر عمق بستر در نسبت‌های مختلف اشباع بستر در جذب منگنز

جزئیات معادله برازش داده شده بین زمان سرویس و عمق بستر، و مقادیر متناظر  $R^2$  در نسبت‌های مختلف اشباع بستر و همچنین مشخصه‌های سرعت جذب سطحی (K)، ظرفیت جذب ( $N_0$ ) و حداقل ارتفاع ستون با استفاده از معادلات BDST در

جدول شماره (۷): معادله برازش داده شده بین زمان سرویس و عمق بستر و مقادیر محاسبه شده ثابت‌های مدل BDST

در جذب منگنز با استفاده از روش رگرسیون خطی

$\frac{C}{C_0}$	معادله برازش داده	$R^2$	$N_0$	K	$X_0$
۰/۰۵	$t = 1.54X - 1.73$	۰/۹۸۴	۴/۴۶۶	۰/۲۱۶۸	۱/۰۹
۰/۰۸	$t = 1.68X - 1.466$	۰/۹۸۸	۴/۸۷۲	۰/۲۵۵۸	۱/۷۲
۰/۲	$t = 1.78X - 0.933$	۱	۵/۱۶۲	۰/۴۰۱۹	۰/۲۴
۰/۴	$t = 2.2X - 1.533$	۰/۹۹۴	۶/۳۸	۰/۲۴۴۶	۰/۰۹۵

**نتیجه گیری**

ارتفاع ستون افزایش می‌یابد. نتایج بررسی منحنی‌های شکست به منظور تحلیل تأثیر مشخصه‌هایی مانند غلظت اولیه، ارتفاع بستر و دبی ورودی نشان می‌دهد که منحنی‌های شکست به دست آمده، تفاوت چشمگیری با منحنی‌های شکست ایده‌آل که به شکل حرف S هستند، ندارند. ارزیابی مشخصه‌های ستون بستر نشان داد که مدل BDST از تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی برخوردار است.

**یادداشت****1- Bed Depth Service Time**

نتایج تحقیق نشان داد که حداکثر بازده جذب منگنز توسط ماسه بادی در pH معادل ۴، برابر ۷۱/۵٪ می‌باشد. معادلات فروندلیچ و لانگمویر داده‌های ایزوترم جذب را بخوبی توصیف می‌کنند، ولی مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۸۶ از توانایی بیشتری در توصیف داده‌ها برخوردار است. همچنین، نتایج تحقیق نشان داد که جذب سطحی منگنز در ستون بستر ثابت با استفاده از ماسه بشدت به دبی جریان، غلظت اولیه و ارتفاع بستر وابسته است. نتایج آزمایش نشان داد که زمان شکست با افزایش دبی جریان و غلظت اولیه، افزایش می‌یابد، همچنین ظرفیت جذب با افزایش

**منابع مورد استفاده**

فراهی، م. ۱۳۸۸. منشأیابی رسوبات بادی و تعیین حساسیت رخساره‌های ژئومورفولژیکی به فرسایش بادی در مناطق تاسوکی و شیله. پایان نامه کارشناسی ارشد بیابان‌زدایی. دانشکده منابع طبیعی. دانشگاه زابل.

Ahamad, K.U., M., Jawed. 2010. Breakthrough Column Studies for Iron(II) Removal from Water by Wooden Charcoal and Sand: A low cost approach. *J. Environ. Res.*, 5(1):127-138

Alvarez-Ayuso, E., A., Garcia-Sanchez, X., Querol. 2003. Purification of metal electroplating waste waters using windy sands. *Water Res.* 37, 4855-4862.

Al-Anber, Z.A., M., Abu Dayeh. 2008. Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Hazardous Materials*, 151: 194-201

Balci, B., O., Keskinan, M., Avci. 2010. Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of Eucalyptus camaldulensis barks in fixed-bed system. *Expert Systems with Applications*. 38, 949-956

Bohart, G.S., E.Q., Adams. 1920. Some Aspects of the Behavior of Charcoal with Respect to Chlorine. *J. Am. Chem. Soc.*; 43: 544-523

Bouranenea, S., et al. 2008. Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nano filtration polyamide membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(1): 150-157.

Canan, V., et al. 2006. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*. B137, 288-292.

Da-Fonseca, M.G., M.M., De-Oliveira, L.N.H., Arakaki. 2006. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*. B137, 288-292.

Deliyani, E.A., E.N., Peleka, k.A., Matis. 2010. Sorption of metal ions from Aqueous solution on fixed-beds of Iron-based Adsorbents.

Deng, S., Y.P., Ting. 2005. *Water Res.* 39: 2167.

Erdog˘an, b., 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.



- Esmaeili, A., S., Ghasemi. 2009. Evaluation of the Activated Carbon Prepared of Algae Marine *Gracilaria* for the Biosorption of Ni (II) from Aqueous Solutions. *World Applied Sciences Journal*, 6 (4): 515-518.
- Freundlich, H.M. 1906. Uber die adsorption in lasungen. *Z. Phys. Chem.* 57: 385-470.
- Futalan, et al. 2010. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers*, 5072, 8.
- Goel, J., et al. 2005. Removal of Lead (II) by Adsorption Using Treated Granular Activated Carbon: Batch and Column Studies. *J. Hazard. Mater.*; B125: 220-211
- Gonza'lez-Mun'oz, M.J., et al. 2006. Recovery of heavy metals from metal industry wastewaters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination*, 200(1-3): 742-744.
- Goyal, M., M., Bhagat, R., Dhawan. 2009. Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns. *Journal of Hazardous Materials*. 171, 1009-1015
- Hadi, M., M.R., Samarghandi, G., McKay. 2010. Simplified Fixed Bed Design Models for the Adsorption of Acid Dyes on Novel Pine Cone Derived Activated Carbon. *Journal of Water Air Soil Pollut.* DOI 10.1007/s11270-010-0635-2
- Harris, P.O., G.J., Ramelow. 1990. *Environ. Sci. Technol.* 24: 220.
- Inglezakis, V.J., M.D., Loizidou, H.P., Grgoroulou. 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 Research*, 36(11): 2784-2792.
- Ko D.C.K., J.F., Porter, G., McKay. 2000. Optimized Correlations for the Fixed Bed Adsorption of Metal Ions on Bone Char. *Chem. Eng. Sci.*; 55: 5829-5819
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40: 1361-1403.
- Li, Ch., P., Champagne. 2009. Fixed-bed column study for the removal of cadmium (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions using peat and mollusk shells. *Journal of Hazardous Materials*. 171, 872-878.
- Lima, E.C. et al. 2008. Application of Brazilian-pine fruity coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study, *Journal Hazardous Material*. 155 536-550.
- Maji, S.K., et al. 2007. Modeling and fixed bed column adsorption of As(III) on laterite soil. *Journal of Separation and Purification Technology* 56 (2007) 284-290
- Malkoc, E., Y., Nuhoglu. 2006. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. B135, 328-336.
- Mier, M.V., et al. 2001. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multicomponent ionic exchange. *Water Research*, 35(2): 373-378.
- Mohan, S., G., Sreelakshmi. 2008. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk *Journal of Hazardous Materials*. 153, 75-82.
- Mondal, M.K. 2009. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Environmental Management*. 90, 3266-3271

- Moreno, N. X., Querol, C., Ayora .2001. Utilization of windy sand Synthesized 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 windy sand. *Mineral processing*, 92: 42-48.
- Myroslav, S. et al. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 304, 21-28.
- Perret, S., et al .2000. Polarographic study of the removal of cadmium (II) and lead (II) from dilute aqueous solution by a synthetic flocculant. Comparison with copper (II) and nickel (II). *Water Research*, 34(14): 3614-3620
- Qu, J.H. 2008. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environment Sciences*, 20(1): 1-13.
- 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., A.G., Bhole .2001. Chromium removal by adsorption using fly ash bagasse. *Journal of Indian Water Works Association*. 1: 97- 100.
- Ritchie, S.M.C., D., Bhattacharyya .2002. Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation. *Journal of Hazardous Materials*, 92(1): 21-32.
- Taffarel, S.R., J., Rubio .2009. On the removal of  $Mn^{2+}$  ions by adsorption onto natural and activated Chilean windy sands. *Minerals Engineering*, 22: 336-343.
- Taqvi, S.I.H., S., Hasany, M.I., Bhangar .2007. Sorption profile of Cd(II) ions onto beach sand from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 141, 37-44.
- Thomas, W.J. , B., Crittenden .1998. *Adsorption Technology and Design*: Elsevier Science & Technology Books.
- Varlikli, C., et al .2009. *Adsorption of dyes on Sahara deser.* 3, Humana press Inc.: Totowa, New jersey.
- Vilensky, M.Y., B., Berkowitz, A., Warshawsky .2002. In situ remediation of groundwater contaminated by heavy- and transition-metal ions by selective ion-exchange methods. *Environmental Science & Technology*, 36(8): 1851-1855.
- Wong, K.K., et al .2003. Removal of Cu (II) and Pb(II) by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere* 50 23-28.
- Zhou, J.L., R.J., Kiff, J., Chem. 1991. *Technol. Biotechnol.* 52: 317.