

## Evaluate the Performance of Modified Zeolite with MgO for Removal of Arsenic from Water Resources

Massoudinejad M<sup>1</sup>, Ghaderpoori M<sup>2\*</sup>

1. Safety Promotion and Injury Prevention Research Center, Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Students Research committee, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran

---

### Abstract

**Background and Objectives:** Existence arsenic in underground water puts drinking water consumers' health at risk. Due to lack of drinking water sources in Iran, maximizing the allowable amount of arsenic is essential. The aim of this study was investigate the modified zeolite clinoptilolite with MgO arsenic for removal the arsenic from water resources.

**Materials and Methods:** The clinoptilolite adsorbent was modified with potassium permanganate. The examined variables in this study were equilibrium time, pH, adsorbent particle size and arsenic initial concentration. To modified adsorbent were made cation exchange capacity, external cation exchange capacity and special surface area.

**Results:** XRD analysis results show that adsorbent is formed from clinoptilolite 70%, 3% Ramsdellite, 8% silicon dioxide and 19% aluminum potassium. The results show that raw and modified cation exchange capacity was 5.57 and meq per gram, respectively. adsorption kinetic of arsenic on the modified absorbent will follow pseudo-second model, and suggesting that the adsorption mechanism might be a chemisorption process.

**Conclusion:** The finding of this study show that the MnO<sub>2</sub>-modified clinoptilolite zeolite appears to be a promising adsorbent for removing trace arsenic amounts from water.

**Key word:** arsenic, clinoptilolite zeolite. Adsorption, ground water

---

#### How to cite this article:

Massoudinejad M, Ghaderpoori M .Evaluate the performance of modified zeolite with Mgo for removal of arsenic from water resources. J Saf Promot Inj Prev. 2016; 4(3): 151-60.

## کار آبی زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با اکسید منگنز در حذف آرسنیک از منابع آبی

محمد رضا مسعودی نژاد<sup>۱</sup>، منصور قادر پوری<sup>۲\*</sup>

۱. مرکز تحقیقات ارتقای ایمنی و پیشگیری از مصدومیت ها، گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.  
۲. کمیته پژوهشی دانشجویان، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

## چکیده

**سابقه و هدف:** وجود آرسنیک در آب زیرزمینی سلامت مصرف کنندگان آب آشامیدنی را در معرض خطر قرار می دهد. با توجه به کمبود منابع آب آشامیدنی در ایران، لزوم رساندن آرسنیک به میزان مجاز آن ضروری می باشد. هدف این مطالعه، بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با اکسید منگنز در حذف آرسنیک از منابع آب بود.

**روش بررسی:** برای اصلاح جاذب کلینوپتیلولیت از پرمنگنات پتاسیم استفاده گردید. متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه زمان تعادل، pH، اندازه ذرات جاذب، غلظت اولیه آرسنیک بود. برای جاذب اصلاح شده ظرفیت تبادل کاتیونی، ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی و اندازه گیری سطح ویژه با روش متیلن بلو انجام گردید.

**یافته ها:** آنالیز ساختاری XRD نشان می دهد که جاذب کلینوپتیلولیت مورد استفاده از ۷۰ درصد کلینوپتیلولیت، ۳ درصد رامسدیلایت، ۸ درصد اکسید سیلیکون و ۱۹ درصد سیلیکات آلومینیم پتاسیم تشکیل شده است. نتایج نشان می دهد که زئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب دارای ظرفیت تبادل کاتیونی ۵/۵۷ و ۷/۶۴ میلی اکی والان به ازای هر گرم است. سنت یک جذب آرسنیک بر روی جاذب از مدل سنتیکی شبه درجه دو پیروی می کند و نشان می دهد که جذب آرسنیک بر روی جاذب به صورت فرایند جذب شیمیایی است.

**نتیجه گیری:** نتایج مطالعه حاضر نشان می دهد که جاذب اصلاح شده کلینوپتیلولیت با پرمنگنات پتاسیم می تواند یک روش مؤثر و ارزان قیمت برای حذف آلاینده های مختلف زیست محیطی باشد.

**واژگان کلیدی:** آرسنیک، کلینوپتیلولیت، جذب سطحی، آب زیرزمینی

## مقدمه

رفتن بیماری های واگیردار با منشأ آبی گردیده است و این گفته بدان معنا نیست که مسئله بیماری های که منشأ آبی دارند به کلی حل شده است (۴). در کشورهای در حال توسعه، آب تصفیه شده برای همه مردم در دسترس نمی باشد و در این کشورها هنوز مسائل و مشکلات ناشی از شیوع وبا و تیفوئید مثل بسیاری از بیماری های خفیف دیگر حل نشده باقی مانده اند. حتی در کشور ایالات متحده آمریکا که آب مصرفی برای همه مصرف کنندگان تصفیه شده است ولی هنوز ایمنی کامل در برابر بروز بیماری های دستگاه گوارشی ناشی از تأثیر عوامل آلوده کننده آب وجود ندارد. آرسنیک به صورت طبیعی در آب زیرزمینی در بخش های زیادی از جهان به صورت آرسنیت (۳ ظرفیتی) و آرسنات (۵ ظرفیتی) وجود دارد و مردم زیادی در سرتاسر جهان در معرض تماس با آن می باشند (۵-۸). امروزه در بسیاری از شهرهای کشورهای پیشرفته از منابع آب زیرزمینی آن ها

کیفیت آب آشامیدنی تأثیر بسزایی در سلامت عمومی جامعه داشته و از این رو ترکیب شیمیایی آب های سطحی و زیرزمینی از پارامترهای تعیین کننده در انتخاب منابع تأمین آب در جوامع مختلف محسوب می گردد. رشد و گسترش سریع شهرها و پیشرفت جنبه های صنعتی، کشاورزی، دانشگاهی و توریستی شرایط جدیدی را برای منابع آب های زیرزمینی به وجود آورده است. مقدار مواد تولیدی زائد وارد شده به منابع آبی تا آنجا افزایش یافته است که از ظرفیت خود پالایی آب ها تجاوز کرده و آلوده شدن منابع آبی سلامت مصرف کنندگان را با تهدید جدی روبرو ساخته است (۱-۳). با توجه به این که توسعه روش های مؤثر در تصفیه آب در کشورهای پیشرفته منجر به از بین

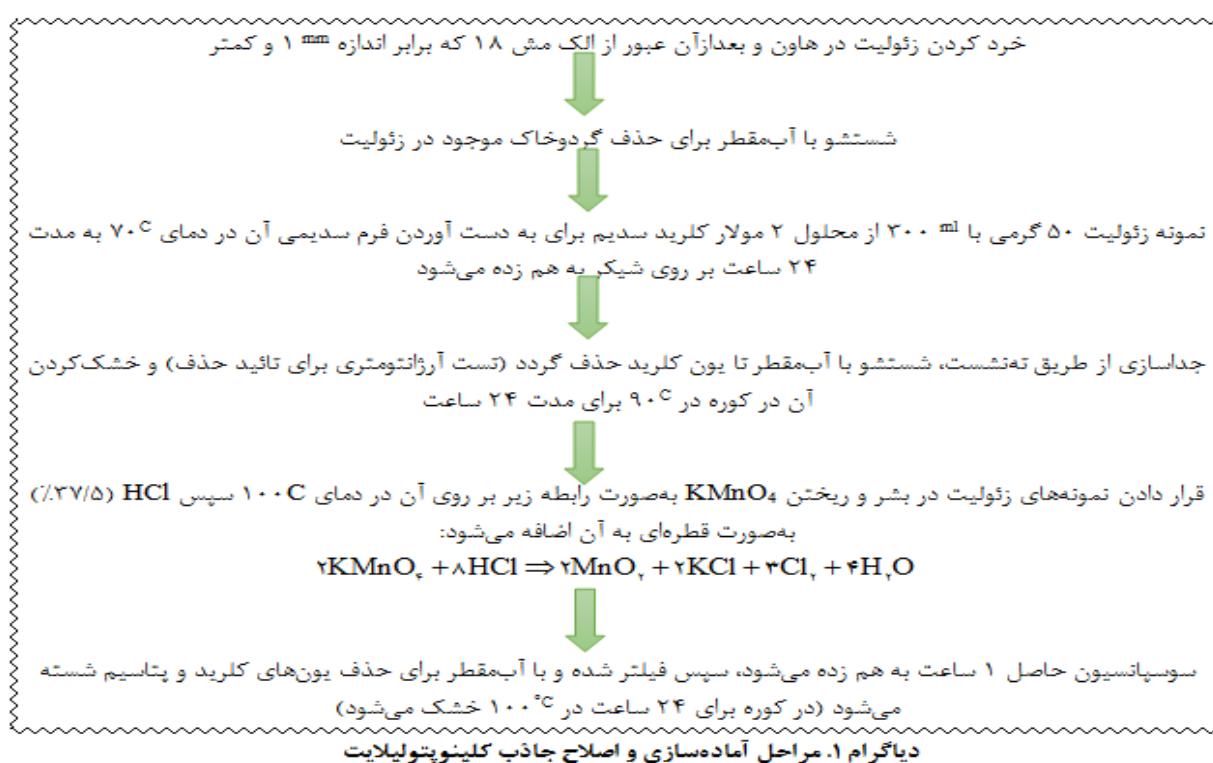
\* آدرس نویسنده مسئول مکاتبات: mghaderpoori@gmail.com

اصلاح شده با آهن، منگنز و آهن-منگنز استفاده کردند (۵). مسعودی نژاد و همکارانش نیز از کلینوپتیلولایت پوشش داده شده با اکسید منگنز استفاده کردند (۱۴). همچنین مسعودی نژاد و همکارانش در مطالعه‌ای دیگر از زئولیت پوشش داده شده با اکسید منگنز و اکسید آهن برای حذف منگنز از منابع آبی استفاده کردند (۱۵). ایرن برای حذف یون‌های سرب از بنتونیت اصلاح شده با اکسیدهای آهن و منگنز استفاده نمود (۱۶). کاماچو و همکارانش برای حذف آرسنیک از آب‌های زیرزمینی از کلینوپتیلولایت اصلاح شده با اکسید منگنز استفاده کردند. راندمان حذف به دست آمده از زئولیت اصلاح شده در مقایسه با زئولیت اصلاح نشده، بیشتر از ۲ برابر بود (۷). هدف از انجام این مطالعه، بررسی کارایی زئولیت اصلاح شده با اکسید منگنز در حذف آرسنیک از آب آشامیدنی در دو حالت پیوسته و ناپیوسته بود.

### مواد و روش‌ها

در این مطالعه کلینوپتیلولایت از شرکت افرا توسکا تهیه شد. از نمک کلرید سدیم و پرمنگنات پتاسیم شرکت مرک آلمان استفاده گردید. برای تهیه محلول استوک  $g \ 0.416$  از نمک آرسنات سدیم ( $Na_3HASO_4 \cdot 7H_2O$ ) به یک لیتر آب دیونیزه اضافه گردید و غلظت  $100$  میلی گرم بر لیتر از آرسنیک  $5$  ظرفیتی تهیه شد. برای تهیه و آماده سازی و در نهایت اصلاح نهایی زئولیت کلینوپتیلولایت به صورت دیاگرام ۱، عمل گردید (۷، ۱۶، ۱۷).

به دلیل آلودگی ناشی از نفوذ آلاینده‌های ناشی از فاضلاب‌های خانگی و صنعتی و طبیعی خصوصاً نیترات و فلوراید و آرسنیک استفاده نمی‌شود. از طرفی عدم استحصال این آب‌ها و همچنین تغذیه زیاد این آبخوان‌ها از منابع شهری سبب بالا آمدن سطح آب زیرزمینی در این شهرها شده و باعث به وجود آمدن مشکلاتی برای سازه‌ها و منازل که در رقوم ارتفاعی پایین قرار دارند، ایجاد می‌نماید. محدودیت منابع آبی و خطر بحران آب در کشور از یک سو و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط ترکیباتی نظیر نیترات و فلوراید و سایر آلاینده‌های حاصل از فاضلاب‌های صنعتی و شهری از سوی دیگر، یافتن راه‌حل‌های قابل قبول زیست‌محیطی را برای حذف این مواد از منابع آبی و نیز بازیافت آن ضروری می‌سازد (۹-۱۱). استاندارد آرسنیک برای آب شرب توسط سازمان بهداشت جهانی  $10$  میکروگرم در لیتر می‌باشد (۱۲). با توجه به کمبود منابع آب آشامیدنی در ایران، لزوم به کارگیری روشی کارآمد، سازگار با محیط‌زیست و از لحاظ اقتصادی به صرفه برای رساندن آرسنیک به میزان مجاز آن در آینده ضروری می‌باشد. کلینوپتیلولایت یک ترکیب زئولیت طبیعی با فرمول  $(Na, K, Ca)_x Al_x Si_{3-x} O_{10} \cdot 2.4H_2O$  است (۶). کویلو و همکارانش برای حذف ترکیبات آلی فرار از کلینوپتیلولایت اصلاح شده با اکسیدهای فلزی (منگنز، کبالت، آهن و مس) استفاده کردند. در بین اکسیدهای فلزی استفاده شده، دی‌اکسید منگنز  $9/5$  درصد کارایی بالاتری از خود نشان داد (۱۳). سدیللو و همکارانش برای حذف آرسنات از کلینوپتیلولایت



داده و در نهایت غلظت نهایی از رابطه ۱ محاسبه می‌گردد:

$$S_{MB} = \frac{N_g \times a_{MB} \times N \times 10^{-2}}{M}$$

که در رابطه فوق:  $S_{MB}$ ، سطح ویژه بر حسب  $m^2$ ،

$N_g$ ، تعداد موکول‌های متیلن‌بلو که در لایه سطحی جاذب قرار دارد،  
 $a_{MB}$ ، سطح اشغال‌شده توسط موکول‌های متیلن‌بلو برابر با  $197/2$   
آنگستروم،

$N$ ، عدد آوگادرو که برابر است با  $6/02 \times 10^{23}$  بر مول و

$M$  وزن موکولی متیلن‌بلو است که برابر با  $373/9$  گرم‌برمول است  
(۲۰، ۲۱).

به‌منظور بررسی استفاده مجدد از جاذب، آزمایشات واجذب آرسنیک از سطح زئولیت اصلاح‌شده صورت گرفت. برای این کار ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آرسنیک (۱ میلی‌گرم‌درلیتر) را به مدت ۳ ساعت با جاذب کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده (۱۰ گرم‌برلیتر) در یک بطری پلاستیکی پلی‌اتیلن با دانسیته با تماس داده شد تا اینکه حذف آرسنیک بر روی جاذب به تعادل برسد. بعد از زمان تعادل جاذب مصرف‌شده از محلول توسط فیلتراسیون جدا گردید. سپس از محلول‌های ۱، ۲ و ۳ مولار اسید کلردریک و هیدروکسید سدیم برای واجذب استفاده شد. برای این کار جاذب مصرف‌شده را با ۱۰۰ میلی‌لیتر از هر کدام از محلول‌های بالا به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر در تماس قرار داده شد. در نهایت محلول دوباره صاف گردید و میزان آرسنیک موجود در آن دوباره اندازه‌گیری کرد.

در این مرحله از پژوهش کلیه آزمایشات به‌صورت ناپیوسته انجام پذیرفت. متغیرهای موردبررسی در این فرآیند و در طی انجام آزمایشات شامل زمان تماس، pH، غلظت اولیه زئولیت طبیعی اصلاح‌شده با پرمنگنات پتاسیم و غلظت اولیه محلول آرسنیک می‌باشند. در این مرحله با ثابت نگه‌داشتن ۳ پارامتر، تأثیر سایر پارامترها بر روی کارایی فرآیند بررسی شد. برای مثال برای تعیین تأثیر مقدار ماده جاذب بر روی فرآیند، در pH ثابت برابر ۷ و زمان تماس ثابت (۲ ساعت)، غلظت ثابت آرسنیک، غلظت‌های مختلفی از ماده جاذب به سیستم اضافه خواهد شد و کارایی فرآیند تعیین می‌شود. تأثیر تمامی این متغیرها بر روی حذف آرسنیک موردبررسی و مطالعه قرار گرفت.

طبق بررسی‌های متون انجام‌شده، در مطالعات محققین ستون‌های مختلفی استفاده گردیده است در مطالعه حاضر نیز با الگوبرداری از این مطالعات، در نهایت ستون انتخابی از جنس لوله پی‌وی‌سی به ابعاد ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر و قطر ۲ سانتی‌متر انتخاب گردید. جریان به‌صورت روبه بالا (Up-flow) طراحی گردیده است. در قسمت بالا و پایین ستون جاذب جهت جلوگیری از خروج ماده جاذب قرار گرفته در ستون هنگام بهره‌برداری و راه‌اندازی سیستم از الیاف پنبه‌ای

در این مرحله از پژوهش کلیه آزمایشات به‌صورت ناپیوسته انجام پذیرفت. متغیرهای موردبررسی در این فرآیند و در طی انجام آزمایشات شامل زمان تماس، pH، غلظت‌های اولیه زئولیت‌های طبیعی اصلاح‌شده با پرمنگنات پتاسیم و غلظت اولیه محلول آرسنیک می‌باشند. در این مرحله با ثابت نگه‌داشتن ۳ پارامتر، تأثیر سایر پارامترها بر روی کارایی فرآیند بررسی شد. برای مثال برای تعیین تأثیر مقدار ماده جاذب بر روی فرآیند، در pH ثابت برابر ۷ و زمان تماس ثابت (۳ ساعت)، غلظت ثابت آرسنیک، غلظت‌های مختلفی از ماده جاذب به سیستم اضافه خواهد شد و کارایی فرآیند تعیین می‌شود. تأثیر تمامی این متغیرها بر روی حذف آرسنیک موردبررسی و مطالعه قرار گرفت.

ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۱</sup> مقدار یون‌های که از نظر تئوری می‌توانند در زئولیت جای بگیرند را نشان می‌دهد. برای این کار ۰/۵ گرم زئولیت فرم سدیم در تماس با ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱ نرمال نیترات آمونیوم قرار داده شد و پس از ۷۲ ساعت مقدار سدیم آزادشده در محلول اندازه‌گیری شده و ظرفیت تبادل کاتیونی به دست آمد. جهت اطمینان از صحت تست ظرفیت تبادل کاتیونی این آزمایش سه مرتبه تکرار گردید (۱۶، ۱۸).

حفرات زئولیت‌ها دارای ابعاد مشخصی می‌باشند که تنها یون‌ها و مولکول‌هایی می‌توانند در آن‌ها جای بگیرند که اندازه آن‌ها از ابعاد حفرات کوچک‌تر باشد؛ اما می‌توان مولکول‌های بزرگ را بر سطح خارجی زئولیت‌ها جذب کرد. ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی<sup>۲</sup>، معرف تعداد جایگاه‌هایی از زئولیت است که در سطح آن قرار داشته و قابلیت تعویض با مولکول‌های درشتی چون سورفکتانت‌ها را دارا هستند. برای این کار ۰/۵ گرم زئولیت فرم سدیم در تماس با ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ نرمال سورفکتانت هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلراید قرار داده شد، پس از ۷۲ ساعت مقدار سدیم آزادشده در محلول اندازه‌گیری شده و ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی به دست آمد (۱۹). برای اندازه‌گیری سطح ویژه کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده با اکسید منگنز از روش جذب متیلن‌بلو استفاده گردید. در این روش، ابتدا غلظت‌های مختلفی از متیلن‌بلو (۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم‌برلیتر) به‌منظور تهیه منحنی کالیبراسیون تهیه نموده و در ادامه، جذب آن‌ها را با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری (DR-۵۰۰۰) در طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. در ادامه یک گرم از جاذب را در داخل محلول ۱۷/۶ میلی‌گرم‌برلیتر متیلن‌بلو ریخته و بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده و بعد از مدت زمان ۶۰ دقیقه، محلول را در ظرف مخصوص ریخته و به مدت ۵ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۳۶۰۰ دور در دقیقه برای انجام عمل ته‌نشینی قرار

۱. Cation Exchange Capacity (CEC)

۲. External Cation Exchange Capacity (ECEC)

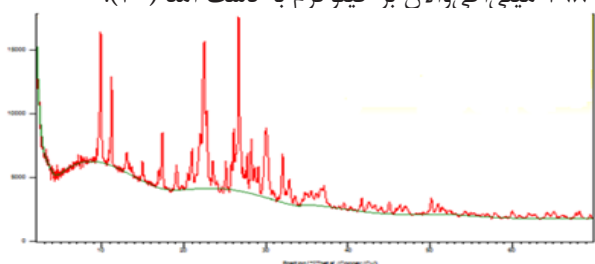
## یافته ها

نمودار ۱ الگوی XRD زئولیت کلینوپتیلولایت را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز ساختاری XRD نشان می‌دهد که جاذب کلینوپتیلولایت مورد استفاده از ۷۰ درصد کلینوپتیلولایت، ۳ درصد رامسدیلایت (Ramsdellite)، ۸ درصد اکسید سیلیکون و ۱۹ درصد سیلیکات آلومینیم پتاسیم تشکیل شده است. ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب ۵/۵۷ و ۷/۶۴ میلی‌اکی‌والان به‌ازای هر گرم است. نتایج بررسی زمان تعادل در نمودار ۲ نشان داده شده است. زمان بهینه برای جذب آرسنیک برابر ۳ ساعت بود. نمودار ۳ منحنی pH اولیه در برابر pH نهایی را نشان می‌دهد. نتایج میزان حذف آرسنیک در مش‌های مختلف در نمودار ۵ نشان داده شده است. نمودار ۶ و ۷ به ترتیب سنتیک و ایزوترم های جذب آرسنیک بر روی زئولیت را نشان می‌دهد. مطالعات قسمت پیوسته بر طبق نتایج قسمت ناپیوسته انجام گرفت. نمودار ۸ نقطه شکست ستون جاذب رزین اصلاح شده با اکسید منگنز در دبی ۵ میلی‌لیتر در دقیقه نشان می‌دهد. وزن رزین قرار گرفته در ستون برابر ۱۴۴/۸۱۹ گرم بود.

## بحث

### ویژگی های زئولیت کلینوپتیلولایت

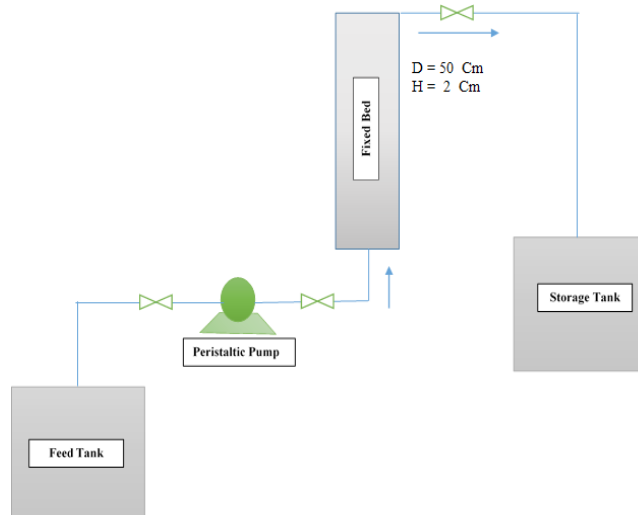
نمودار ۱ الگوی XRD زئولیت کلینوپتیلولایت را نشان می‌دهد. این الگو نشان می‌دهد که بخش غالب ترکیب از جنس کلینوپتیلولایت (۷۰ درصد) است. نتایج نشان می‌دهد که زئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب دارای ظرفیت تبادل کاتیونی ۵/۵۷ و ۷/۶۴ میلی‌اکی‌والان به‌ازای هر گرم است. همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی در زئولیت خام و اصلاح شده ۱/۶۵ و ۲/۴۳ میلی‌اکی‌والان به‌ازای هر گرم است. در نتیجه اصلاح زئولیت و تبدیل آن به فرمت سدیمی و در نهایت اصلاح با پرمنگنات پتاسیم باعث افزایش محل‌های جذب روی زئولیت و در نتیجه افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی به میزان زیادی گردید. در مطالعه شاه‌محمدی و همکارانش ظرفیت تبادل کاتیونی آنیونی (AEC) و ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی به ترتیب برابر ۹ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم جاذب و ۱۹۸ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم به دست آمد (۲۰).



نمودار (۱) الگوی XRD زئولیت سمنان

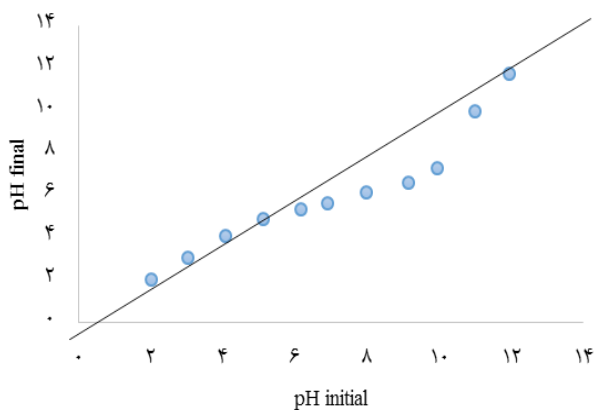
استفاده گردیده است. در ارتفاع ۵۰ سانتی‌متری از ستون یک شیر برای خروج سیال عبوری از بستر تعبیه گردیده است. ماده جاذب سطحی با وزن مشخص در ستون ریخته می‌شود (برای این کار با استفاده از جرم مشخصی رزین خشک به ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر پر شده و باقی‌مانده رزین جهت تعیین جرم رزین دوباره توزین می‌گردد) و پیوسته تحت فشار قرار گرفت تا بدین ترتیب بستر یکپارچه و فشرده‌ای به دست آید. قبل از انجام آزمایش، حباب‌های هوای محبوس در فضای خالی بین ذرات رزین با تزریق آب مقطر یون‌زدایی شده از زیرستون، از بالای آن تخلیه می‌گردد تا بدین ترتیب پس از اتصال ستون به مخزن و پمپ به صورت پیوسته در کل سطح مقطع ستون برقرار شود. پس از بارگذاری، ارتفاع رزین داخل ستون به دقت اندازه‌گیری می‌شود تا مقدار واقعی آن در محاسبات استفاده شود. یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی در این مرحله بررسی تأثیر میزان جریان‌های مختلف بر روی راندمان و کارایی فرایند است که طبق مطالعات انجام از دبی‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌لیتر در دقیقه (یا به ترتیب ۰/۳ و ۰/۶ و ۰/۹ لیتر در ساعت). دیگرام کلی فرایند مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. پایلوت مورد نظر از قسمت‌های زیر تشکیل یافته است:

- مخزن تغذیه (برای تهیه و ذخیره محلول‌های سنتتیک ساخته شده)
  - پمپ پری استاتیک
  - شیرهای قطع و وصل جریان در ورودی و خروجی به پمپ (جهت جلوگیری از برگشت جریان پمپاژ شده)
  - ستون جاذب (حاوی ماده جاذب)
  - مخزن ذخیره‌سازی (جمع‌آوری محلول خروجی از بستر رزین)
- انجام این مطالعه به صورت نمونه‌های سنتتیک آزمایشگاهی بود و

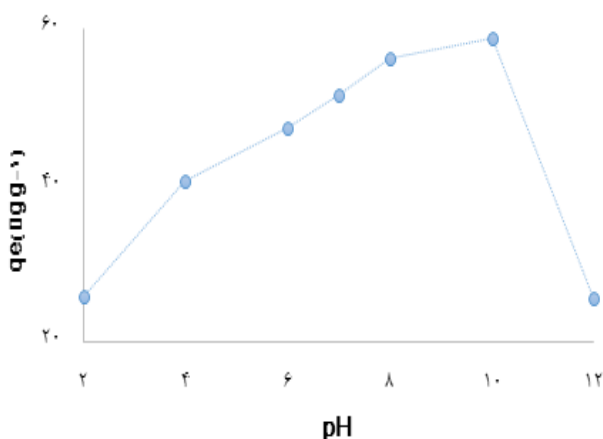


شکل (۱) دیگرام کلی فرایند برای حذف آرسنیک توسط کلینوپتیلولایت

حذف یون‌های سرب از ۲۰ به ۴۰ درصد افزایش یافته است (۱۶). در این مطالعه، میزان حذف آرسنیک در pH بین ۶ تا ۱۰ تقریباً ثابت می‌باشد و چون pH منابع آبی بخصوص منابع آبی زیرزمینی در این محدوده قرار می‌گیرد بنابراین در مقیاس صنعتی نیازی به اصلاح pH آب ورودی نبوده و به عبارت دیگر در این بازه pH بر روی میزان جذب تأثیر چشم‌گیری ندارد. در مطالعه Camacho و همکارانش جاذب کلینو اصلاح‌شده با اکسید منگنز در pH وسیعی قادر به جذب آرسنیک می‌باشد (۷). در pH های خیلی اسیدی و قلیایی به علت تولید یون‌های  $H^+$  و  $OH^-$  راندمان حذف به شدت پایین می‌آید؛ زیرا در pH قلیایی شدید، سطح زئولیت دارای بار منفی شده و اکسی آنیون‌های آرسنیک که هم دارای بار منفی می‌باشند از سطح زئولیت دفع شده و جذب نخواهند شد. pH نهایی محلول بعد از زمان تعادل اندازه‌گیری شد. با توجه به اینکه  $pH_{PZC}$  جاذب ۳/۶ می‌باشد بنابراین سطح جاذب اسیدی می‌باشد. لذا pH محلول خروجی در pH های که محدوده آب‌های زیرزمینی می‌باشد، اسیدی بوده و نیاز به تثبیت نهایی pH می‌باشد.



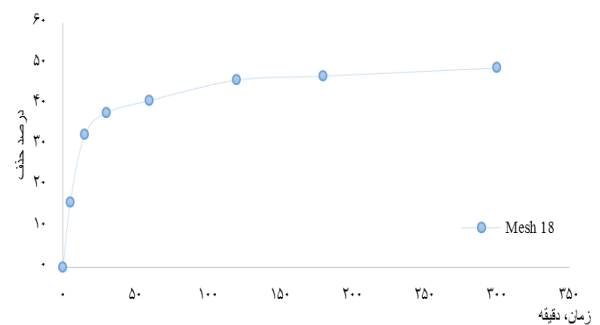
نمودار ۳) منحنی pH اولیه در برابر pH نهایی



نمودار ۴) تأثیر pH بر روی میزان حذف آرسنیک

### بررسی تأثیر زمان تماس بر حذف آرسنیک

نتایج بررسی زمان تعادل در نمودار ۲ نشان داده شده است. در زمان بین ۲ تا ۵ ساعت میزان جذب تقریباً ثابت شده و از ۴۶ به ۴۹ درصد رسیده است. البته مدت زمان نمونه‌گیری تا ۲۴ ساعت ادامه داشت و در ۲۴ ساعت میزان حذف به ۵۶ درصد رسید که تفاوت زیادی با مدت زمان ۵ ساعت ندارد. از آنجایی که در مدت زمان ۳ ساعت ظرفیت جذب تقریباً ثابت شده، بنابراین نشان‌دهنده این نکته می‌باشد که به حالت تعادل رسیده است؛ بنابراین بهینه زمان را ۳ ساعت در نظر گرفته شد.

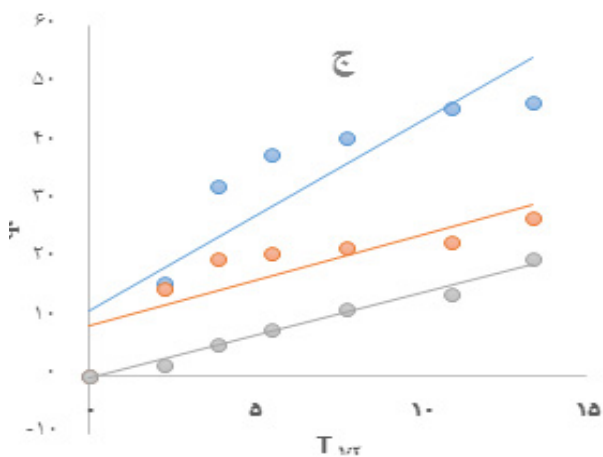
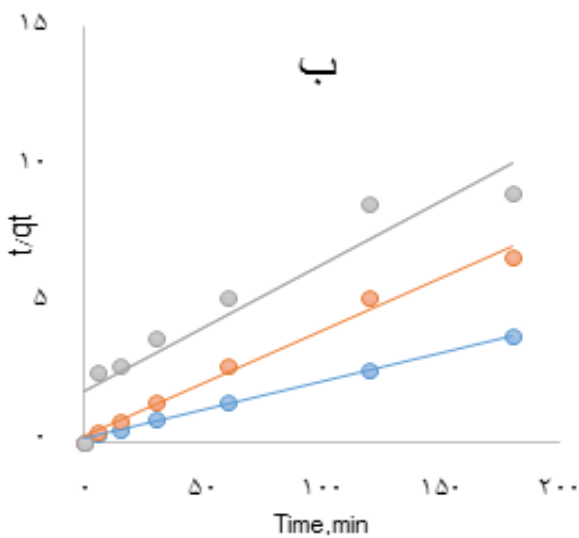
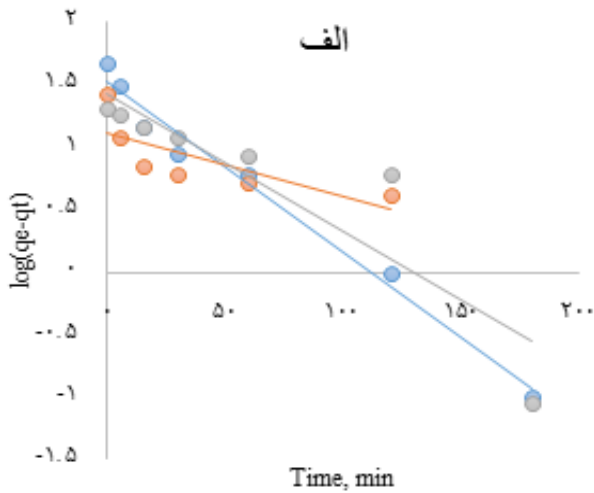


نمودار ۲) درصد جذب یون آرسنیک بر روی کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده با  $KMnO_4$ ، غلظت زئولیت = ۱۰ گرم بر لیتر، غلظت آرسنیک = ۱ میلی‌گرم بر لیتر،  $pH = 7-5/6$ ، دما = دمای اتاق.

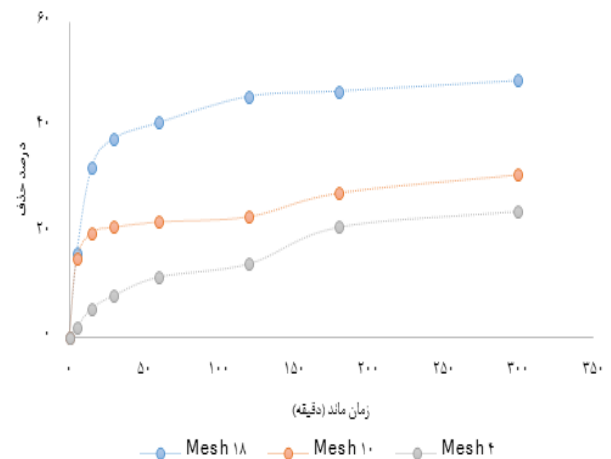
### تعیین تأثیر تغییرات pH بر روی حذف آرسنیک

نمودار ۳ منحنی pH اولیه در برابر pH نهایی را نشان می‌دهد. در این نمودار، pH در نقطه‌ای که منحنی خط  $pH_{final} = pH_{initial}$  را قطع کند به عنوان pH نقطه بار صفر ثبت می‌گردد. طبق این نمودار، pH نقطه صفر ( $pH_{PZC}$ ) برابر ۳/۶ است که در پایین‌تر از این مقدار سطح جاذب بار مثبت و در بالاتر از این نقطه، سطح زئولیت دارای بار منفی می‌باشد. نتایج تأثیر pH بر روی غلظت‌های مختلف آرسنیک نشان داد که با افزایش pH از ۲ تا ۱۰ میزان جذب آرسنیک توسط جاذب افزایش می‌یابد و در بالاتر از ۱۰ چون بار سطح جاذب منفی شده، میزان جذب آرسنیک به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد (بار روی آرسنیک به صورت منفی است) (نمودار ۳). در مطالعه Camacho، در گستره pH بین ۴ تا ۹ میزان جذب آرسنیک حداکثر می‌باشد که در این شرایط میزان جذب آرسنیک توسط کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده در مقایسه با نوع غیر اصلاح‌شده، ۶ برابر بالاتر است (۷). در مطالعه Eren نیز با افزایش pH از ۳ تا ۶/۵ در صورت استفاده از کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده با اکسید منگنز، میزان حذف یون‌های سرب افزایش یافته است و در این گستره pH، میزان

بهترین مدل انتخابی برای جذب این فلزات معادله شبه درجه دو می باشد که نشان می دهد جذب این فلزات بر روی جاذب اصلاح شده به صورت جذب شیمیایی است (۲۳).



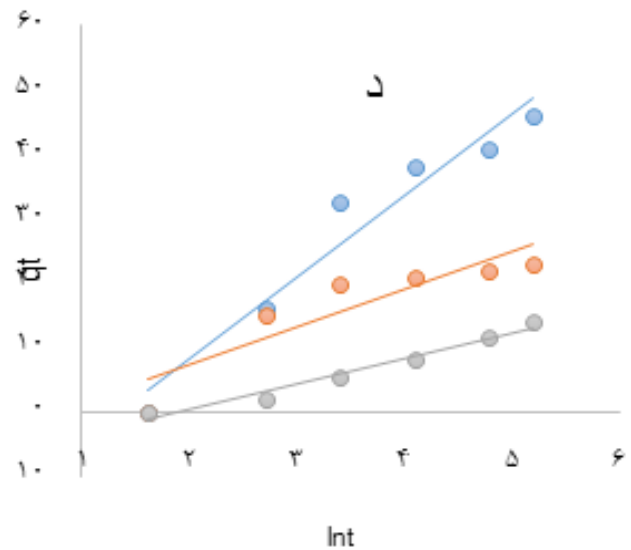
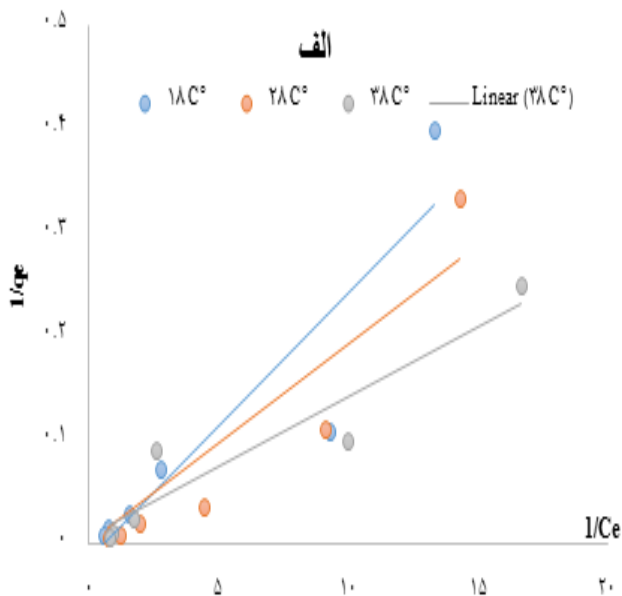
**تأثیر مش (اندازه ذرات) جاذب بر روی میزان حذف**  
 نتایج میزان حذف آرسنیک در مش های مختلف در نمودار ۵ نشان داده شده است. با افزایش اندازه مش جاذب، میزان جذب آرسنیک کاهش یافته است. به طوری که با کاهش مش از ۱۸ به ۴ در مدت زمان ۳ ساعت راندمان حذف از ۵۶/۵ به ۲۴ درصد کاهش یافته است. در مطالعه ملکوتیان و همکارانش در سال ۱۳۹۰ نیز با افزایش اندازه جاذب کلینوپتیلولیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم کلراید، میزان جذب فسفات کاهش را نشان می دهد (۲۲)؛ زیرا هر چه اندازه ذرات، کوچک تر باشد میزان سطح جاذب بالاتر رفته و راندمان بالاتر می رود. در این مطالعه با توجه به اینکه هدف استفاده صنعتی از زئولیت و در مقیاس بالا می باشد و به کار بردن مش های بالای زئولیت در ستون ایجاد افت های فشار بالا می کند لذا اندازه هایی که انتخاب گردید در محدوده اندازه ذرات بستر صافی های تند و تحت فشار می باشد.



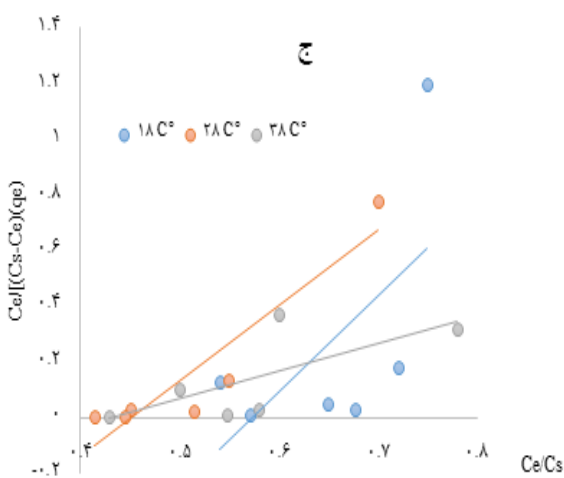
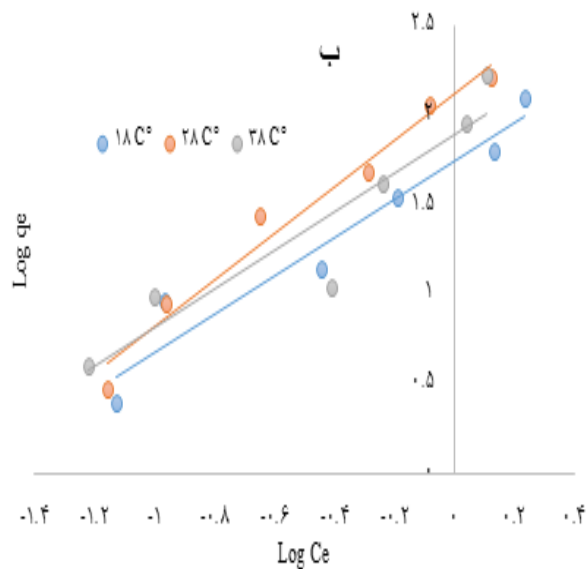
نمودار ۵) تأثیر مش های مختلف زئولیت بر روی درصد حذف آرسنیک (غلظت جاذب = ۱g/۱۰۰ ml، غلظت آرسنیک = ۱ میلی گرم بر لیتر، pH = ۷)

### مطالعات سنتیکی

برای بررسی اثرات سنتیکی بر روی جذب آرسنیک، از مدل های شبه درجه اول، شبه درجه دو، نشر بین ذره ای و مدل الوکوویچ استفاده گردید. نمودار ۶ (در قسمت های الف، ب، ج و د) مدل های سنتیکی مورد استفاده را نشان می دهد. نتایج این بخش نشان داد که جذب آرسنیک بر روی جاذب اصلاح شده با اکسید منگنز از معادله شبه درجه دو ( $R^2 > 0.985$ ) تبعیت می کند (شکل ب). ضریب تعیین برای مدل های شبه درجه اول، نشر بین ذره ای و مدل الوکوویچ به ترتیب برابر ۰/۹۷، ۰/۸۱ و ۰/۹۴ بود. در مطالعه زو و همکارانش با جاذب اصلاح شده با اکسید منگنز برای حذف مس و سرب دو ظرفیتی،



نمودار ۶) مدل‌های سنتتیکی مورد استفاده برای جذب آرسنیک توسط کلینوپتیلولایت: الف. مدل شبه درجه اول، ب. مدل شبه درجه دو، ج. مدل نشر بین‌ذره‌ای، د. مدل الوکوویچ.



نمودار ۷) مدل‌های ایزوترمی مورد استفاده برای جذب آرسنیک توسط کلینوپتیلولایت: الف. مدل لانگمیر، ب. مدل فروندلیچ، ج. مدل BET.

#### مطالعات ایزو ترم‌های جذب

در این مطالعه برای بررسی جذب آرسنیک بر روی جاذب کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده با اکسید منگنز از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ و BET استفاده گردید. نتایج این مدل‌ها در نشان داده شده است. نمودار ۶ (در قسمت‌های الف، ب، ج) مدل‌های ایزوترمی مورد استفاده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار ۶ نشان داده شده است. ضریب تعیین در مدل‌های استفاده شده برای مدل ایزوترم لانگمیر (الف)، مدل فروندلیچ (ب)، مدل BET (ج) به ترتیب برابر ۰/۸۸، ۰/۹۷، ۰/۸۶ است (منظور بیشترین مقدار ضریب تعیین در هر سه در هر مدل است) که بالاترین مقدار ضریب تعیین در مدل فروندلیچ مشاهده گردیده است و در نتیجه داده‌های تجربی به دست آمده از آزمایشات، مطابقت بهتری با مدل فروندلیچ دارد ( $R^2 = 0.97$ ). حداکثر میزان جذب آرسنیک در دمای ۳۸ درجه سانتی‌گراد برابر ۱۶۰ میکروگرم به ازای هر گرم از جاذب بود. در این دما حداکثر میزان جذب طبق ایزوترم لانگمیر برابر ۱۵۰ میکروگرم به ازای هر گرم از جاذب بود.

در مطالعه زو و همکارانش بر روی جذب مس و سرب روی جاذب اصلاح‌شده با اکسید منگنز، ظرفیت جذب جاذب اصلاح‌شده در مقایسه با نوع خام به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است (۲۳). در مطالعه Lucy و همکارانش در ۲۰۱۱، مدل ایزوترمی مناسب برای حذف آرسنیک با ژئولیت اصلاح‌شده با اکسید منگنز، مدل فروندلیچ

بود (۲۴)

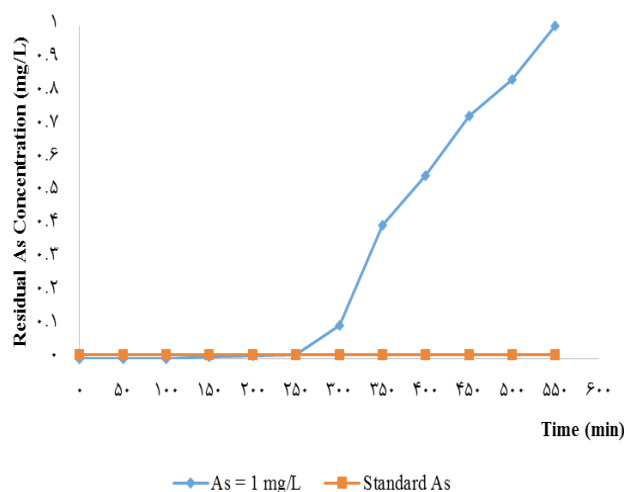


## مطالعات ناپیوسته حذف آرسنیک

طبق نتایج آزمایشات ناپیوسته اندازه دانه‌های زئولیت قرار گرفته در ستون ۱-۳ میلی‌متر انتخاب گردید. وزن رزین قرار گرفته در ستون برابر ۱۴۴/۸۱۹ گرم بود. برای انجام مطالعه پیوسته از دبی‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌لیتر در دقیقه (به ترتیب ۰/۳ و ۰/۶ و ۰/۹ لیتر در ساعت) استفاده گردید. نمودار ۸ نقطه شکست ستون جاذب رزین اصلاح شده با اکسید منگنز در دبی ۵ میلی‌لیتر در دقیقه نشان می‌دهد. در این مرحله تا مدت‌زمان ۵۵۰ دقیقه در حدود ۲/۸ لیتر آب حاوی ۱ میلی‌گرم در لیتر از بستر رزین عبور کرده است. در کل با محاسبه میزان جریان عبوری بر حسب حجم بستر تقریباً ۱۷۸۳۴ حجم بستر آب از بستر رزین عبور کرده است. در زمان ۲۵۰ دقیقه که معادل عبور ۱/۳ لیتر یا ۸۲۸۰ حجم بستر آب حاوی آرسنات است غلظت آرسنات خروجی معادل ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر است که این مقدار برابر استاندارد آرسنیک در آب شرب می‌باشد. برای دبی ۱۰ میلی‌لیتر در دقیقه (برای غلظت اولیه آرسنیک برابر ۱ میلی‌گرم بر لیتر) تا نقطه شکست، میزان آب عبوری از بستر رزین به ترتیب برابر ۶۶۸۶ حجم بستر بود؛ که نشان می‌دهد با افزایش دبی با ثابت بودن غلظت اولیه آرسنیک، میزان آب عبوری تا حد غلظت استاندارد آرسنیک، کاهش می‌یابد.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله کمال تشکر را از مرکز تحقیقات ارتقای ایمنی و پیشگیری از مصدومیت‌های دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی به خاطر حمایت از این طرح تحقیقاتی رادارند (کد طرح: پ م ۷۷ سال ۱۳۹۵/۰۱/۱۷).



نمودار ۸) نمودار نقطه شکست ستون جاذب رزین اصلاح شده با پرمنگنات پتاسیم (دبی ۵ میلی‌لیتر در دقیقه،  $\text{pH} = 7$ ، غلظت آرسنات ۱ میلی‌گرم لیتر)

## احیاء مجدد جاذب

طبق نتایج به دست آمده در مراحل قبل، چون میزان جذب آرسنیک توسط جاذب در شرایط خنثی و قلیایی بالا بود، بنابراین انتظار بر این می‌باشد که آرسنیک جذب شده در شرایط اسیدی واجذب گردد. عملیات احیاء آرسنیک از جاذب استفاده شده، در هر دو شرایط

## References

- Zhang T, Sun DD. Removal of Arsenic from Water using Multifunctional Micro-/Nano-Structured MnO<sub>2</sub> Spheres and Microfiltration. *Chemical engineering journal*. 2013;225:271-9.[Scopus]
- Jafari-Mansoorian H, Farzadkia M, Ansari M, Ahmadi E, Majidi G, Amraie A, et al. Evaluating the Activated Carbon Prepared from walnut in Removal of Arsenic from Aqueous Solution. *J Saf Promot Inj Prev*.2016;3(4):287-94.
- Mohsenibandpei A, Alinejad AA, Bahrami H And Ghaderpoori M. Water Solution Polishing Of Nitrate Using Potassium Permanganate Modified Zeolite: Parametric Experiments, Kinetics And Equilibrium Analysis. *Global Nest Journal*. 2016;18(3):546-58.[Scopus]
- Maiti A, Thakur BK, Basu JK, De S. Comparison of Treated Laterite as Arsenic Adsorbent from Different Locations and Performance of Best Filter Under Field Conditions. *J Hazard Mater*. 2013;262:1176-86. [PubMed]
- Jiménez-Cedillo M, Olguín M, Fall C. Adsorption Kinetic of Arsenates as Water Pollutant on Iron, Manganese and Iron–Manganese-Modified Clinoptilolite-Rich Tuffs. *J Hazard Mater*. 2009;163(2):939-45. [PubMed]
- Ungureanu G, Santos S, Boaventura R, Botelho C. Arsenic and Antimony in Water and Wastewater: Overview of Removal Techniques with Special Reference to Latest Advances in Adsorption. *J Environ Manage*. 2015;151:326-42.[PubMed]
- Camacho LM, Parra RR, Deng S. Arsenic Removal from Groundwater by MnO<sub>2</sub>-Modified Natural Clinoptilolite Zeolite: Effects of pH and Initial Feed Concentration. *J Hazard Mater*. 2011;189(1):286-93.[PubMed]
- Ghaderpoori M, Dehghani MH. Investigating the Removal of Linear Alkyl Benzene Sulfonate from A Solution by Ultraviolet Irradiation and Hydrogen Peroxide Process. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(32):15208-12. [Scopus]
- Cai H-m, Chen G-j, Peng C-y, Zhang Z-z, Dong Y-y, Shang G-z, et al. Removal of Fluoride from Drinking Water using Tea Waste Loaded with Al/Fe Oxides: A Novel, Safe and Efficient Biosorbent. *Applied Surface Science*. 2015;328:34-44.[Scopus]
- Li Z, Jiang W-T, Jean J-S, Hong H, Liao L, Lv G. Combination of Hydrous Iron Oxide Precipitation with Zeolite Filtration to Remove Arsenic from Contaminated Water. *Desalination*. 2011;280(1):203-7.
- Massoudinejad M, Ghaderpoori M, Shahsavani A, Amini MM. Adsorption of Fluoride over A Metal Organic Framework UiO-66 Functionalized with Amine Groups and Optimization with Response Surface Methodology. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;221:279-86.
- Baskan MB, Pala A. Removal of Arsenic from Drinking Water Using Modified Natural Zeolite. *Desalination*. 2011;281(1):396-403.[Scopus]
- Soylu GSP, Özçelik Z, Boz İ. Total Oxidation of Toluene over Metal Oxides Supported on A Natural Clinoptilolite-Type Zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(1):380-7.[Scopus]
- Massoudinejad MR, Eslami A, Khashij M. Removal of Mn<sup>2+</sup> from Aqueous Solution Using Clinoptilolite Coated with Manganese Dioxide. *J Saf Promot Inj Prev*. 2015;2(4):265-72.
- Massoudinejad MR, Khashij M. Adsorption Isotherm Study of Mn<sup>2+</sup> on MnO<sub>2</sub> and FeO-coated Zeolite from Aqueous Solution. *International Journal of Advanced Science and Technology*. 2014;72:63-72.
- Eren E. Removal of Lead Ions by Unye (Turkey) Bentonite in Iron and Magnesium Oxide-Coated Forms. *J Hazard Mater*. 2009;165(1):63-70.[PubMed]
- Taffarel SR, Rubio J. Removal of Mn<sup>2+</sup> from Aqueous Solution by Manganese Oxide Coated Zeolite. *Minerals Engineering*. 2010;23(14):1131-8.[Scopus]
- Yorukoglu A. Influence of Acid Activation on The

- Ion-Exchange Properties of Manisa-Gordes Clinoptilolite. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2012;48(2):591-8. [Scopus]
19. Taffarel SR, Rubio J. Adsorption of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate from Aqueous Solution Using A Modified Natural Zeolite with CTAB. Minerals Engineering. 2010;23(10):771-9. [Scopus]
20. Shamohammadi S, Isfahani A. Removal of Manganese from Aqueous Solution by Natural Zeolite in the Presence of Iron, Chrome And Aluminum Ions. Water And Wastewater. 2011;23(1):66-75.
21. Mousavi SA, Khashij M, Shahbazi P. Adsorption Isotherm Study and Factor Affected on Methylene Blue Decolorization using Activated Carbon Powder Prepared Grapevine Leaf. J Saf Promot Inj Prev. 2016;3(4):249-56
22. Malakootian M, Yousefi N, Jaafarzadeh Hn. Kinetics Modeling And Isotherms For Adsorption Of Phosphate From Aqueous Solution By Modified Clinoptilolite. Water And Wastewater. 2011;22(4):21-9.
23. Zou W, Han R, Chen Z, Jinghua Z, Shi J. Kinetic Study of Adsorption of Cu (II) and Pb (II) from Aqueous Solutions Using Manganese Oxide Coated Zeolite in Batch Mode. Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects. 2006;279(1):238-46.
24. Camacho LM, Parra RR, Deng S. Arsenic Removal from Groundwater by MnO<sub>2</sub>-Modified Natural Clinoptilolite Zeolite: Effects of Ph and Initial Feed Concentration. J Hazard Mater. 2011;189(1):286-93.[PubMed]