

مطالعات جذب و سینتیک حذف فلزات سنگین توسط زئولیت فعال شده با

دی اکسید منگنز

مهدی ایران نژاد*^۱، مهرداد سلیمانپور^۲، حسین کامران حقیقی^۳

۱- دانشیار، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، تهران، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: iranajad@aut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۷)

چکیده: زئولیت را به می‌توان عنوان یکی از مواد معدنی طبیعی در جذب فلزات سنگین استفاده کرد. فعال‌سازی این جاذب طبیعی با مواد شیمیایی مختلف موجب افزایش ظرفیت جذب آن می‌شود. در این تحقیق، برای فعال‌سازی زئولیت از روش پوشش دهی با دی اکسید منگنز استفاده شد. به منظور حذف فلزات سنگین، نمونه زئولیت اصلاح شده و چندین ترکیب از پساب مصنوعی مورد آزمایش قرار گرفت. پساب مورد آزمایش حاوی یون‌های فلزات سنگین با غلظت‌های مختلف از جمله Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Zn^{2+} ، Co^{2+} و Pb^{2+} بود. در این تحقیق، معادلات ایزوترم‌های جذب لانگمور، فروندلیچ، تمکین و BET و همچنین سینتیک جذب به منظور توسعه یک مدل که نمایانگر رفتار جذب باشد، مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج، ایزوترم BET رویه قابل قبول‌تری نسبت به دیگر ایزوترم‌ها ارائه می‌کند اما در مورد پیش‌بینی مقادیر جذب شده (q_e) توصیف ضعیف‌تری نسبت به ایزوترم لانگمور دارد. طبق پارامتر حداکثر جذب لانگمور، حداکثر ظرفیت‌های جذب بدست آمده به وسیله زئولیت اصلاحی تحت شرایط بهینه به صورت $(10/51 \text{ mg/g})$ ، Ni^{2+} ، $(14/87 \text{ mg/g})$ ، Co^{2+} ، $(8/97 \text{ mg/g})$ ، Zn^{2+} ، $(10/59 \text{ mg/g})$ ، Cu^{2+} ، $(13/69 \text{ mg/g})$ و Cd^{2+} و $(40/65 \text{ mg/g})$ Pb^{2+} بدست آمد. همچنین، نتایج مطالعات سینتیکی نشان داد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم ضریب همبستگی دقیق‌تری نسبت به نوع شبه درجه اول دارد. بنابراین مدل سینتیکی شبه درجه دوم به عنوان یک مدل برای تشریح سینتیک جذب در نظر گرفته شد.

واژه‌های کلیدی:

زئولیت، دی اکسید منگنز، سینتیک، ایزوترم جذب، فلزات سنگین.

۱- مقدمه

آب‌زیان به واسطه خطراتی که برای انسان و دیگر موجودات ایجاد می‌کند، بخش مهمی از آلودگی محیط زیست را شامل می‌شود. فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین مخاطرات زیست‌محیطی هستند. به دلیل لزوم تصفیه فاضلاب‌ها از فلزات سنگین سمی و بازاستفاده از پساب‌های تولیدی برای مصارف مختلف نظیر کشاورزی و نیز به لحاظ آن که فرآیندهای معمول

نگهداری آب سالم و نوشیدنی و بازیابی آب‌های آلوده یک امر مهم است که برای جلوگیری از بیماری‌ها و آسیب به محیط‌زیست ضروری است. در قرن اخیر رشد جمعیت، بزرگ شدن شهرها، تولیدات صنعتی و کشاورزی و مصرف مواد شیمیایی گوناگون باعث شده که کره زمین بیش از هر زمان دیگری در معرض آلودگی قرار بگیرد. ورود مواد آلاینده به آب‌ها و تجمع آنها در

۲- روش و انجام تحقیق

۲-۱- توزیع اندازه ذرات

توزیع ابعادی ذرات نمونه‌های توده‌ای کلینوپتیلولیت بوسیله عملیات سردی تر تعیین گردید. ابعاد ذرات بوسیله سرندهای ASTM برحسب مش با دهانه‌های ۱ mm تا ۷۴ μm اندازه‌گیری گردید. در ادامه، چند مرحله آنالیز سردی به روش تر و بررسی میزان مواد باقیمانده در هر محدوده ابعادی تصمیم به انتخاب محدوده ابعادی مورد نظر گرفته شد.

۲-۲- آماده سازی محلول فلزات سنگین

مواد اولیه با فرمول شیمیایی $Pb(NO_3)_2$ ، $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ، $KMnO_4$ ، $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ، $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ، $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ و $CdCl_2$ از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. برای تهیه محلول هر یک از فلزات ابتدا یک محلول مادر ۲۰۰۰ ppm از هر یک از آن‌ها تهیه کرده و سپس برای آزمایش به میزان لازم از آن رقیق سازی می‌گردد. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق دارای خلوص آزمایشگاهی بودند (خلوص بالای ۹۹٪). قبل از اضافه نمودن کلینوپتیلولیت به محلول‌ها، به منظور تنظیم مقادیر pH از NaOH و HCl استفاده شد.

۲-۳- مطالعات جذب ناپیوسته

برای آزمایش‌های ناپیوسته معمولاً از ۱ گرم زئولیت در ۱۰۰ mL از محلول هر فلز استفاده می‌شود. البته برای بررسی تاثیر میزان جذب بر جذب، از نسبت‌های دیگر مثلاً نسبت ۱ گرم در ۵۰۰ mL نیز استفاده شد، ولی عمده آزمایش‌ها در نسبت ۱ به ۱۰۰ انجام شد. همچنین از دستگاه جذب اتمی اسپکترومتری (AAS) برای تعیین غلظت یون فلزات استفاده شد. کلیه آزمایش‌ها دو بار انجام شده و میانگین بدست آمده به عنوان مقادیر نهایی در محاسبات جذب و سینتیک به کار رفته‌اند.

۲-۴- اصلاح شیمیایی زئولیت با دی اکسید منگنز

حذف فلزات سنگین بمانند ته نشینی، الکترولیز و جذب سطحی توسط کربن فعال بازدهی لازم را نداشته و منتج به هزینه بالایی می‌شود [۱]، استفاده از مواد ارزان قیمت معدنی مانند زئولیت، بنتونیت و نظایر آن جزء اولویت‌های واحدهای صنعتی به شمار می‌آید. در این میان، زئولیت با ساختار ویژه فضایی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، حفظ ساختار در دمای بالا، قیمت پایین و توزیع فراوان، به عنوان یک جاذب ارزان تر نسبت به کربن فعال و اکسید روی، مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱-۳]. قابلیت جذب بعضی از زئولیت‌ها تا ۳۰ درصد وزنی آنهاست. محل پیدایش طبیعی زئولیت‌ها را می‌توان دریاچه‌های قلیایی و نمکی، رسوبات عمیق دریاها و همچنین در خاکهای قلیایی معرفی کرد [۴-۵].

کلینوپتیلولیت یکی از انواع زئولیت‌ها است که قادر است یون‌های فلزات سنگین را از آب‌های آلوده صنعتی استخراج کند. مطالعات ثابت کرده است که فعال‌سازی این نوع زئولیت‌ها با اکسید منگنز منجر به افزایش جذب فلزات سنگین نسبت به نوع طبیعی آن‌ها می‌شود [۶-۷]. مطالعات سینتیکی و تعادلی در جذب برخی عناصر مانند مس و سرب [۷-۹]، منگنز [۱۰]، اورانیم [۱۱] توسط کلینوپتیلولیت فعال‌شده توسط اکسید منگنز در تحقیقات وجود داشته ولی مطالعه جامعی روی سینتیک و مطالعات ایزوترم جذب چندین عنصر از جمله نیکل، روی، سرب، مس، کبالت و کادمیم به طور هم‌زمان توسط کلینوپتیلولیت فعال‌شده توسط اکسید منگنز وجود ندارد. بنابراین در این تحقیق برای اولین بار این مطالعه صورت می‌گیرد.

در این تحقیق، حذف فلزات مس، نیکل، کبالت، سرب، کادمیم و روی از پساب مصنوعی توسط زئولیت طبیعی اصلاح شده با دی اکسید منگنز مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، معادلات ایزوترم‌های جذب لانگموور، فروندلیچ، تمکین و BET و همچنین سینتیک جذب به منظور توسعه یک مدل که نمایانگر رفتار جاذب بوده، مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، مطالعات سینتیکی به منظور یافتن مدل سینتیکی که بیانگر رفتار جذب فلزات سنگین بر روی زئولیت فعال شده باشد، شد.

است. ایزوترم لانگمور نسبت به ایزوترم فرنللیچ برآورد واقع گرایانه‌ای را از پوشش واقعی سطح فراهم می‌کند در حالی که ایزوترم فرنللیچ مقدار بینهایتی از مواد جذب شونده را برای جذب در جاذب پیشنهاد می‌نماید. لازم به ذکر است که معادلات ایزوترم جذب نمی‌توانند نشان‌دهنده تفسیر همه مکانیزم‌های خاص جذب سطحی باشند. با این حال می‌توان از آنها به عنوان ابزار پیش بینی تحت شرایط محدود استفاده نمود.

۶-۲- ایزوترم خطی

ساده ترین شکل از معادله بین q و C_e به صورت معادله (۱) نوشته می‌شود.

$$q = a + b(C_{eq}) \quad (1)$$

که در آن، q جرم ماده جذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب (mg/g) و C_{eq} غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول بعد از برقراری تعادل (mg/L) است. در این حالت شیب خط برابر b و a عرض از مبدا می باشد. بسیاری از جاذب ها ایزوترم خطی را در غلظت‌های پایین نشان می دهند.

۷-۲- ایزوترم لانگمور

این ایزوترم در سال ۱۹۱۸ ارائه گردید این رابطه یک رابطه برگشت پذیر و منطقی بوده که به صورت معادله (۲) تعریف می شود.

$$q = \frac{bK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2)$$

که در آن b و K_L ثابت های تجربی و ثابت لانگمور هستند. ایزوترم جذب لانگمور به طور موفقیت آمیزی برای توجیه جذب مواد جامد در محیط های آبی استفاده شده است [۱۶].

۸-۲- ایزوترم فرنللیچ

رابطه ایزوترم فرنللیچ یک ایزوترم معمول و پرکاربرد است. این ایزوترم که به طریق تجربی بدست آمده است و به صورت معادله

برای اصلاح شیمیایی نمونه و تولید زئولیت اصلاح شده با دی‌اکسید منگنز (MOCZ) از نمک کلریدی منگنز استفاده شد. قبل از شروع پوشش دهی ابتدا مقدار مشخصی از زئولیت در غلظت یک مولار از NaCl و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت مواد جامد از محلول جدا شده، شسته و خشک شدند. در ادامه یک محلول با مولاریته ۰/۱ از $MnCl_2$ تهیه و ۱۰ گرم از زئولیت یاد شده در آن ریخته شد [۱۲]. بعد از تهیه کلرید منگنز نمونه زئولیت درون آن اضافه شده و این سوسپانسیون بخوبی همزده شد. بعد از چند ساعت سیستم فیلتر شده و چندین بار شستشو داده و نهایتاً در آن قرار گرفت تا خشک گردد. در این وضعیت، محصول خشک شده با نام زئولیت منگنزدار بر پایه شستشو با نمک NaCl شناخته می‌شود. ماده جامد بدست آمده در ادامه در محلولی حاوی پرمنگنات پتاسیم همزده شد. بعد از حدود یک ساعت نمونه چندین بار شسته و خشک شد. با این کار زئولیت با دی‌اکسید منگنز پوشش دهی شده و آماده جذب است. نتایج SEM این پوشش دهی در مقالات دیگر به چاپ رسیده است [۱۳-۱۴].

۵-۲- تئوری های جذب

ایزوترم ها یا مدل‌ها می‌تواند به عنوان یک گزینه برای ارزیابی کارایی جذب مورد استفاده قرار گیرد. ایزوترم‌های جذب با استفاده از اطلاعات آزمایش‌های تجربی رسم می‌شود. این مدل‌ها برای پیش‌بینی ثابت‌های جذب تئوریک و رفتار جذب شونده‌ها بر روی جاذب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

رابطه بین غلظت‌های جذب و غلظت‌های تعادلی در دما و فشار ثابت بوسیله ایزوترم جذب به تصویر کشیده می‌شود. ایزوترم‌های جذب برای نمایش تاثیر غلظت بر روی سطوح جاذب بویژه در صورت تحت کنترل بودن دیگر متغیرها مثل pH، در دما و فشار ثابت مناسب هستند. ایزوترم لانگمور با کیفیت خوبی قابلیت توصیف جذب سطحی و رسوب گذاری را دارا است [۱۵]. منحنی ایزوترم لانگمور در مورد جاذب‌ها به علت تخمین حداکثر مقدار جذب شونده در پوشش تک لایه معمول‌ترین ایزوترم

$$q = q_m \frac{K_S C_e [1 - (n+1)(K_L C_e)^{n+1}]}{(1 - K_L C_e) \left[1 + \left(\frac{K_S}{K_L} - 1 \right) K_L C_e - \left(\frac{K_S}{K_L} \right) (K_L C_e)^{n+1} \right]} \quad (6)$$

که در آن n شاخص انحراف از طول موج بی نهایت است. برای $n = \infty$:

$$q = q_m \frac{K_S C_e}{(1 - K_L C_e) [1 - K_L C_e + K_S C_e]} \quad (7)$$

و برای $n=1$:

$$q = q_m \frac{K_S C_e}{1 + K_S C_e} \text{ (Langmuir)} \quad (8)$$

در این معادلات q مقدار ماده جذب شده روی سطح جامد و q_m مقدار ماده جذب شده در یک لایه کامل است. K_S نیز ثابت تعادل جذب لایه اول بر روی سطح جامد است. q_m و C نیز با استفاده از داده های تجربی و انطباق معادله به این داده ها محاسبه می شوند. در به کارگیری معادله BET برای جذب سطحی در فاز مایع به طرز مشابهی می توان معادله بالا را به شکلی مرتب کرد که بصورت یک چند جمله ای درجه دو در آید [۲۰].

۲-۱۱- مدل های سینتیکی جذب

در این تحقیق به منظور بررسی رفتار جذب و آگاهی از نرخ واکنش جذب از مدل های سینتیکی ذیل استفاده شد.

۲-۱۲- مدل سینتیکی شبه درجه اول

حالت کلی معادله مدل سینتیکی شبه-درجه اول بصورت معادله (۹) می باشد [۲۱].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

که در آن q_e و q_t مقدار فلز جذب شده بر جرم جاذب (m/g) به ترتیب در حالت تعادل و در زمان t می باشد. با ترسیم $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t مقدار q_e (mg/g) و k_1 (min^{-1}) ثابت معادله می تواند بدست آید.

(۳) تعریف می شود و در مقادیر $n > 1$ شرایط جذب مناسب به وجود می آورد [۱۷].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

q_e : جرم جذب شده از ماده جذب شونده به واحد جرم ماده جاذب در نقطه تعادل (mg/g)

k_f : فاکتور ظرفیت فروندلیچ

n^{-1} : پارامتر شدت فروندلیچ

ثابت های ایزوترم فروندلیچ را می توان با ترسیم $\log q_e$ نسبت به $\log C_e$ با تغییر دادن رابطه فوق به صورت معادله (۴) (خطی کردن رابطه) بدست آورد.

$$\log(q) = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (4)$$

۲-۹- ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین یکی دیگر از ایزوترم هایی است که به صورت خطی و طبق معادله (۵) بیان تعریف می شود [۱۸].

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (5)$$

که در این رابطه B_T ثابت ایزوترم تمکین بر حسب kJ/mol و K_T ثابت پیوندی می باشد. با استفاده از منحنی q_e بر حسب $\ln C_e$ می توان ثابت های ایزوترم B_T و K_T را به ترتیب از شیب و عرض از مبدا منحنی تعیین نمود. مقایسه ضریب همبستگی به دست آمده از رسم منحنی های هر یک از ایزوترم ها، می تواند به عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده های تجربی و ایزوترم های مذکور باشد.

۲-۱۰- ایزوترم BET

معادله اصلی BET که در سال ۱۹۳۸ میلادی برای توصیف جذب سطحی برای جذب مایع در سطح جامد ارائه شده است که بصورت معادلات (۶) تا (۸) بیان می شود [۱۹].

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (13)$$

جاییکه q_t مقدار فلز جذب شده بر جرم جاذب (mg/g) در زمان t و k_i ثابت نرخ نفوذ بر حسب $(\text{mg/g}/\text{min}^{0.5})$ می باشد. مقدار I یک ایده در مورد ضخامت لایه مرزی می دهد.

۳- تحلیل و بحث

۳-۱- ایزوترم های جذب

همان طور که در جدول (۱) مشاهده می شود، طبق پارامتر حداکثر جذب لانگمور، حداکثر ظرفیت های جذب بدست آمده به وسیله زئولیت اصلاحی تحت شرایط بهینه به صورت Zn^{2+} (۸/۹۷ mg/g)، Co^{2+} (۱۴/۸۷ mg/g)، Ni^{2+} (۱۰/۵۱ mg/g)، Pb^{2+} (۴۰/۶۵ mg/g) و Cd^{2+} (۱۳/۶۹ mg/g)، Cu^{2+} (۱۰/۵۹ mg/g) بدست آمد. طبق جدول (۱) روند جذب فلزات با توجه به ظرفیت جذب ماکزیمم توسط جاذب بصورت $\text{Zn} < \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Pb}$ طبق نتایج مطالعات جذب، ایزوترم BET رویه قابل قبول تری نسبت به دیگر ایزوترم ها ارائه می کند. به عبارتی رویه و منحنی دقیق تری را نسبت به سایر ایزوترم ها در مورد جذب ارائه می کند ایزوترم های جذب لانگمور، فرنلچ، تمکین و BET و ثابت های مرتبط بدست آمده در شکل های (۱)، (۲)، (۳) و جداول (۱) و (۲) نشان داده شده است.

۱۳-۲- مدل سینتیکی شبه درجه دوم

معادله کلی مدل سینتیکی شبه درجه دوم به صورت معادله (۱۰) می باشد [۲۲].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

برای شرایط مرزی $t=0$ و $q_t=0$ تا $q_t=q_e$ معادله بالا به صورت معادله (۱۱) بیان می شود.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (11)$$

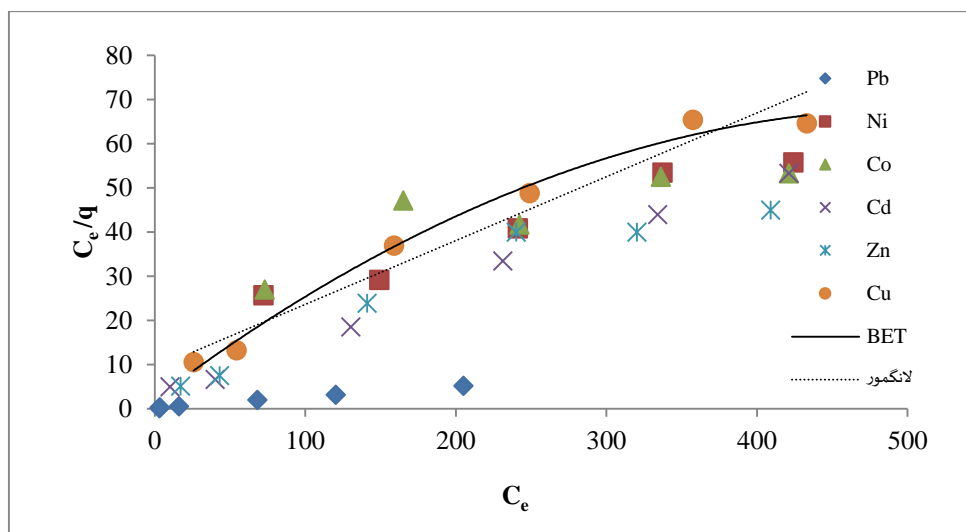
با مرتب تر کردن، معادله (۱۱) به صورت معادله (۱۲) در می آید.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

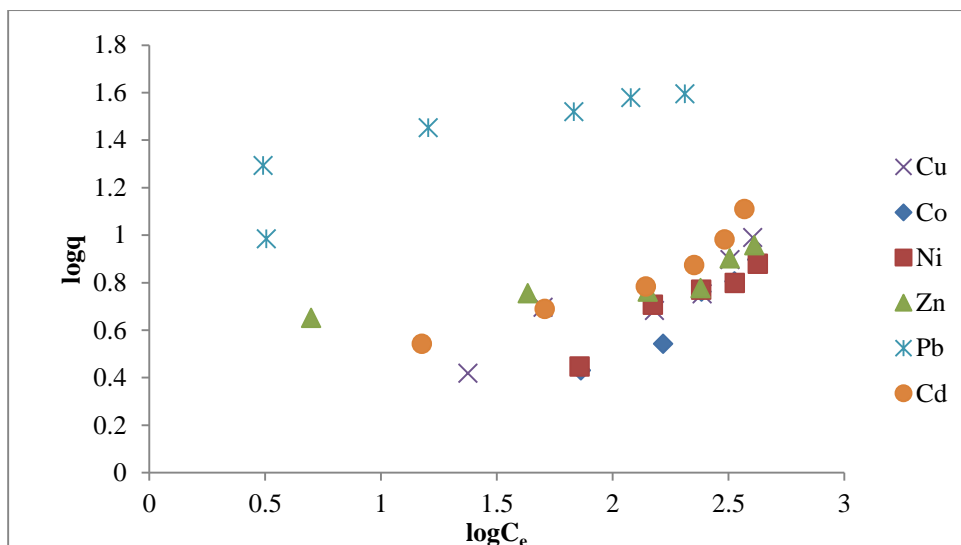
ثابت ها می تواند با رسم t/q_t در مقابل t مشخص شود. ثوابت این معادله می تواند از شیب خط حاصله و عرض از مبدا تعیین شود.

۱۴-۲- مدل سینتیکی درون ذره ای

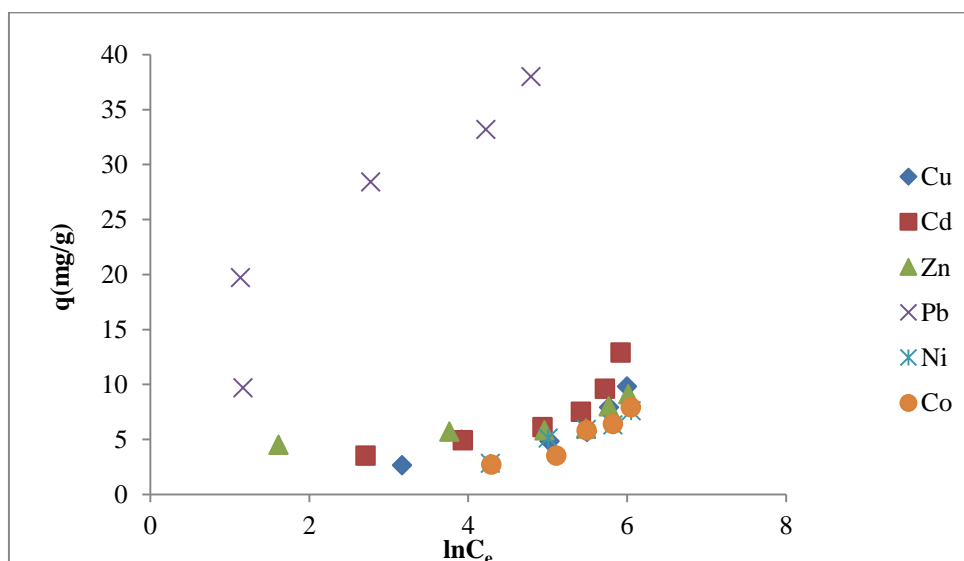
معادله کلی مدل سینتیکی درون ذره ای به صورت معادله (۱۳) می باشد [۲۳].



شکل (۱): ایزوترم لانگمور و BET برای فلزات مورد مطالعه بر روی MOCZ



شکل (۲): ایزوترم فروندلیچ برای فلزات مورد مطالعه بر روی MOCZ



شکل (۳): ایزوترم جذب تمکین برای فلزات مورد مطالعه بر روی MOCZ

جدول (۱): پارامترهای ایزوترمهای جذب فلزات مورد مطالعه بر روی MOCZ

یون های فلزات	ثابت های لانگمور			ثابت های فروندلیچ		
	$q_{max}(mg/g)$	$b(L/mg)$	R^2	$K_F[mg/g(mg/L)^{-1/n}]$	n	R^2
Pb^{2+}	۴۰/۶۵	۰/۱۱۸۵۶	۰/۹۹۷۴	۱۰/۵۵۶	۳/۸۸۲	۰/۷۶۹۷
Co^{2+}	۱۴/۸۷	$۲/۴۴ \times 10^{-3}$	۰/۷۴۳۸	۰/۱۶۹۸	۱/۵۹	۰/۷۶۹۷
Ni^{2+}	۱۰/۵۱	$۵/۳۵۵ \times 10^{-3}$	۰/۷۴۳۸	۰/۳۲۴۲	۱/۹۱۱	۰/۹۴۳۴
Cu^{2+}	۱۰/۵۹	$۹/۰۵۳ \times 10^{-3}$	۰/۸۱۵۴	۰/۹۹۸	۲/۷۰۸	۰/۸۲۹۳
Cd^{2+}	۱۳/۶۹	$۹/۲۷ \times 10^{-3}$	۰/۸۱۵۹	۱/۲	۲/۷۶	۰/۹۰۴۶
Zn^{2+}	۸/۹۷	۰/۰۲۲۹	۰/۹۱۹۴	۳/۴۸	۷/۶۵	۰/۷۳۱۲

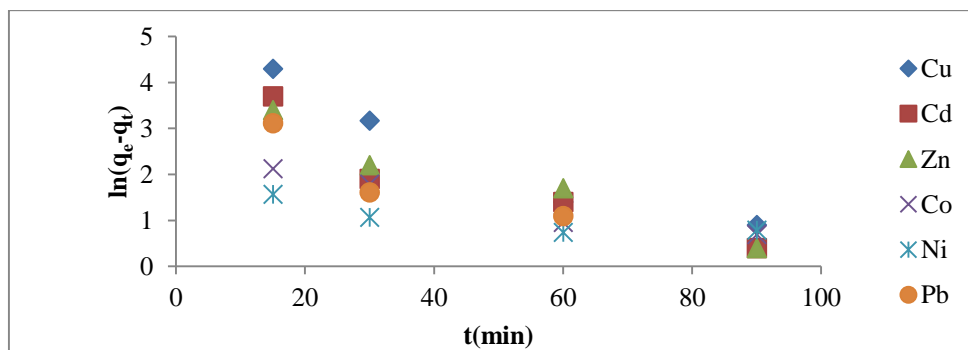
جدول (۲): پارامترهای مربوط به ایزوترم جذب BET و تمکین

ایزوترم BET			ایزوترم تمکین (Temkin)				فلز مورد نظر
R ²	q _m	K _S	K _L	R ²	K _T	B _T	-
۰/۹۹۷۳	۳۱/۴۴۵	۰/۲۵۱۱	۰/۰۰۰۲	۰/۸۷۵۵	۳/۷۵	۶/۲۳۵	Pb
۰/۸۲۸۵	۴/۷۱۱	۰/۰۱۲۱	۰/۰۱۷۹	۰/۸۹۹۵	۰/۰۲۸۵	۲/۹۳۶	Co
۰/۹۶۵۱	۷/۹۲۹۷	۰/۰۰۷۹	۰/۰۰۵۲۵	۰/۹۶۵۶	۰/۰۴۵۶	۲/۴۷۳	Ni
۰/۹۷۹۸	۳/۷۶۵	۰/۳۲۱	۰/۰۰۱۲۵	۰/۷۵۵۴	۰/۱۵۸	۱/۹۹۵	Cu
۰/۹۸۹۵	۴/۵۰۰	-۰/۳۱۷	-۰/۰۰۰۹۴	۰/۶۴۸۲	۲/۵	۰/۸۱۸۸	Zn
۰/۹۹۹۲	۴/۶۸۷	۰/۲۳۴	۰/۰۰۱۷۲	۰/۷۶۱۸	۰/۱۸۳	۲/۴۱۵	Cd

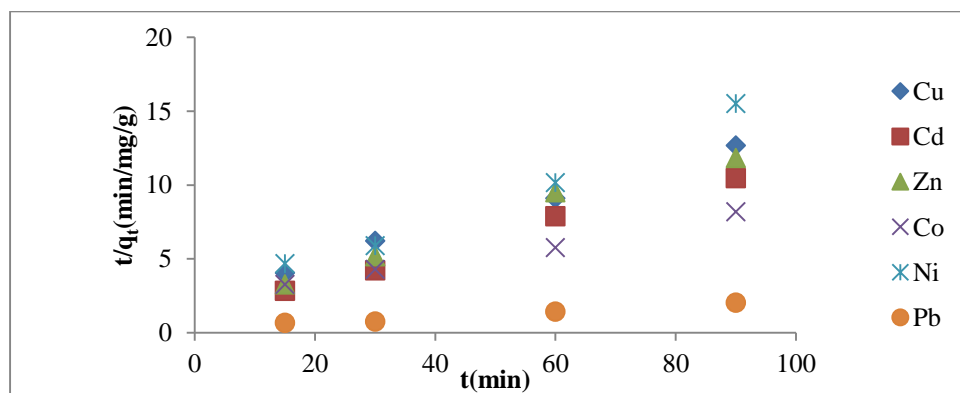
۲-۳- مدل‌های سینتیکی

به جدول (۳) کمتر از مدل شبه درجه دوم می‌باشد. با مقایسه رابطه و معادله رگرسیون به دست آمده از مدل جذب شبه-درجه دوم که ضریب همبستگی بالاتری دارد، می‌توان میزان جذب تعادلی (q_e) و ثابت نرخ جذب مدل شبه-درجه دوم را بر حسب معادله خطی به دست آمده از خط رگرسیون، محاسبه نمود.

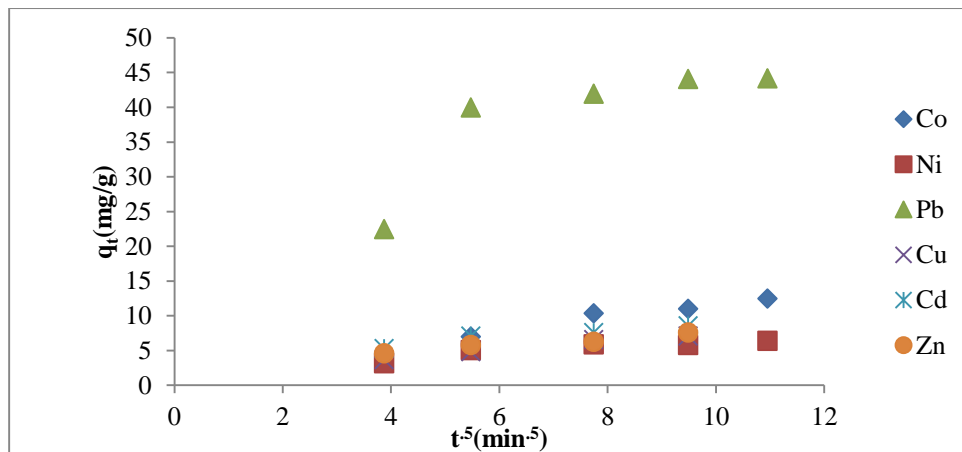
اشکال (۴) تا (۶) نمودار مدل سینتیکی شبه-درجه اول، دوم و نفوذی بین ذره‌ای را نشان می‌دهد. جدول (۳) ضریب همبستگی (R²) مربوط به انواع مدل‌های سینتیکی جذب فلزات سنگین را بر روی زئولیت اصلاحی نشان می‌دهد. ضریب همبستگی سینتیک جذب فلزات مورد مطالعه با استفاده از مدل شبه درجه اول با توجه



شکل (۴): مدل سینتیکی شبه درجه اول جذب فلزات مورد مطالعه بر روی MOCZ



شکل (۵): مدل سینتیکی شبه درجه دوم جذب برای فلزات مورد مطالعه بر روی MOCZ



شکل (۶): مدل نفوذی بین ذره ای جذب فلزات مورد مطالعه بر روی MOCZ

جدول (۳): پارامترهای سینتیکی جذب برای فلزات مورد مطالعه بر روی MOCZ

یون فلز	$q_{e,exp}$ (mg/g)	مدل شبه درجه اول			مدل شبه درجه دوم			مدل ذره ای نفوذی		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg/g)	R^2	k_i (mg/g/min ^{-0.5})	I	R^2
Co ²⁺	۱۳	۱۲/۸۵۸	۰/۰۲۵	۰/۹۵۳	۱۶/۲۸	۱/۶*۱۰ ^{-۳}	۰/۹۹۳	۱/۰۹۷۱	۰/۸۶۳۷	۰/۶۷۷
Pb ²⁺	۴۵	۱۹/۸۶	۰/۰۳	۰/۸۸۳	۴۹/۵	۱/۶۳*۱۰ ^{-۳}	۰/۹۹۱	۲/۶۱۱	۱۸/۹۵۳	۰/۹۵۲
Ni ²⁺	۸	۴/۳۸۴	۰/۰۰۸۸	۰/۸۱۵	۷/۱۰۷	۹/۲۵*۱۰ ^{-۳}	۰/۹۹۲	۰/۳۹	۲/۳۴۷	۰/۸۰۷
Cd ²⁺	۱۲	۴۱/۸۴	۰/۰۳۸۶	۰/۸۶۴	۹/۵۹	۸/۵*۱۰ ^{-۳}	۰/۹۹۴	۰/۵۳۴۶	۳/۵۹	۰/۹۱۴۶
Zn ²⁺	۹	۴۰/۱۷	۰/۰۳۶۳	۰/۹۴۳	۸/۵۴	۷/۸۷*۱۰ ^{-۳}	۰/۹۸۲	۰/۴۹۰۴	۲/۸۱	۰/۹۵۳
Cu ²⁺	۱۰	۱۰۶/۷۷	۰/۰۴۵۷	۰/۹۳۱	۸/۹۲	۴/۹۳*۱۰ ^{-۳}	۰/۹۹۶	۰/۶۲۸۸	۰/۳۷۶	۰/۹۷۴

طبیعی و زئولیت اصلاحی (MOCZ) مقایسه شده است. با توجه به متغیر بودن شرایط و وجود پارامترهای زیاد در میزان جذب، سعی شده که شرایط بهینه برای جذب هر فلز در نظر گرفته شود. میزان جذب فلز در مورد زئولیت طبیعی با استفاده از آزمایش‌های مختلف بدست آمد. جدول (۴) فاکتور مقایسه‌ای برای جذب فلزات مورد مطالعه در این تحقیق ارائه داده، هر چند مقایسه کردن آن‌ها با مشکلاتی همراه است. به هر حال با توجه به آزمایش‌های گوناگون و بررسی پارامترهای موثر بر جذب به طور کامل مشخص شد که زئولیت اصلاحی بسیار بیشتر و بهتر از زئولیت طبیعی فلزات مورد مطالعه را جذب می‌کند.

در مدل شبه درجه دوم مقادیر q_e محاسباتی به واقعیت نزدیکتر می‌باشد. بنابراین مدل سینتیکی شبه-درجه دوم به عنوان یک مدل برای تشریح سینتیک جذب در نظر گرفته می‌شود. مقدار I، مقاومت انتقال جرم بوده که به دلیل ضخامت لایه مرزی ایجاد می‌شود [۱۳]. به عبارت دیگر بزرگتر بودن این مقدار نشان دهنده بزرگی ضخامت لایه مرزی است. شکل (۶) نشان می‌دهد که کل خطوط از یک ناحیه نمی‌گذرند. همچنین، مقدار بزرگتر I، حضور هر دو گونه جذب سطحی و مکانیزم نفوذ بین ذره‌ای را نشان می‌دهد. در مورد سرب به نظر می‌رسد که این نکته بیشتر از بقیه فلزات نمایان می‌باشد. در جدول (۴) میزان جذب زئولیت

جدول (۴): مقایسه حذف یون های فلزات سنگین مورد مطالعه بر روی MOCZ در شرایط بهینه آن ها

یون مورد نظر	میزان جذب (mg/g)	شرایط آزمایش					C _o (mg/L)
		زئولیت طبیعی	pH	مقدار زئولیت (g/L)	دما (C°)	زمان تماس (دقیقه)	-q
-	MOCZ						
Pb ²⁺	۴۴/۱	۲۰/۷	۵	۱	۲۳	۳۰	۵۰۰
Co ²⁺	۱۲/۳	۴/۹۶	۷	۱	۲۳	۳۰	۵۰۰
Ni ²⁺	۱۱	۴/۲۸	۷	۱	۲۳	۳۰	۵۰۰
Cu ²⁺	۱۴/۴۲	۷/۹۴	۵	۱	۲۳	۳۰	۵۰۰
Zn ²⁺	۱۳	۶/۹۹	۷	۱	۲۳	۳۰	۵۰۰
Cd ²⁺	۱۵/۴	۸/۴۲	۷	۱	۲۳	۳۰	۵۰۰

Advanced Processes in Materials Engineering, Vol. 11, pp. 31-42, 2017.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق حذف فلزات مس، نیکل، کبالت، سرب، کادمیم و روی از محلول مصنوعی مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور از زئولیت طبیعی اصلاح شده با دی اکسید منگنز استفاده شد طبق نتایج مطالعات جذب، ایزوترم BET، رویه قابل قبول تری نسبت به دیگر ایزوترم ها ارائه می کند. به عبارتی رویه و منحنی دقیق تری را نسبت به سایر ایزوترم ها در مورد جذب ارائه می دهد. اما در مورد پیش بینی مقادیر جذب شده (q_e) توصیف ضعیف تری نسبت به ایزوترم لانگمور دارد. ایزوترم فرندلیچ نیز مقدار بینهایتی از مواد جذب شونده را برای جذب در جاذب پیشنهاد می نماید. همچنین مطالعات سینتیکی نشان داد که در مدل شبه درجه دوم مقادیر q_e محاسباتی به واقعیت نزدیکتر می باشد. همچنین ضریب همبستگی بالاتر و دقیق تری را نسبت به نوع اول ارائه می دهد. بنابراین مدل سینتیکی شبه-درجه دوم به عنوان یک مدل برای تشریح سینتیک جذب در نظر گرفته می شود.

- [3] H. Sharifi Darabad & M. Adeli, "An investigation on the production of activated carbon from olive stone", Advanced Processes in Materials Engineering, Vol. 12, pp. 71-80, 2018.
- [4] M. Soleimanpour & M. Irannajad, "Heavy metals removal from wastewater using natural zeolite", Mining and Metallurgical Engineering, Master Thesis, 2011.
- [5] M. Irannajad, H. Kamran Haghghi & E. Safarzadeh, "Development of kinetic and equilibrium models for removal of Cd²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by clinoptilolite", Environmental Progress & Sustainable Energy, Vol. 35, No. 3, pp. 633-641, 2016.
- [6] W. Zou, et al., "Characterization and properties of manganese oxide coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) and lead (II) ions from solution", Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 51, pp. 534-541, 2006.
- [7] W. Zou, et al., "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, Vol. 279, pp. 238-246, 2006.

۵- مراجع

- [۱] م. رضایی، "بررسی کاربرد زئولیت در تصفیه فاضلابهای صنعتی". همایش بین المللی ژئولیت ایران، ۱۳۸۷.
- [2] E. Khalilifard, S. A. Hasanzadeh & M. Nasr Esfahani, "Effect of pH on the adsorption properties of zinc oxide-cadmium oxide nanoparticles for removal of methyl blue and methyl orange",

- [8] R. Han, et al., "Copper (II) and lead (II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite", Journal of Hazardous Materials, Vol. 137, pp. 934-942, 2006.

- (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on *Spirulina platensis*”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 154, pp. 973-980, 2008.
- [19] S. Brunauer, P. H. Emmett & E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [20] A. Ebadi, J. S. S. Mohammadzadeh & A. Khudiev, “What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?”, *Adsorption*, Vol. 15, pp. 65-73, 2009.
- [21] J. F. Corbett, “Pseudo first-order kinetics”, *J. Chem. Educ.*, Vol. 49, pp. 663, 1972.
- [22] N. Gupta, A. K. Kushwaha & M. Chattopadhyaya, “Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 43, pp. 125-131, 2012.
- [23] J. Wu & H. Q. Yu, “Biosorption of 2, 4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions”, *Bioresource technology*, Vol. 98, pp. 253-259, 2007.
- [9] S. G. Wang, et al., “Removal of lead (II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 58, pp. 17-23, 2007.
- [10] S. R. Taffarel & J. Rubio, “Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite”, *Minerals Engineering*, Vol. 23, pp. 1131-1138, 2010.
- [11] R. Han, et al., “Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect”, *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 93, pp. 127-143, 2007.
- [12] R. Pashmineh Azar & C. Falamaki, “Removal of aqueous Fe²⁺ using MnO₂-clinoptilolite in a batch slurry reactor: Catalyst synthesis, characterization and modeling of catalytic behavior”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, pp. 737-743, 2012.
- [13] M. Irannajad & H. K. Haghghi, “Removal of Co²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ by manganese oxide-coated zeolite: Equilibrium, thermodynamics, and kinetics studies”, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 65, pp. 52-62, 2017.
- [14] M. Irannajad, H. Kamran Haghghi & M. Soleimanipour, “Adsorption of Zn²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ on zeolites coated by manganese and iron oxides”, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 52, pp. 894-908, 2016.
- [15] D. J. Wase & J. Wase, “Biosorbents for metal ions”, CRC Press, 2002.
- [16] B. Hameed, A. M. Din & A. Ahmad, “Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies”, *Journal of hazardous materials*, Vol. 141, pp. 819-825, 2007.
- [17] V. Poots, G. McKay & J. Healy, “Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent”, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, pp. 926-935, 1978.
- [18] A. Şeker, et al., “Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead

۶- پی نوشت

- [1] MOCZ (Modified Manganese Oxide Zeolite) زئولیت اصلاح شده با دی اکسید منگنز:

Adsorption and kinetics studies of heavy metals removal by MnO₂ modified zeolite

Mehdi Irannajad^{1*}, Mehrdad Soleimanpour², Hossein Kamran Haghighi³

1- Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2- M. Sc Student, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

3- PhD Student, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

*Corresponding Author: iranajad@aut.ac.ir

Abstract

Zeolites can be used as one of natural adsorbents for the removal of heavy metals. Treatment of natural zeolites with various chemicals enhances their removal capacity. In this study, manganese dioxide was used to activate the natural zeolite. The modified zeolite sample and several combinations of the synthetic wastewater were contacted together to adsorb heavy metals. The wastewater used contained Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ with various concentrations. The adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich, BET, and Temkin, as well as adsorption kinetic models, were used to develop models imaging the behavior of adsorption. The BET isotherm provides a model being more acceptable than the other isotherms; however, in term of the prediction of adsorption amounts (q_e), its description is weaker than the Langmuir isotherm. Maximum adsorption capacities with respect to Langmuir parameters were obtained under optimal conditions as follows: Ni²⁺ (10.51 mg/g), Co²⁺ (14.87 mg/g), Zn²⁺ (8.97 mg/g), Cu²⁺ (10.59 mg/g), Cd²⁺ (13.69 mg/g) and Pb²⁺(40.65 mg/g). In addition, the pseudo-second kinetic model is more accurate than the pseudo-first order. Thus, the pseudo-second kinetic model was selected to describe the adsorption kinetics.

Keywords: Zeolite, Manganese Dioxide, Kinetics, Adsorption Isotherm, Heavy Metals.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Mehdi Irannajad, Mehrdad Soleimanpour, Hossein Kamran Haghighi, Adsorption and kinetics studies of heavy metals removal by MnO₂ modified zeolite, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(1), 1-11.