

حذف منگنز از محلول‌های آبی با استفاده از بستر کلینوپتیلولایت پوشش داده شده با دی اکسید منگنز

محمد رضا مسعودی نژاد^۱، اکبر اسلامی^۲، مریم خشیج^{۲*}

۱. مرکز تحقیقات ارتقای ایمنی و پیشگیری از مصدومیت‌ها، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۲. گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده:

سابقه و هدف: سمیت و ماهیت غیر قابل تجزیه Mn^{2+} که به طرق مختلف مانند تخلیه فاضلاب صنایعی چون متالوژی، آبکاری فلزات و نیز محتوی بالای منگنز در آب‌های زیرزمینی به دلیل شرایط زمین‌شناختی، ضرورت حذف این فلز از منابع آب اجتناب‌ناپذیر است. لذا هدف این مطالعه بررسی کارایی کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده با پرمنگنات پتاسیم، جهت حذف Mn^{2+} از آب است. روش بررسی: در این مطالعه از کلینوپتیلولایت سمنا جهت انجام آزمایش‌ها استفاده گردید. قبل از استفاده، کلینوپتیلولایت خرد و به اندازه (۳-۵، ۷-۷، ۱۰-۷ mm) تبدیل و الک شدند. جاذب با روش‌های استاندارد با اکسیداسیون پرمنگنات پتاسیم به منظور پوشش MnO_2 بر سطح کلینوپتیلولایت آماده‌سازی گردید و برای انجام آزمایش‌ها استفاده گردید. تأثیر متغیرهایی چون زمان تماس، غلظت و اندازه جاذب، غلظت اولیه Mn^{2+} و pH بر راندمان حذف Mn^{2+} مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD بعد از اصلاح ژئولیت برای تعیین مشخصات ساختاری ژئولیت به عمل آمد.

یافته‌ها: نتایج این مطالعه نشان داد، توانایی کلینوپتیلولایت هنگامی که با پرمنگنات پتاسیم تیمار می‌گردد، در جذب منگنز ارتقاء و ماکزیم ظرفیت جذب کلینوپتیلولایت برابر با ۰/۲۳ میلی‌گرم بر گرم باراندمان حذف برابر با ۹۵٪ با غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۱ گرم با اندازه (۳-۱) میلی‌متر به دست آمد. همچنین راندمان حذف منگنز با افزایش غلظت اولیه از ۱ به ۵ میلی‌گرم بر لیتر، افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج، pH بهینه و زمان تعادل در این آزمایش‌ها به ترتیب برابر با ۷ و زمان تعادل ۱۵ دقیقه است. نتیجه‌گیری: نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج، کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده توسط پرمنگنات پتاسیم قادر به جذب Mn^{2+} از آب می‌باشد. علاوه بر این استفاده از کلینوپتیلولایت به دلیل ماهیت غیر سمی، هزینه کم و در دسترس بودن از نظر اقتصادی قابل توجیه است.

واژگان کلیدی: کلینوپتیلولایت، ژئولیت اصلاح‌شده، Mn^{2+} ، جذب

مقدمه

شیمیایی، آلیاژ آهن و فولاد و به عنوان یک مشکل زیست محیطی بزرگ در دنیا و باعث اثرات سوئی بر سلامت انسان و محیط زیست می‌گردد. فلزات می‌توانند در بدن ارگانسیم‌های

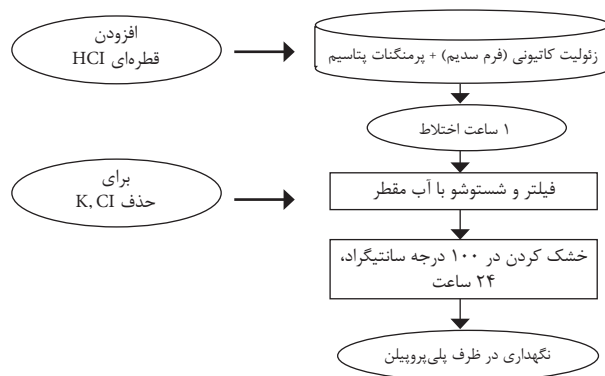
ورود فلزات سنگین به اکوسیستم به طرق مختلف همچون تخلیه فاضلاب صنایعی چون آبکاری فلزات، متالوژی، صنایع

زنده و لایه‌های آلی خاک تجمع کرده و باعث آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و در بعضی از موارد آلودگی هوا را نیز در پی داشته باشد (۱). اغلب منابع آب‌های زیرزمینی محتوی منگنز معمولاً به شکل بی کربنات $\text{Me}(\text{HCO}_3)_2$ هستند که به طور معمول و بسته به شرایط زمین‌شناختی، نوع و جنس خاک و ... میانگین غلظت منگنز در آب‌های زیرزمینی در محدوده بین ۰/۵-۳ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. در حالی که بر اساس استاندارد EPA حد مجاز این فلز سنگین در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر ذکر گردیده است (۲-۳). این در حالی است که منگنز در غلظت‌های بالاتر از ۰/۱ میلی گرم بر لیتر باعث ایجاد رنگ و لکه بر روی پارچه و لباس و زنگ‌زدگی در تجهیزات، انسداد غشاها، خطوط لوله و رسوب در تانک‌های بخار، و در غلظت‌های پایین‌تر از ۰/۰۲ میلی گرم بر لیتر به مرور زمان باعث رسوب در پمپ‌ها و شیرآلات و مهم‌تر از همه ایجاد طعم و بو در منابع آبی می‌گردد (۴). علاوه بر این به دلیل سمی بودن و ماهیت غیر قابل تجزیه این فلز که باعث آسیب‌های شدید در کلیه‌ها، شش‌ها، آسیب‌های گوارشی و در غلظت‌های بالاتر منجر به تحریک سیستم عصبی می‌گردد و با توجه به مشکلات ذکر شده در بالا، لزوم حذف منگنز از محلول‌های آبی و پساب‌های صنعتی و تجاری ضروری است (۵). روش‌های متداول حذف منگنز به طور معمول استفاده از اکسیدکننده‌های قوی چون پرمنگنات پتاسیم، کلر، ازن، دی‌اکسید کلر و هیپوکلریت کلسیم می‌باشد (۶). به علت اکسیداسیون بسیار آهسته منگنز محلول (Mn^{2+}) به فرم‌های نامحلول آن (Mn^{3+} ، Mn^{4+}) و نیاز به تنظیم و تطبیق pH با مشکلات پیچیده‌ای همراه است. برای مثال اکسیداسیون Mn^{2+} به $(\text{Mn}^{3+}$ ، $\text{Mn}^{4+})$ در $\text{pH} > 8$ با اکسیژن خیلی آهسته بوده و یا منگنز در حضور کلر و ترکیبات آن در $\text{pH} = \gamma$ تقریباً غیر قابل اکسید شدن می‌گردد. در این بین تنها ازن و پرمنگنات پتاسیم قادر به تبدیل موثر (Mn^{2+}) به فرم‌های نامحلول هیدروکسید می‌باشند. اما استفاده از ازن و پرمنگنات پتاسیم به تنهایی در اکسیداسیون منگنز به دلایلی چون بالا بودن هزینه تولید ازن در محل مصرف و خطرناک بودن کار با آن و همچنین سمی بودن پرمنگنات پتاسیم، مشکلاتی در فرایند جداسازی فاز جامد-مایع، افت بالا، آب

شویی فلزات یا اکسید فلزات و ایجاد رنگ در آب با مشکلات خاص همراه است (۷). سایر روش‌های مورد استفاده همچون آلکالینیزاسیون (با افزودن آهک)، فیلتراسیون، تبادل یونی، اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی (اولترافیلتراسیون، الکترودیالیز و نانوفیلتراسیون)، فیلتراسیون بیولوژیکی به دلیل مشکلاتی چون افزایش حجم لجن، هزینه‌های عملیاتی سالیانه و رسوب بر روی غشا، نیاز به تصفیه پیشرفته و دفع لجن باقی مانده را به دنبال دارد (۷-۸). با توجه به محدودیت‌های ذکر شده، در حال حاضر استفاده از بسترهای مختلفی برای حذف آلاینده‌های مختلف در دنیا مد نظر است. یکی از این بسترها برای حذف Mn^{2+} که در مطالعات مختلف از آن استفاده گردیده است، استفاده از آلومینوسیلیکات‌های معدنی کریستالی و هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی چون جذب انتخابی، ماهیت غیر سمی، در دسترس بودن و هزینه کم (۲) با نام کلینوپتیلولایت است که با دارا بودن ساختار چند وجهی و متخلخل خود قابلیت تبادل یونی بالا و سطح ویژه قابل توجهی را در جذب فلزات مختلف دارند (۹) و با کاتیون‌های موجود در زمین (Na^+ ، K^+ ، Ca^+ ، Mg ، ...) خنثی می‌گردند (۱۰-۱۱). اگرچه کلینوپتیلولایت دارای ظرفیت جذب بالایی در حذف فلزات سنگین است اما تلاش‌ها بر اصلاح و تیمار ژئولیت‌ها به منظور سنتز جاذبی با توانایی جذب بالاتر به منظور دستیابی به راندمان حذف بالاتر فلزات سنگین می‌باشد (۱۰، ۱۲). در مطالعات مختلف با استفاده از ژئولیت‌های طبیعی و اصلاح شده معادن بلغارستان به منظور بهبود جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی، کارایی حذف فلزاتی چون Fe^{3+} و Mn^{2+} و Pb^{2+} و Cd^{2+} را مورد سنجش قرار داده و به این نتیجه دست یافتند که اصلاح ژئولیت منجر به حذف بیش از ۹۰٪ یون فلزات خواهد شد. به علاوه در این مطالعه ترکیب ژئولیت‌های مختلف اصلاح شده با حرارت با یکدیگر منجر به کاهش قابل ملاحظه‌ی یون‌های فلزات تا زیر حد استانداردهای بهداشتی می‌گردد (۱۳). این مطالعه با هدف استفاده از بستر کلینوپتیلولایت به عنوان یک جاذب بومی که از استان سمنان تهیه شده است، و با هدف اکسیداسیون پرمنگنات پتاسیم و تشکیل رسوب دی‌اکسید منگنز (MnO_2) بر روی کلینوپتیلولایت در حذف منگنز از محلول‌های آبی و

شد. به همین ترتیب غلظت محلول بهینه، اندازه مش بهینه و غلظت جاذب بهینه در این مطالعه بدست آمد. همچنین در هر مرحله از آزمایشات میزان TDS نمونه‌ها قبل و بعد از واکنش توسط هدایت سنج ساخت شرکت Hatch اندازه گیری گردید. در هر مرحله از آزمایشات محلول‌ها به کمک دستگاه سانتریفوژ جداسازی شده و غلظت منگنز باقیمانده توسط دستگاه جذب اتمی (مدل Contra ۷۰۰ ساخت شرکت Analyticjena) آنالیز و نتایج به صورت mg Mn L^{-1} بیان گردید. تمامی آزمایشات دو بار تکرار و میانگین آن مورد تحلیل قرار گرفت و همچنین در تمام آزمایشات از نمونه شاهد استفاده شده است.

شکل ۱: دی‌گرام اصلاح و آماده سازی ژئولیت‌ها با پرمنگنات پتاسیم



راندمان و ظرفیت جذب به ترتیب توسط فرمول‌های زیر

$$E = \frac{(C_{in} - C_t) \times 100}{C_{in}}$$

محاسبه گردید:

$$q = \frac{(C_{in} - C_t) \times v}{w}$$

که در این فرمول‌ها E راندمان جذب Mn بر حسب درصد C_{in} و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی Mn بر حسب میلی گرم بر لیتر و q ظرفیت جذب Mn بر حسب میلی گرم بر لیتر Mn بر هر گرم جاذب، V حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن خشک جاذب بر حسب گرم می باشد.

یافته‌ها

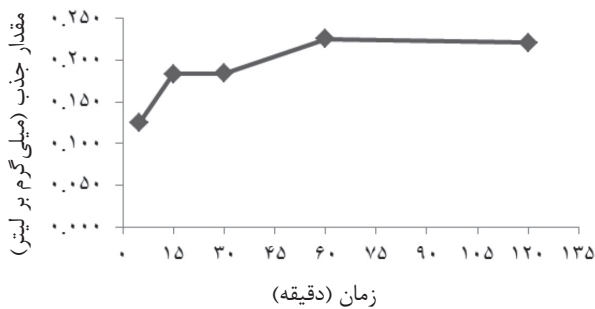
بررسی ظرفیت تبادل کاتیونی سطحی و خارجی (CEC) و

تأثیر متغیرهای مختلف نظیر زمان تماس، pH، غلظت اولیه آلاینده و مقدار جاذب بر روی میزان جذب منگنز بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

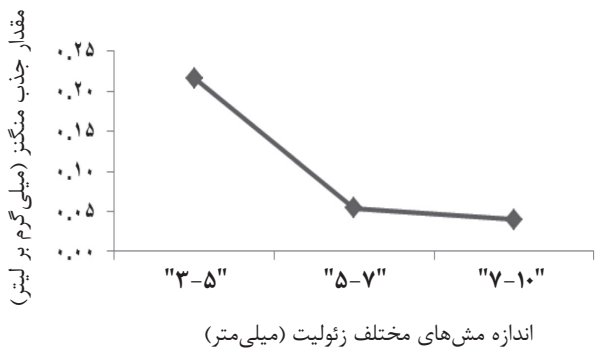
در این مطالعه از ژئولیت تهیه شده از منطقه سمنان و با استفاده از الک‌های استاندارد با سه سایز (۱۰-۴ و ۳/۸ in) مش استفاده گردید. برای تشخیص نوع کریستالینیت و تعیین مشخصات ساختاری ژئولیت مورد آزمایش از آنالیز XRD (دستگاه پراش پرتو ایکس از شرکت شیمادزو مدل XD-5A) استفاده گردید. جهت تهیه جاذب اصلاح شده، پس از شستشوی ژئولیت با آب دیونیزه، ژئولیت‌ها به روش Rubio و Silvio به فرم سدیمی تبدیل می‌شوند (۷). به منظور سدیمی کردن، جاذب در تماس با سدیم کلراید ۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. جهت اصلاح سطح ژئولیت‌ها از پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) مارک Scharlau کشور اسپانیا استفاده گردید. دی‌گرام اصلاح ژئولیت در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌های لازم به صورت سنتتیک و از محلول مادر ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر و غلظت‌های (۱-۲-۳-۴-۵) میلی گرم بر لیتر از نمک $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ساخت شرکت Chemlab تهیه شد و برای انجام آزمایش آماده سازی گردید. پس از تهیه محلول‌های مورد نظر ۵۰ میلی لیتر از محلول‌ها در ویال‌های ۵۰ میلی لیتری ریخته و سپس به ویال‌های مختلف میزان ۱ گرم از جاذب تولید شده اضافه گردید. در این آزمایش ابتدا pH بهینه (بر اساس اهمیت متغیرها در پژوهش‌های مختلف) تعیین شد. برای تعیین pH بهینه ۵ ارلن ۲۵۰ میلی لیتری انتخاب و مقدار ۱ گرم از جاذب توزین و به ارلن اضافه گردید. سپس محلول‌های تهیه شده با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر به هر یک از ارلن‌ها اضافه گردید. pHهای مختلف محلول در محدوده (۸-۷-۶-۵-۴) و برای تنظیم pH از HNO_3 و NaOH، ۰/۱ نرمال استفاده شد. محلول‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای آزمایشگاه (۲۱/۵ درجه سانتی‌گراد) بر روی لغزاننده با سرعت ۵۰ دور در دقیقه (شرایطی که برای به تعادل رسیدن مناسب تشخیص داده شده است) گذاشته شدند (۷). پس از تعیین pH بهینه، زمان تماس بهینه به روش تعیین pH بهینه در محدوده (۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۰۰) دقیقه محاسبه

یکی از بخش‌های مهم در مطالعات جذب بررسی تأثیر زمان تماس بر روی راندمان جذب تحت عنوان مطالعات سنتتیک است، که تأثیر زمان تماس بر روی میزان جذب منگنز در نمودار شماره ۲ آورده شده است.



نمودار ۲: تأثیر زمان تماس بر میزان جذب منگنز توسط کلینوپتیلولایت (مقدار جاذب ۱gr، غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷)

همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس سرعت جذب افزایش می‌یابد. سرعت ثابت که به آن زمان تعادل گفته می‌شود در مدت ۱۵ دقیقه اتفاق می‌افتد که مقدار حداکثر جذب در این زمان برابر با ۰/۲ میلی‌گرم بر گرم است. سرعت متوسط جذب نیز ۰/۰۱۵ میلی‌گرم بر دقیقه خواهد بود. نمودار شماره ۳ نیز نشان دهنده تأثیر اندازه مش‌های مختلف بر میزان حذف منگنز توسط کلینوپتیلولایت است، که بیشترین میزان جذب در اندازه مش ۳-۵ میلی‌متر اتفاق می‌افتد.

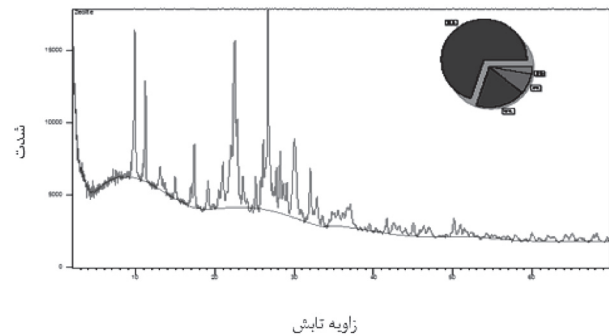


نمودار ۳: تأثیر مش‌بندی‌های مختلف کلینوپتیلولایت بر میزان حذف منگنز (مقدار جاذب ۱gr، زمان ۱۵ دقیقه، pH=۷ و غلظت منگنز ۵ میلی‌گرم بر لیتر)

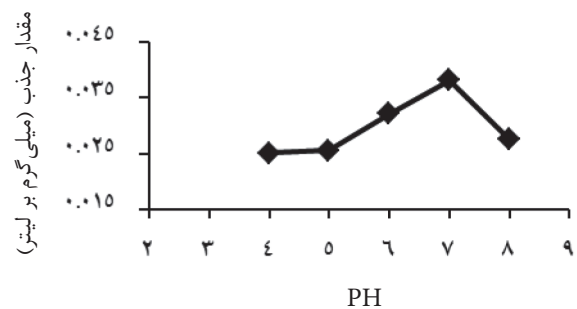
زئولیت کلینوپتیلولایت طبیعی سمنان که به سه سایز (۳-۵، ۷-۱۰، ۷-۵ mm) الک شدند، نشان داد که زئولیت با مش ۳-۵ میلی‌متر دارای بیشترین ظرفیت تبادل کاتیونی و بیشترین ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (۰/۰۳۸ mg Mn/gr) می‌باشند. تست XRD انجام شده بر روی زئولیت که الگوی آن در شکل ۲ و اجزای آن در جدول ۱ نشان داده شده است، نشان می‌دهد که جنس این زئولیت از نوع کلینوپتیلولایت می‌باشد. همچنین نتایج تأثیر pH بر راندمان جذب منگنز در نمودار شماره ۱ آورده شده است. با توجه به نمودار رسم شده pH بهینه در جذب منگنز برابر با ۷ می‌باشد.

جدول ۱. مشخصات ساختاری کلینوپتیلولایت بر اساس آنالیز XRD

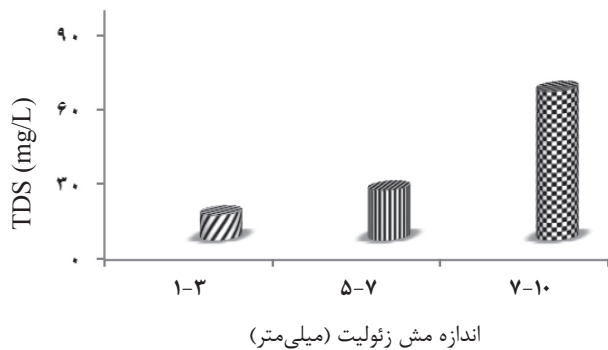
درصد	اجزای تشکیل دهنده
۷۰	کلینوپتیلولایت
۳	دی‌اکسید منگنز
۸	سیلیکون‌اکسید
۱۹	سیلیکات آلومینیوم



شکل ۲: الگوی XRD زئولیت سمنان



نمودار ۱. تأثیر pH بر مقدار کارایی حذف منگنز با کلینوپتیلولایت (غلظت اولیه ۱ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱gr، زمان ۱۵ دقیقه)

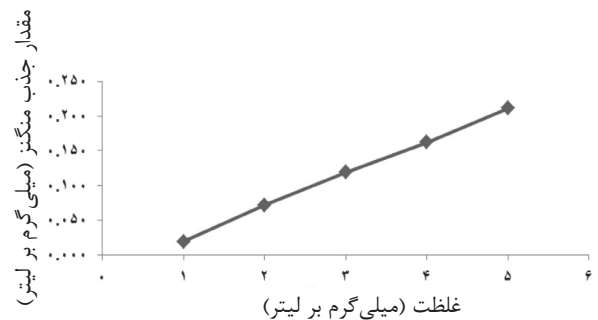


نمودار ۶: تغییرات TDS قبل و بعد از فرایند جذب منگنز در مش بندی‌های مختلف (زمان ۱۵ دقیقه، $\text{pH}=7$ ، غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر)

بحث

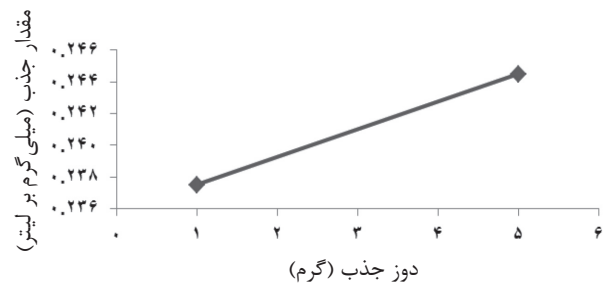
تأثیر pH بر جذب منگنز: از آنجایی که بار سطحی جاذب‌ها با تغییر pH محلول تغییر می‌کند، به عنوان یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب فلزات محسوب می‌گردد. به همین منظور تأثیر این پارامتر بر جذب Mn^{2+} با کلینوپتیلولایت در pH بین ۴ تا ۸ در یک بازه زمانی ۱۵ دقیقه‌ای مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج آن در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. همان طور که از شکل مشخص می‌گردد میزان جذب با افزایش pH افزایش می‌یابد که دلالت بر چیلته شدن یون منگنز با کلینوپتیلولایت دارد. در pH‌های پایین به دلیل افزایش H^+ و رقابت با کاتیون‌های محلول، از جذب منگنز توسط زئولیت ممانعت به عمل می‌آید، در نتیجه مقدار جذب منگنز کاهش می‌یابد (۱۴-۱۵) اما در pH‌های بالاتر به دلیل کاهش H^+ و افزایش OH^- و غالب بودن آن و متعاقباً افزایش شارژ منفی سطح زئولیت در نتیجه پروتون زدایی باندهای فلزی، راندمان حذف منگنز افزایش می‌یابد (۷). در واقع برای هر یون فلزی قابل هیدرولیز یک دامنه بحرانی، جایی که راندمان جذب فلز از مقدار خیلی کم به یک مقدار بیشینه می‌رسد، وجود دارد که به آن آستانه جذب سطحی گویند و در این مطالعه در $\text{pH}=7$ صورت می‌گیرد که با نتایج مطالعات تراواسیه و همکاران مطابقت دارد (۳). در واقع در pH پایین مکانیسم غالب جذب فلزات چون Mn^{2+} ، پروتون زایی و در pH‌های متوسط تا ۶ تبادل یون و ایجاد کمپلکس و در pH‌های بالاتر از ۶ تبادل

نتایج راندمان و مقدار جذب منگنز در غلظت‌های مختلف با زئولیت کلینوپتیلولایت با دوز جاذب ثابت در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است.



نمودار ۴: تأثیر غلظت‌های مختلف بر مقدار جذب (مقدار جاذب

۱gr، زمان ۱۵ دقیقه، $\text{pH}=7$)



نمودار ۵: تأثیر مقدار جاذب بر مقدار جذب منگنز (زمان ۱۵ دقیقه،

$\text{pH}=7$ ، غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر)

بیشترین مقدار جذب منگنز ۰/۲۱ میلی گرم بر لیتر معادل ۸۴/۴۲٪ در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر با دوز جاذب ۱ گرم بدست آمد. به علاوه تغییرات TDS قبل و بعد از آزمایشات در نمودار شماره ۶ آورده شده است. بیشترین مقدار افزایش TDS در نمونه‌ها مربوط به افزایش اندازه زئولیت با سایز ۷-۱۰ میلی متر با مقدار ۶۰ میلی گرم بر لیتر بعد از زمان تماس ۱۵ دقیقه با دوز جاذب ۱ گرم و غلظت محلول ۵ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. همچنین بالاترین میزان جذب منگنز در دوز جاذب ۵ گرم با میزان ۰/۲۴ میلی گرم بر لیتر معادل ۹۷/۸٪ در آزمایشات محاسبه گردید که نتایج آن در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است.

یون و تشکیل هیدروکسیدهای فلزی ($Mn(OH^+)$) و ته نشینی آن صورت می‌گیرد که کلیه این فرآیندها منتج به حذف یون Mn^{2+} می‌گردد که منطبق با نتایج مطالعه راجیک و همکارانش است (۱۶).

تأثیر غلظت اولیه بر میزان جذب Mn^{2+} : در نمودار شماره ۴ مقدار جذب منگنز در غلظت‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که افزایش غلظت Mn^{2+} از ۱ به ۵ باعث افزایش جذب منگنز از ۰/۱۰۱ به ۰/۲۲ میلی گرم بر لیتر می‌شود، به طوری که بیشترین راندمان حذف برابر با ۸۴/۴۲٪ در زمان تماس ۱۵ دقیقه بدست خواهد آمد. ولی در مقایسه با مطالعه عمری و همکاران که افزایش غلظت منگنز باعث کاهش درصد حذف منگنز می‌گردد، مطابقت ندارد. از آنجایی که جذب وابسته به غلظت اولیه آلایند و سایت‌های تبادل بستگی دارد، لذا افزایش مقدار جاذب و کاهش غلظت منگنز منجر به افزایش میزان جذب منگنز می‌گردد و این اختلاف را می‌توان دلیل اصلی تفاوت این دو مطالعه دانست (۶). در واقع وجود سایت‌های جذب قابل تبادل و در دسترس به اندازه کافی در غلظت‌های کم دلیل اصلی بالا بودن راندمان جذب در این شرایط می‌باشد و در این حالت قابلیت دسترسی سایت‌های جذب بر غلظت مولکول‌های Mn^{2+} غلبه می‌نماید. در حالت عکس، مولکول‌های Mn^{2+} در محلول‌هایی با غلظت بالا دارای نیروی رانش بیشتری بوده و بر نیروی مقاومت انتقال جرم بین فاز جامد و محلول غلبه می‌نماید، بنابراین ظرفیت جذب Mn^{2+} با افزایش غلظت اولیه افزایش می‌یابد (۱۳).

تأثیر غلظت و اندازه جاذب بر میزان جذب Mn^{2+} : ظرفیت جذب (mg/gr) و میزان جذب Mn^{2+} در مقادیر مختلف جاذب در نمودار شماره ۳ و ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد زمانی که دوز جاذب از ۱ به ۵ گرم افزایش می‌یابد درصد منگنز جذب شده از ۹۵٪ به ۹۷/۸٪ افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش اندازه زئولیت از ۳ به ۱۰ میلی متر میزان جذب منگنز از ۰/۲۱ به ۰/۰۴ میلی گرم بر لیتر کاهش می‌یابد که بیان کننده این واقعیت است که با کاهش سایز زئولیت‌ها سایت‌های جذب بیشتری در اختیار مواد جذب

شونده قرار می‌گیرند و این امر باعث افزایش ظرفیت جذب مواد می‌گردد (۷). علاوه بر این افزایش دوز جاذب منجر به افزایش سایت‌های تبادل گشته و افزایش سایت‌های تبادل، افزایش جذب یون منگنز را سبب می‌گردد. اگر چه ظرفیت جذب در غلظت‌های پایین‌تر از جاذب بسیار بیشتر از غلظت‌های بالاتر است و این ناشی از افزایش سایت‌های تبدالی در غلظت‌های بالاتر است (۱۳، ۱۷).

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب Mn^{2+} : با توجه به نمودار شماره ۲ با افزایش زمان تماس از ۵ به ۱۵ دقیقه سرعت جذب به دلیل در دسترس بودن سایت‌های تبدالی زئولیت بسیار زیاد می‌گردد. بعد از این زمان سرعت جذب تقریباً به یک مقدار ثابت می‌رسد و زمان تعادل نامیده می‌شود. در این مطالعه این زمان ۱۵ دقیقه برای رسیدن به تعادل بدست آمد، در این حالت حداکثر میزان جذب منگنز ۰/۱۸ میلی گرم بر لیتر است، که مطابق با نتایج کن در استفاده از جاذب‌های مختلف با اصلاح سازی متفاوت می‌باشد (۱۸)، اما با مطالعه گلدانی و همکارانش مطابقت ندارد و یکی از دلایل مهم این اختلاف می‌تواند در نوع جاذب انتخابی و همچنین مربوط به حضور دیگر کاتیون‌ها در نمونه آب باشد (۵). در مطالعه سیلیوو و همکاران نیز با افزایش زمان تماس از صفر به ۱۴۰ دقیقه راندمان جذب منگنز افزایش می‌یابد اما در مطالعه حاضر این روند تا زمان ۶۰ دقیقه افزایش و بعد از آن مقدار جذب منگنز به دلیل نفوذ آهسته کاتیون در فضای داخلی زئولیت و متعاقباً قابلیت مبادله کاتیون‌ها و تغییر موقعیت آن‌ها در ساختار بلوری زئولیت، کاهش یافته است (۳، ۶-۷) و نتایج آن همسو با مطالعه بارلوکوا است (۱۹). به طور کلی بر اساس پژوهش یازور زمان تماس ۶۰-۲۰ دقیقه برای جذب فلزات دو ظرفیتی کافی است که اختلاف ناچیز آن با مطالعه حاضر می‌تواند در غلظت اولیه محلول و روش اصلاح زئولیت باشد (۱۷). در این تحقیق مشاهده شد که زئولیت اصلاح شده با پرمنگنات پتاسیم راندمان جذب خوبی برای منگنز دارد. ظرفیت جذب Mn^{2+} با افزایش غلظت، افزایش می‌یابد و بیشترین ظرفیت جذب در غلظت‌های بالاتر اتفاق می‌افتد. همچنین تأثیر غلظت و سایز زئولیت، pH، زمان تماس بر فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. در واقع استفاده از یک جاذب بومی و در دسترس به

میلی گرم بر لیتر از Mn^{2+} جاذب مناسبی برای حذف Mn^{2+} از محلول های آبی می باشد.

منظور حذف فلزات سنگین از آب و تأثیر متغیرهای مختلف بر میزان حذف و اصلاح زئولیت برای افزایش خاصیت جذب از نقاط قوت این مطالعه می باشد. ضمن اینکه این مطالعه آنالیز کلی از ساختار کلینوپتیلولیت بومی استان سمنان را مورد بررسی قرار داده است.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر بر گرفته از پایان نامه در دانشکده بهداشت می باشد و کلیه هزینه های آن از طریق معاونت پژوهشی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی در قالب طرح پژوهشی به شماره ۹۲۴۵۰۶ پرداخت شده است و بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از حمایت های مجموعه دانشکده اعلام می نمایم.

نتیجه گیری

زئولیت کلینوپتیلولایت اصلاح شده با پرمنگنات پتاسیم به علت قیمت بسیار کم و قابلیت دسترسی فراوان در ایران در مقایسه با سایر جاذب ها و دستیابی به راندمان بالای ۹۵٪ در غلظت ۵

REFERENCES

- Shavandi MA, Haddadian Z, Ismail MHS, Abdullah N, Abidin ZZ. Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2012;43(5):750-9.
- Taffarel SR, Rubio J. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. Minerals Engineering. 2009;22(4):336-43.
- Tarasevich YI, Goncharuk VV, Polyakov VE, Krysenko DA, Ivanova ZG, Aksenenko EV, et al. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012;18(4):1438-40.
- El-Sherbiny IM, Abdel-Hamid MI, Rashad M, Ali AS, Azab YA. New calcareous soil-alginate composites for efficient uptake of Fe (III), Mn (II) and As (V) from water. Carbohydrate polymers. 2013;96(2):450-9.
- Goldani E, Celso Camilo Moro C, Maia S. A Study Employing Differents Clays for Fe and Mn Removal in the Treatment of Acid Mine Drainage. Water Air Soil Pollution 2013;54(2):1-11.
- Omri A, Benzina M. Removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: Ziziphus spina-christi seeds. Alexandria Engineering Journal. 2012;51(1):343-50.
- Taffarel SR, Rubio J. Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. Minerals Engineering. 2010;23(14):1131-8.
- Zuane JD. Handbook of Drinking Water Quality:Standards and Control. NewYork: Van Nostrand Reinhold; 1998.
- Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal. 2010;156(1):11-24.
- Doula MK. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. Water Research. 2006;40(17):3167-76.
- Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and Interface Science. 2004;280(2):309-14.
- Doula MK. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. Water Res. 2009 Aug;43(15):3659-72.
- Popov N, Popova T, Rubio J, Taffarel SR. Use of natural and modified zeolites from Bulgarian and Chilian deposits to improve adsorption of heavy metals from aqueous solutions. Geochmistry, Mineralogy and Petrology. 2012;49(2):83-93.

14. Myroslav S, Boguslaw B, ArturTerzyk P, Jacek N. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite J Colloid Interface Sci, . 2006;304(2):21-8.
15. Inglezakis VJ, Loizidou MD, Grigoropoulou HP. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite Water Research. 2002;36(2):2784-92.
16. Rajica N, Stojakovica D, Jevtica S, Logarb N, Kovacc J, Kaucic V. Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. Journal of Hazardous Materials 2009;172(2009):1450-7.
17. Ucer A, Uyanik S. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. Separation and Purification Technology. 2006;47(2006):113-8.
18. Kan C, Aganon M, Fotalan M, Dalida M. Adsorption of Mn²⁺ from aqueous solution using Fe and Mn oxide-coated sand. Journal of Environmental Sciences. 2013;25(7):1483–91.
19. BARLOKOVÁ D, LAVSKÝ J. Modified clinoptilolite in the removal of iron and manganese from water. Slovak journal of civil engineering. 2012;2(3):1-8.

Removal of Mn²⁺ from aqueous solution using Clinoptilolite coated with manganese dioxide

Massoudinejad MR¹, Eslami A², Khashij M^{2*}

Abstract

Background and Objective: Toxicity and non-biodegradable nature of Mn²⁺, which in various ways, such as discharge of sewage industries (metallurgy, metalworking) and high content of manganese in groundwater due to geological conditions, the need to remove the metal from water resources is inevitable. The aim of this study was to evaluate the effectiveness of modified Clinoptilolite with KMnO₄ for removal of Mn²⁺ from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this study, Clinoptilolite (Semnan) were used to remove for examination. Before using zeolites, were milled and sieved in sizes ranging (3-5, 5-7, 7-10 mm). Adsorbent with standard KMnO₄ oxidation to MnO₂ coating on modified Clinoptilolite were prepared and used for experiments. The effects of time, pH, initial ion concentration and concentration and size of the adsorbent on the removal Mn (II) ions were examined. XRD analysis was taken to determine the structural properties.

Results: The results showed that the ability modified Clinoptilolite, enriching with KMnO₄ for manganese absorption is high. The maximum uptake capacity of modified Clinoptilolite equal 0.23 mg/g with removal efficiency 95% at the initial concentration of 5 mg/L and 1 gr the adsorbent with size of (1-3) mm, respectively. Also, the manganese removal efficiency with increasing initial concentration of 1 to 5 mg increases. The optimum of pH and equilibrium time in these experiments is 7 and 15 minutes.

Conclusion: According to the results modified Clinoptilolite are suitable for removal of Mn (II) ion from water. In addition modified Clinoptilolite use non-toxic nature, low cost and availability has economically justified.

Keywords: *Clinoptilolite, Modified Zeolite, Mn²⁺, Adsorption*

1. Safety Promotion and Injury Prevention Research Center, Head of Department, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran.
2. Environmental Health Engineering, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran.

* **Corresponding Author:** m.khashij@yahoo.com