



فصلنامه علوم محیطی، دوره شانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۷

۲۷۰-۲۴۹

مقایسه کارایی جذب آهن از آب آشامیدنی با استفاده از جاذب‌های طبیعی گلاکونیتی (مطالعه موردی: ماسه‌سنگ‌های گلاکونیت‌دار سرخس و مراوه‌تپه)

افسانه میرزاخانی^۱، مرتضی غلامی^{۲*}، آرش امینی^۳ و مهدی برقی^۴

^۱ گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران (خوزستان)، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گلستان، گلستان، ایران

^۳ گروه رسوب‌شناسی و سنگ‌شناسی رسوبی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گلستان، گلستان، ایران

^۴ گروه مهندسی محیط زیست، پژوهشکده زیست فناوری و محیط زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۱۳

میرزاخانی، ا.، م. غلامی، آ. امینی و م. برقی. ۱۳۹۷. مقایسه کارایی جذب آهن از آب آشامیدنی با استفاده از جاذب‌های طبیعی گلاکونیتی (مطالعه موردی: ماسه‌سنگ‌های گلاکونیت‌دار سرخس و مراوه‌تپه). فصلنامه علوم محیطی. ۱۶(۴): ۲۷۰-۲۴۹.

سابقه و هدف: وجود آهن در آب‌های زیرزمینی، حتی در غلظت‌های کم برای استفاده شرب مشکل‌های بسیاری را بوجود می‌آورد. آهن رشد انواع میکروارگانیسم‌های مقاوم به کلر را در شبکه توزیع افزایش می‌دهد که سبب افزایش هزینه‌های گندزدایی، افزون بر مشکلات بو و طعم می‌شود. روش‌های متنوعی برای حذف آهن بکار گرفته می‌شود که شامل اکسیداسیون و فیلتراسیون، فیلتراسیون با بستر جذبی یا کاتالیزوری، تبادل یونی، نرم‌سازی (سختی‌زدایی)، بیوفیلتراسیون و جذب سطحی است. یکی از ارزانه‌ترین روش‌های حذف آهن از آب آشامیدنی جذب سطحی با استفاده از کانی‌های ارزان معدنی همانند گلوکونیت است. در این تحقیق حذف آهن از آب آشامیدنی از طریق دو جاذب معدنی گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: نمونه‌های گلوکونیت طبیعی از ماسه سنگ‌های گلوکونیت‌دار سازند نيزار در مقطع سرخس و ماسه سنگ گلوکونیت‌دار سازند آتامیر در مقطع مراوه‌تپه جمع‌آوری شد و در آزمایشگاه فرآوری شده و با قطر ذرات ۰/۱-۵/۰ mm دانه‌بندی شد. سطح ویژه و حجم حفره‌های دو نمونه با استفاده از آنالیز BET به روش جذب نیتروژن بدست آمد. بررسی رفتار سینتیکی و تعادلی فرآیند جذب، منحنی‌های سینتیکی و ایزوترمی جذب آهن بر جاذب‌های گلوکونیت، از طریق آزمایش تعیین شد. این آزمایش‌ها در سه pH معادل ۵، ۷ و ۹ انجام شد. محلول‌های آبی حاوی آهن در بالن ژوژه‌هایی در تماس با میزان‌های مختلف جاذب قرار گرفت و دما در ۲۰ °C تنظیم شد.

نتایج و بحث: انجام آنالیز BET به روش جذب نیتروژن بر نمونه‌های گلوکونیت نشان داد که سطح ویژه دو نمونه گلوکونیت نيزار سرخس و آتامیر مراوه‌تپه به ترتیب معادل ۰/۹۹۹ و ۲/۸۳۳ m²/g است. همچنین حجم حفره‌های گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه به ترتیب ۰/۰۰۶ و

* Corresponding Author. E-mail Address: mgholami.d@gmail.com

$123 \text{ cm}^3/\text{g}$ و قطر متوسط حفره‌ها نیز به ترتیب $24/07$ و $17/31 \text{ nm}$ تعیین شد. نتایج آزمایشات نشان داد که با افزایش pH، ظرفیت و سرعت جذب آهن بر گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. مقایسه نتایج جذب آهن بر گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه میزان جذب بیشتر آهن بر گلوکونیت مراوه‌تپه است که با سطح ویژه بیشتر این جاذب نسبت به گلوکونیت سرخس متناظر است. ظرفیت جذب نهایی جاذب گلوکونیت مراوه‌تپه در pH های ۵، ۷ و ۹ به ترتیب $17/3$ ، $11/7$ و $13/9$ درصد بیشتر از ظرفیت جذب گلوکونیت سرخس بدست آمد. نتایج رگرسیون مدل‌های سینتیکی گویای رفتار کاملاً مشابه مدل‌های ریچی و هو برای توصیف منحنی‌های سینتیک جذب آهن بر جاذب‌های گلوکونیت بود. در نهایت با توجه به انطباق مدل‌های سینتیکی گفته شده بر داده‌های تجربی، می‌توان گفت که در فرآیند جذب آهن بر گلوکونیت، جذب از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند. بهترین مدل ایزوترم توصیف داده‌های تعادلی جذب آهن بر گلوکونیت مدل‌های تمکین و داوودی‌نژاد تعیین شدند. تبعیت از مدل داوودی‌نژاد نشان‌دهنده وجود جذب سطحی تک‌لایه به همراه ناهمگنی سطح جاذب و وجود ممانعت‌های فضایی بر سر راه جذب بوده و تبعیت از مدل تمکین آن است که آنتالپی جذب تابعی خطی از بارگیری سطح جاذب است.

نتیجه‌گیری: جاذب‌های معدنی گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه کارایی بهتری از زئولیت و کائولن داشته و توانایی مشابهی با زئولیت منگنز، پیرولولزیت و پامیس در حذف آهن از آب دارند و با توجه به وفور آن‌ها در ایران می‌توانند بعنوان روشی ارزان قیمت برای حل مشکل آهن در آب‌های آشامیدنی کشور مورد بهره‌برداری قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، گلوکونیت، سرخس، مراوه‌تپه، سینتیک، ایزوترم.

مقدمه

به ترتیب $0/1$ و $1/0 \text{ mg/l}$ توصیه شده است. روش‌های متنوعی برای حذف آهن بکار گرفته می‌شود که شامل اکسیداسیون و فیلتراسیون، فیلتراسیون با بستر جذبی یا کاتالیزوری، تبادل یونی، نرم‌سازی (سختی‌زدایی)، بیوفیلتراسیون و جذب سطحی است (Damangir, 2009; Shamohammadi and Isfahani, 2011; Chalkesh Amiri, 2012; Sohrabi, 2012; Khalili, 2016). حذف آهن از آب با استفاده از روش تصفیه متعارف می‌تواند از طریق هوادهی که بوسیله فیلتراسیون دنبال می‌شود، انجام شود. ولی در غلظت‌های بالا مکانیزم تصفیه پیچیده‌تر می‌شود. در سال‌های اخیر تحقیق روی تولید جاذب‌های جدید، برای جایگزینی با کربن فعال گران قیمت تشدید شده است. جاذب‌هایی که قابلیت پیوند با فلزها را داشته باشند و بتوانند با هزینه بسیار اندک، فلزهای سنگین را از آب آلوده حذف کنند. از آن جمله می‌توان به مواد طبیعی مثل انواع زئولیت و شن‌ها و نیز انواع ضایعات کشاورزی اشاره کرد (Kurniawan, 2006; Babe and Kurniawan, 2003). در پژوهشی که ژانگ و همکاران تحت عنوان جذب

آهن در آب‌های سطحی و زیرزمینی در غلظت‌های متفاوت یافت می‌شود. فرم معمولی آهن در آب‌های زیرزمینی، یون محلول Fe^{2+} است. تغییرپذیری‌های غلظت عموماً بین $1-10 \text{ mg/l}$ می‌باشد. (Colter and Mahler, 2006). وقتی Fe^{2+} در معرض هوا قرار می‌گیرد، اکسید شده و تولید فریک Fe^{3+} می‌کند که نامحلول بوده و به‌صورت هیدروکسید فریک رسوب می‌کند و سبب رنگ قهوه‌ای مشخص در ظروف و پارچه‌های شسته‌شده می‌شود. آهن در سیستم‌های توزیع آب می‌تواند بعنوان منبع انرژی برای رشد باکتری‌ها بکار رود که در این صورت، یک لایه میکروبی را در داخل لوله در ناحیه‌های با کلر ناکافی بوجود می‌آورد؛ این بیوفیلم می‌تواند ظرفیت لوله‌ها و شیرها را کاهش دهد، سبب رنگ گرفتگی آب شود، مزه‌های نامناسب ایجاد نماید و مصرف کلر را افزایش دهد. در زمان بیشترین مصرف، بیوفیلم‌ها از جداره‌های لوله، کنده شده و سبب ایجاد کدورت می‌شوند (Colter and Mahler, 2006). غلظت مطلوب آهن برای آب آشامیدنی در استاندارد 1053 مؤسسه ملی استاندارد، $0/3 \text{ mg/l}$ و غلظت مطلوب و مجاز آن در نشریه ۱۱۶-۳ وزارت نیرو،

صدق کرد (Bhattacharyya and Gupta, 2008). در بررسی که توسط رحمانی و همکاران بر جذب آهن از محلول‌های آبی با استفاده از سنگ پامیس صورت گرفت، نتایج گویای آن بود که با افزایش pH کارایی حذف یون آهن افزایش می‌یابد که این می‌تواند به دلیل ایجاد رقابت میان کاتیون‌ها و یون‌های پروتون در ساختار پامیس باشد. با افزایش دوز جذب، حذف کمی افزایش یافت و داده‌های تعادلی از ایزوترم فروندلیچ بهتر از ایزوترم لانگمویر پیروی کرد (Rahmani and Abbassi, 2011).

در بررسی که توسط رادنی و همکاران تحت عنوان ارزیابی حذف آهن دو ظرفیتی توسط جاذب کیتوسان انجام شد، نتایج نشان داد که از بین مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ، مدل لانگمویر بیشتر با داده‌های تعادلی تطبیق داشته، بطوری که ضریب رگرسیون برای ایزوترم لانگمویر بالای ۰/۹۹ به دست آمد. همچنین برای سرعت واکنش، سینتیک درجه دوم بهتر از سینتیک درجه یک با داده‌ها تطبیق داشت. بهترین pH برای جذب آهن در محدوده ۴ قرار دارد و همچنین با افزایش میزان اولیه آهن ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (Radnia et al., 2011).

مالگورزاتا و همکاران جذب فلزهای سنگین را روی گلوکونیت بر حسب غلظت اولیه آن‌ها، قدرت یونی و pH محلول‌ها مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، نتایج جذب با معادله لانگمویر انطباق بیشتری داشت. گلوکونیت بالاترین ظرفیت جذب را برای یون‌های Pb (II) به میزان ۹/۱۲ mg/g و جذب کمتر را برای یون Cd (II) به میزان ۳/۴۴ mg/g و کمترین میزان جذب را برای یون‌های Zn (II) و Cu (II) به میزان ۳/۰۷ mg/g و ۲/۹۶ mg/g نشان داد. بالاترین جذب یون‌های Pb (II) در pH=۶/۳، Cu (II) در pH=۷/۲ و Zn (II) در pH=۷/۶ و در مورد یون Cd (II) در pH=۹ به دست آمد (Malgorzata and Bandura, 2014).

نیاز روزافزون به جاذب‌های ارزان قیمت، مشکل‌های رو به افزایش دفع و انهدام ضایعاتی مثل ضایعات شیلات و

آهن (II) و منگنز (II) از محلول‌های آبی توسط خاکستر پوسته برنج انجام دادند، پارامترهای عملیاتی، pH محلول، زمان تماس، میزان جاذب و غلظت اولیه، بر کارایی جذب آهن و منگنز مؤثر بودند. بیشترین ظرفیت جذب (q_m) این جاذب به ترتیب برای یون آهن (II) ۶/۲۱۱ mg/g و برای یون منگنز (II) ۳/۰۱۶ mg/g جذب به دست آمده است. برای توصیف ایزوترم جذب، مدل لانگمویر بهتر از مدل فروندلیچ بود. همچنین داده‌های تجربی نیز نشان داد که فرآیندهای جذب هر دو یون فلزی از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند (Zhang et al., 2014).

در پژوهشی که توسط مرندی و همکاران بر جذب سطحی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت برای حذف کاتیون‌های فلزی منگنز، مس، روی و آهن انجام شد، نتایج نشان داد که این جاذب توانایی حذف هر چهار یون فلزی را به میزان مطلوب دارد، به گونه‌ای که غلظت محلول‌های تک‌جزئی از یون‌های آهن، منگنز، مس و روی، با غلظت‌های اولیه ۴۰۰، ۲۰، ۲۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، پس از ۶ ساعت تماس با ۳۰ گرم جاذب زئولیت، به ۰/۳۶، ۰/۰، ۰/۲۲ و ۳/۶۶ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت (Marandi et al., 2011).

جذب آهن و منگنز بر روی زئولیت متشکل از ۵۵٪ کلینوپتیلولیت، ۲۶٪ خاکستر آتشفشانی، ۶٪ کوارتز و ۱۳٪ مونت‌موریلونیت و با اندازه‌های ۰/۵ تا ۱/۰ میلی‌متر توسط آنیلاک و آرناس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان حذف آهن و منگنز از محلول آبی توسط جاذب زئولیت به غلظت اولیه این یون‌ها بستگی دارد که این میزان برای منگنز از ۶۴ تا ۹۰ درصد و برای آهن از ۳۵ تا ۶۷ درصد متغیر بود (Anielak and Arendacz, 2007). به‌تازچاریا و گوپتا حذف یون آهن (II) روی کائولینیت، مونتوریلونیت و شکل فعال‌شده آن‌ها با اسید را بررسی کردند. نتایج گویای توانایی بهتر معادله درجه دو در توصیف سینتیک جذب بوده است. منحنی‌های هم‌دمای فروندلیچ و لانگمویر در این موارد نیز به خوبی

بهترین مدل جذب سینتکی و ایزوترمی، فرآیند جذب سطحی آهن بر جاذب گلوکونیت تحلیل شد.

مواد و روش‌ها

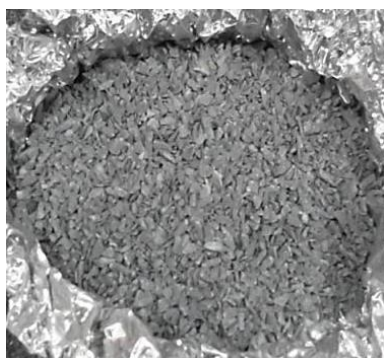
سنترز و تعیین ویژگی‌های گلوکونیت طبیعی

نمونه‌های گلوکونیت طبیعی از ماسه سنگ‌های گلوکونیت‌دار سازند نیزاز در مقطع سرخس و ماسه سنگ گلوکونیت‌دار از سازند آتامیر در مقطع مراوه‌تپه جمع‌آوری و خردایش گلوکونیت‌ها توسط دستگاه سنگ‌شکن فکی انجام شد. سپس در آزمایشگاه نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و مواد زائد آن‌ها جداسازی و سپس در فور در درجه حرارت ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خشک شد. جاذب‌های مورد آزمایش در با استفاده از الک با مش‌بندی ۱۸-۳۵ با قطر ذرات ۰/۱-۵/۰ mm دانه‌بندی شد. در نهایت جاذب حاصل تا زمان انجام آزمایش در دسیکاتور نگهداری شد (شکل‌های ۱ و ۲).

قیمت رو به افزایش رزین‌های مصنوعی، بدون شک گلوکونیت را یکی از پرترفدارترین جاذب‌ها برای تصفیه آب/فاضلاب می‌نماید. گلوکونیت یک کانی سیلیکاته است که در محیط‌های کم‌عمق دریا تشکیل می‌شود. این کانی یک فیلوسیلیکات از گروه میکا است. بخاطر وجود سیلیکات در ترکیب خود بعنوان گروه عاملی توانایی در جذب آلاینده دارد (Srasra and Trabelsi, 2000; Hao *et al.*, 1987). در ایران، گلوکونیت به ترتیب فراوانی بصورت ماسه سنگ گلوکونیت‌دار، شیل گلوکونیت‌دار و آهک گلوکونیت‌دار بطور عمده با سن کرتاسه و در برخی استان‌ها مانند خراسان رضوی، خراسان شمالی، شرق گلستان، اصفهان و بوشهر قابل بهره‌برداری است. در این تحقیق با هدف مقایسه میزان حذف آهن از آب آشامیدنی توسط دو جاذب معدنی ماسه‌سنگ گلاکونیت‌دار منطقه‌های سرخس و مراوه‌تپه، خواص سطحی جاذب‌ها، رفتار سینتیکی و تعادلی جذب آهن مورد بررسی قرار گرفت و همچنین با تعیین



شکل ۱- نمونه ماسه‌سنگ گلاکونیت‌دار طبیعی (راست) و نمونه جاذب گلاکونیت فرآوری شده (چپ) منطقه مراوه‌تپه
Fig. 1- Maraveh Tapeh natural glauconite sandstones (right) and processed glauconite adsorbent (left)



شکل ۲- نمونه ماسه‌سنگ گلاکونیت‌دار طبیعی (راست) و نمونه جاذب گلاکونیت فرآوری شده (چپ) منطقه سرخس
Fig. 2- Sarakhs natural glauconite sandstones (right) and processed glauconite adsorbent (left)

ذخیره استاندارد با غلظت 1000 mg/l ساخت شرکت Merck و ترقیق با آب مقطر دوبار تقطیر ساخته شد. غلظت محلول‌های آبی حاوی آهن با توجه به محدوده غلظت آهن در آب‌های زیرزمینی استان مازندران و پس از مشورت با کارشناسان، 5 mg/l انتخاب شد. آزمایش در سه میزان pH معادل 5، 7 و 9 انجام شد. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک استاندارد ساخت شرکت Merck آلمان استفاده و اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه مولتی‌پارامتر Metrohm ساخت کشور سوئیس انجام شد. 6 بالن ژوژه با حجم 100 mL از محلول‌های آهن پر شد و در تماس با میزان‌های 0/5، 0/3 و 0/2 g/l جذب قرار گرفت؛ با توجه به اینکه براساس آزمایش‌های اولیه، با افزایش pH میزان جذب افزایش یافت، بمنظور هماهنگی میان داده‌های نهایی حاصل از آزمایش، در pH‌های بالاتر از میزان جذب کمتری استفاده شد. توزین جاذب‌ها به‌وسیله ترازوی دیجیتال SARTORIUS ساخت کشور آلمان با دقت 0/001 گرم انجام شد. ظرف‌ها در شیکر حمام آب با دمای 20 °C قرار داده شد. پس از گذشت مدت زمان‌های 5، 10، 15، 30، 60 و 120 دقیقه، پودر جاذب از محلول‌ها به‌وسیله کاغذ واتمن جداسازی و محلول نهایی برای تعیین آهن باقیمانده توسط دستگاه جذب اتمی شعله مدل AAnalyst 700 شرکت PerkinElmer کشور آمریکا آنالیز شد. همچنین برای بررسی تغییرپذیری‌های pH در حین عملیات جذب، pH نهایی اندازه‌گیری و ثبت شد. شرایط و نتایج آزمایش برای جاذب گلوکونیت سرخس برحسب غلظت و بارگیری سطحی در زمان‌های مختلف در جدول (3) نشان داده شده است. همچنین نمودارهای زمانی تغییرپذیری‌های بارگیری سطحی در pH‌های 5، 7 و 9 در شکل (5) برای این جاذب رسم شده است. در جدول (3)، C_{Fe}

اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها به کمک آزمایش BET با دستگاه Gemini 2375 ساخت شرکت Micromeritics آمریکا و چگالی ذرات با دستگاه AccuPyc 1330 همان شرکت در آزمایشگاه بیم‌گستر تابان انجام شد

ویژگی‌های ظاهری جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) در آزمایشگاه متالوژی رازی تهران انجام شد. بمنظور بررسی تغییرپذیری‌های سطحی جاذب‌ها پس از جذب آهن، مقداری از جاذب به مدت 3 ساعت با نمونه آهن با غلظت 5 mg/l تماس داده شد. سپس جاذب از محلول جدا و با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت 6 ساعت در فور خشک شد. جاذب‌های خشک‌شده به‌منظور مشاهده تغییرپذیری‌های ویژگی‌های ظاهری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت.

بمنظور بررسی کمی ساختار شیمیایی سطح جاذب‌ها، آنالیز طیف‌نگاری اشعه X، EDS، بر روی نمونه‌های جاذب، قبل و بعد از فرآیند جذب آهن انجام شد. به کمک آنالیز EDS می‌توان برای تشخیص ترکیب عناصرهای موجود در نمونه در نقطه‌های معینی از آن و یا تهیه نقشه‌ای از توزیع عناصرهای موجود در نمونه با توجه به سطح تصویربرداری شده استفاده کرد.

مطالعه سینتیکی جذب آهن بر گلوکونیت

بمنظور بررسی اثر زمانی جذب آهن بر دو جاذب گلوکونیت تهیه‌شده، محلول‌های حاوی غلظت معین از آهن در مدت زمان‌های مختلف در تماس با جاذب قرار داده شد. در این آزمایش تغییر غلظت آهن در محلول آبی بر اثر تماس با جاذب در مدت زمان‌های مختلف (5، 10، 15، 30، 60 و 120 دقیقه) بررسی شد. بدین منظور محلول‌های آبی حاوی آهن با غلظت 5 mg/l با استفاده از محلول

روی جاذب از غلظت اولیه و غلظت‌های تعادلی براساس رابطه (۳) به دست آمد.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

که در آن، C_0 ، غلظت اولیه آهن، C_e ، غلظت تعادلی آهن (نهایی)، V ، حجم محلول به لیتر و m وزن جاذب به گرم است.

نتایج و بحث

در این پژوهش، نمونه‌های گلوکونیت طبیعی از ماسه سنگ‌های گلوکونیت‌دار سازند نیزار در مقطع سرخس و ماسه سنگ گلوکونیت‌دار از سازند آتامیر در مقطع مراوه‌تپه جمع‌آوری شد و در آزمایشگاه فرآوری گردید. انجام آنالیز BET به روش جذب نیتروژن بر نمونه‌های گلوکونیت نشان داد که سطح ویژه دو نمونه گلوکونیت تیزار سرخس و آتامیر مراوه‌تپه به ترتیب معادل 0.999 و $2.833 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. آنالیز SEM نشان داد که ذرات گلوکونیت سرخس دارای ساختار کروی و ذرات گلوکونیت مراوه‌تپه دارای ساختار مسطح هستند. همچنین می‌توان گفت که گلوکونیت سرخس به دلیل داشتن سطح جانبی هموارتر نسبت به گلوکونیت مراوه‌تپه، از سطح ویژه کمتری برخوردار است.

تصویرهای SEM دو جاذب گلوکونیت پس از جذب آهن در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است. با توجه به شکل‌های (۳) و (۴) تفاوت بارزی در ساختار سطحی جاذب‌ها، قبل و بعد از جذب آهن مشاهده نشد. این امر نشان می‌دهد که مکانیسم حذف آهن توسط گلوکونیت‌های سرخس و مراوه‌تپه، جذب سطحی یون‌های (اتم‌های) آهن II بوده و هیچ‌گونه رسوب ناشی از دیگر ترکیب‌های نامحلول آهن بر روی سطح تشکیل نمی‌شود، بنابراین ساختار سطحی جاذب‌ها تغییرپذیری‌های محسوسی را تجربه نمی‌کند.

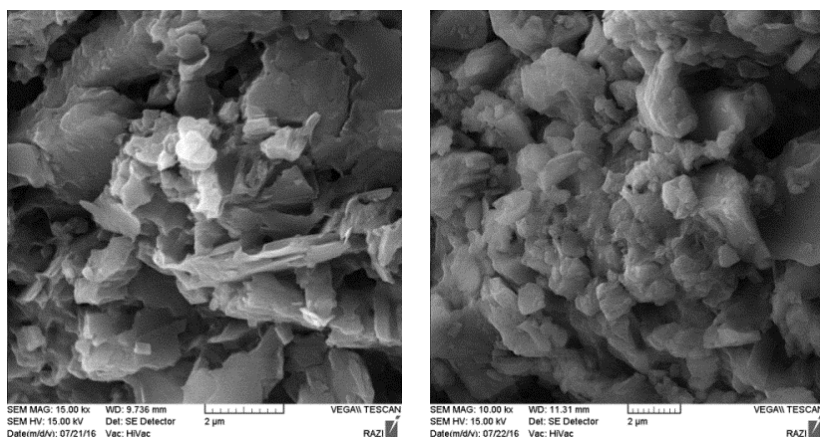
غلظت آهن و q_t میزان بارگیری جاذب (آهن جذب‌شده به‌ازای وزن جاذب) را در زمان t نشان می‌دهد که از طریق رابطه (۱) محاسبه می‌شود.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_{Fe})}{m} \quad (1)$$

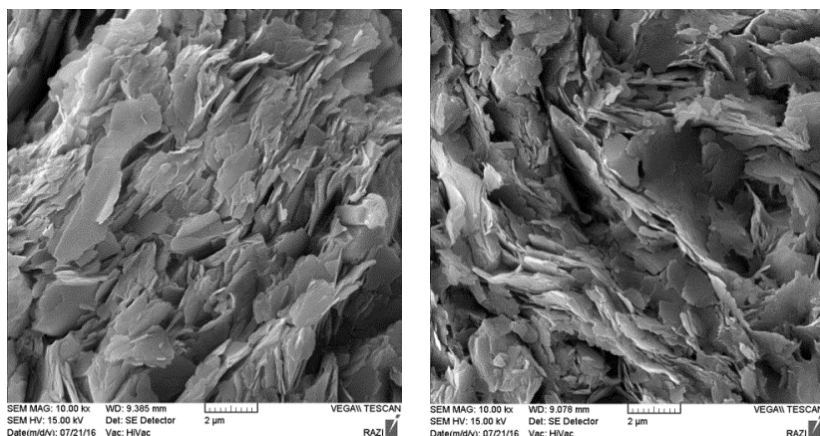
که در آن، C_0 ، غلظت اولیه آهن، C_{Fe} ، غلظت آهن در زمان t ، V ، حجم محلول به لیتر و m وزن جاذب به گرم است و در نهایت q_t برحسب mg/g حاصل خواهد شد.

مطالعه جذب سطحی تعادلی جذب آهن بر گلوکونیت

برای انجام آزمون تعیین منحنی ایزوترم‌های جذب آهن بر جاذب‌های گلوکونیت، پس از ساخت محلول‌های آبی حاوی آهن با غلظت 5 mg/l آزمایش در سه میزان pH معادل ۵، ۷ و ۹ انجام شد. ۷ بالن ژوژه با حجم 100 mL از محلول‌های آهن پر شد و در تماس با میزان‌های مختلف جاذب از ۲ تا 100 mg قرار گرفت. میزان جاذب اضافه‌شده براساس میزان جذب مورد انتظار هر جاذب در هر میزان pH انتخاب شد. بمنظور بررسی میزان تأثیر جاذب‌ها در حذف آهن، یک ارلن حاوی محلول آهن با غلظت 5 mg/l بدون افزودن جاذب، بعنوان نمونه شاهد پس از مدت ۱۸۰ دقیقه آنالیز شد. ظرف‌ها در شیکر حمام آب قرار داده شده و دما در 20°C تنظیم شد. پس از گذشت مدت زمان ۱۸۰ دقیقه، پودر جاذب از محلول‌ها به‌وسیله کاغذ واتمن جداسازی و محلول نهایی برای تعیین آهن باقیمانده توسط دستگاه جذب اتمی شعله مدل AAnalyst 700 شرکت PerkinElmer کشور آمریکا آنالیز شد. با توجه به اینکه براساس منحنی‌های سینتیک، نمونه‌ها پس از ۱۲۰ دقیقه کمابیش به تعادل می‌رسند، زمان نهایی رسیدن به تعادل ۱۸۰ دقیقه انتخاب شد. میزان جذب‌شده بر



شکل ۳- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی SEM گلوکونیت سرخس، راست: قبل از جذب، چپ: بعد از جذب
Fig. 3- SEM of Sarakhs' glauconite. Right: before adsorption; Left: after adsorption



شکل ۴- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی SEM گلوکونیت مراوه تپه، راست: قبل از جذب، چپ: بعد از جذب
Fig. 4- SEM of Maraveh Tapeh's glauconite. Right: before adsorption; Left: after adsorption

می باشد و بنابراین انتظار می رود میزان جذب آهن توسط این جاذب بیشتر باشد. براساس آنالیز EDS (جدول ۱ و ۲)، سطح گلوکونیت مراوه تپه دارای سیلیس بیشتری نسبت به گلوکونیت سرخس می باشد. با توجه به اینکه نمونه های جاذب استفاده شده قبل و پس از جذب بطور تصادفی از یک نمونه جاذب برداشته شده است، در نتیجه تفاوت جزئی در آنالیز سطحی آن ها مشاهده می شود. بعنوان مثال، گلوکونیت سرخس استفاده شده قبل و بعد از جذب در میزان پتاسیم و گلوکونیت مراوه تپه استفاده شده قبل و بعد از جذب در میزان سدیم دارای اختلاف جزئی هستند.

انجام آنالیز BET به روش جذب نیتروژن بر نمونه های گلوکونیت نشان داد که سطح ویژه دو نمونه گلوکونیت تیزار سرخس و آتامیر مراوه تپه به ترتیب معادل $2/833 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/999$ می باشد. همچنین حجم حفره های گلوکونیت سرخس و مراوه تپه به ترتیب $0/006$ و cm^3/g و $0/0123$ و قطر متوسط حفره ها نیز به ترتیب $24/07$ و $17/31 \text{ nm}$ تعیین شد. با توجه به دسته بندی بیان شده از قطر متوسط حفره ها، گلوکونیت های سرخس و مراوه تپه در دسته جاذب های با حفره های متوسط قرار می گیرند. بر اساس این آنالیزها گلوکونیت مراوه تپه دارای سطح وسیع تر، حجم حفره های بیشتر و قطر متوسط حفره های کوچکتری نسبت به گلوکونیت سرخس در واحد جرم

جدول ۱- ترکیب عنصرهای موجود بر سطح جاذب گلوکونیت سرخس براساس آنالیز EDS، قبل و بعد از جذب

Table 1. EDS analysis of Sarakhs' glauconite absorbent surface, before and after adsorption

پس از جذب After adsorption		قبل از جذب Before adsorption		عنصر Element
درصد اتمی Atomic percent	درصد وزنی Weight percent	درصد اتمی Atomic percent	درصد وزنی Weight percent	
73.37	56.69	77.84	61.53	Oxygen
0.63	0.74	0.76	0.92	Magnesium
3.26	4.24	2.21	2.95	Aluminum
11.00	14.91	6.54	9.07	Silicon
1.15	2.16	-	-	Potassium
9.65	18.67	11.99	23.74	Calcium
0.96	2.58	0.65	1.81	Iron

جدول ۲- ترکیب عنصرهای موجود بر سطح جاذب گلوکونیت مراوه تپه براساس آنالیز EDS، قبل و بعد از جذب

Table 2. EDS analysis of Maraveh Tapeh's glauconite absorbent surface, before and after adsorption

پس از جذب After Adsorption		قبل از جذب Before Adsorption		عنصر Element
درصد وزنی Weight percent	درصد وزنی Weight percent	درصد اتمی Atomic percent	درصد وزنی Weight percent	
55.98	71.36	73.81	60.43	Oxygen
-	-	0.46	0.58	Magnesium
0.63	0.71	-	-	Sodium
2.91	3.84	2.83	3.90	Aluminum
21.13	29.10	20.87	29.87	Silicon
0.60	1.16	0.95	1.90	Potassium
3.37	9.21	1.16	3.32	Iron

ویژه بیشتر این جاذب نسبت به گلوکونیت سرخس متناظر است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH، ظرفیت جذب آهن بر گلوکونیت سرخس بطور چشمگیری افزایش می‌یابد. بطوری که با افزایش pH از ۵ به ۹، میزان جذب نهایی به بیش از چهار برابر می‌رسد. همچنین با افزایش pH، سرعت جذب آهن بر گلوکونیت سرخس به شدت افزایش می‌یابد، بطوری که ۹۰ درصد از جذب در pHهای ۵، ۷ و ۹ به ترتیب در زمان‌های ۶۰، ۳۰ و ۱۵ دقیقه اتفاق می‌افتد.

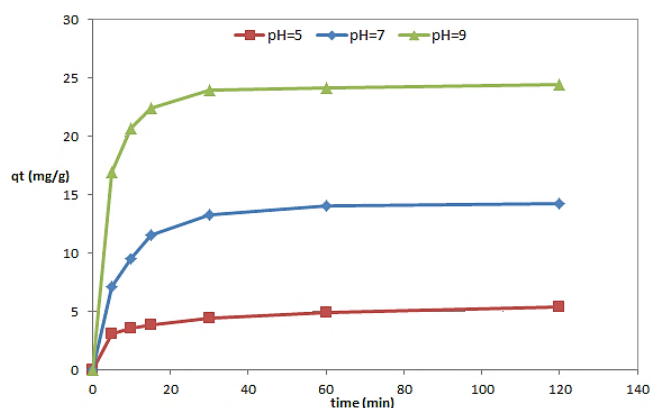
شرایط و نتایج آزمایش برای جاذب گلوکونیت مراوه تپه برحسب غلظت و بارگیری سطحی در زمان‌های مختلف در جدول (۴) نشان داده شده است. همچنین نمودارهای زمانی تغییرپذیری‌های بارگیری سطحی در pHهای ۵، ۷ و ۹ در شکل (۶) برای این جاذب رسم شده است.

نتایج آزمایش‌های سینتیکی و ایزوترمی حذف آهن بر جاذب‌های گلوکونیتی سرخس و مراوه تپه نشان می‌دهد که با افزایش pH ظرفیت جذب آهن بر گلوکونیت مراوه تپه بطور چشمگیری افزایش می‌یابد. بطوری که با افزایش pH از ۵ به ۹، میزان جذب نهایی به بیش از سه برابر می‌رسد. کاهش جذب آهن در pHهای پایین را می‌توان به افزایش حلالیت آهن در این pHها مربوط دانست (Khezri *et al.*, 2012). با افزایش pH، سرعت جذب آهن بر گلوکونیت مراوه تپه به شدت افزایش می‌یابد، به طوری که ۹۰ درصد از جذب در pHهای ۵، ۷ و ۹ به ترتیب در مدت زمان ۶۰، ۲۰ و ۱۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. همچنین مقایسه درصد حذف آهن، حاکی از افزایش درصد حذف آهن در pHهای بالا و درصد حذف بیشتر گلوکونیت مراوه تپه است. مقایسه نتایج جذب آهن بر گلوکونیت سرخس و مراوه تپه، گویای میزان جذب بیشتر آهن بر گلوکونیت مراوه تپه است که با سطح

جدول ۳- شرایط و نتایج آزمایش سینتیک جذب آهن بر جاذب گلوکونیت سرخس

Table 3. Kinetic experiment conditions and the results of iron adsorption by Sarakhs' glauconite

t (min)	C _{Fe} (mg/l)	q _t (mg/g)	pH	C _{Fe} (mg/l)	q _t (mg/g)	pH	C _{Fe} (mg/l)	q _t (mg/g)	pH
0	5.000	0.000	5.00	5.000	0.000	7.00	5.000	0.000	9.00
5	3.455	3.090	5.09	2.849	7.170	7.15	1.612	16.940	8.92
10	3.218	3.564	5.11	2.154	9.487	7.14	0.855	20.725	8.78
15	3.053	3.894	5.14	1.535	11.550	7.13	0.526	22.370	8.85
30	2.786	4.428	5.10	1.025	13.250	7.15	0.216	23.920	8.80
60	2.556	4.888	5.09	0.787	14.043	7.17	0.161	24.195	8.90
120	2.315	5.370	5.05	0.726	14.247	7.01	0.107	24.465	8.82
درصد حذف نهایی	53.70			85.48			97.86		



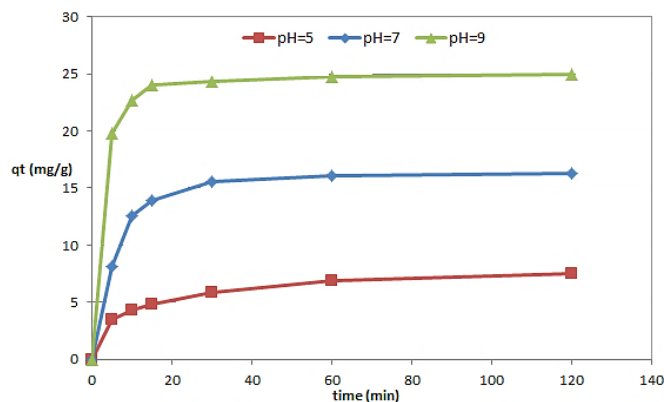
شکل ۵- منحنی سینتیک جذب آهن بر گلوکونیت سرخس برحسب بارگیری جاذب

Fig. 5- Kinetic curves of iron adsorption by Sarakhs' glauconite

جدول ۴- شرایط و نتایج آزمایش سینتیک جذب آهن بر جاذب گلوکونیت مراوه تپه

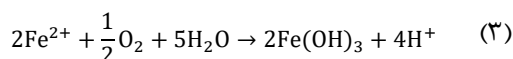
Table 4. Kinetic experiment conditions and the results of iron adsorption on Maraveh Tapeh's glauconite

t (min)	C _{Fe} (mg/l)	q _t (mg/g)	pH	C _{Fe} (mg/l)	q _t (mg/g)	pH	C _{Fe} (mg/l)	q _t (mg/g)	pH
0	5.000	0.000	5.00	5.000	0.000	7.00	5.000	0.000	9.00
5	3.242	3.516	5.14	2.556	8.147	6.65	1.044	19.780	8.72
10	2.846	4.308	5.15	1.241	12.530	6.68	0.467	22.665	8.65
15	2.615	4.770	5.15	0.815	13.950	6.81	0.183	24.085	8.63
30	2.049	5.902	5.19	0.322	15.593	6.91	0.123	24.385	8.55
60	1.556	6.888	5.13	0.184	16.053	7.12	0.051	24.745	8.67
120	1.258	7.484	5.08	0.116	16.280	7.10	0.010	24.950	8.76
درصد حذف نهایی	74.84			97.68			99.80		



شکل ۶- منحنی سینتیک جذب آهن بر گلوکونیت مراوه تپه برحسب بارگیری جاذب

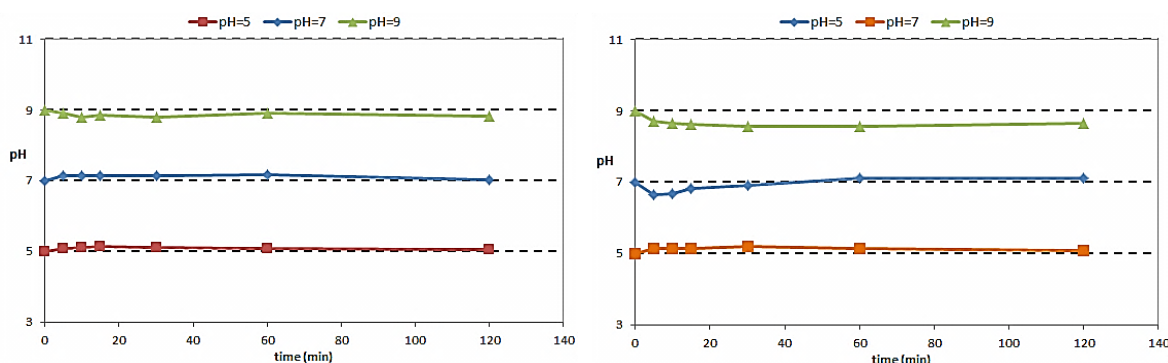
Fig. 6- Kinetic curves of iron adsorption by Maraveh Tapeh's glauconite



واکنش بالا، منجر به حذف آهن و کاهش pH آب می‌شود. با توجه به اینکه در شرایط آزمایش، از آب مقطر استفاده می‌شود، با وارد شدن H^+ به آب، pH کاهش می‌یابد. در نتیجه، در صورتی که اکسیداسیون رخ دهد، کاهش pH به راحتی قابل مشاهده است. همچنین شرایط این آزمایش با توجه به اینکه جذب بویژه در pHهای بالا به سرعت به وقوع می‌پیوندد و با توجه به کند بودن اکسیداسیون آهن در محیط آبی، می‌توان با اطمینان گفت که در این آزمایش مکانیسم عمده حذف آهن، همان جذب سطحی بوده است (Alıcılar et al., 2008; Nolan, 1962).

تعیین مکانیسم حذف آهن توسط گلوکونیت

شکل (۷) تغییرپذیری‌های pH را در فرآیند حذف آهن توسط جاذب‌های گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در حذف آهن با گلوکونیت، در هر دو مورد pH کمابیش ثابت می‌ماند. دلیل این امر این است که حذف آهن با گلوکونیت از طریق فرآیند جذب سطحی انجام می‌شود و فعل و انفعالات شیمیایی نظیر اکسیداسیون آهن در محلول یا بر روی سطح جاذب رخ نمی‌دهد (Hao and Tsai, 1987). در حذف آهن از طریق اکسیداسیون، براساس رابطه (۳) آهن اکسید شده و هیدروکسید آهن تولید می‌شود، در نتیجه pH کاهش می‌یابد.



شکل ۷- تغییرپذیری‌های pH در حین جذب آهن بر جاذب گلوکونیت چپ: سرخس، راست: مراوه‌تپه
Fig. 7- Changes of pH during iron absorption by glauconites, Left: Sarakhs, Right: Maraveh Tapeh

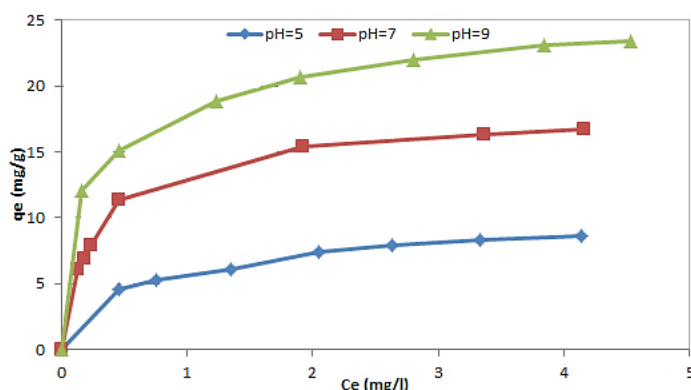
جذب سطحی است. ایزوترم‌ها بر طبق دسته‌بندی Giles و همکاران در چهار گروه عمده قرار می‌گیرند (Giles et al., 1960): H S L و C. بنابراین دسته‌بندی ایزوترم‌های شکل‌های (۸) و (۹) از الگوی L تبعیت می‌کنند. ایزوترم‌های L-شکل نشان‌دهنده این است که هیچ رقابتی بین حلال (آب) و جذب‌شونده (آهن) برای اشغال سطح جاذب وجود ندارد. شرایط و نتایج آزمایش برای جاذب گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه بر حسب غلظت و بارگیری تعادلی در pHهای مختلف به ترتیب در جدول‌های (۵) و (۶) نشان داده شده است. شکل‌های (۸) و (۹) به ترتیب نمودارهای تعادلی ایزوترم دو جاذب گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه را در pHهای ۵، ۷ و ۹ نشان می‌دهد.

براساس آزمایش‌های تعادلی، ظرفیت جذب نهایی جاذب گلوکونیت مراوه‌تپه در pHهای ۵، ۷ و ۹ به ترتیب ۱۷/۳، ۱۱/۷ و ۱۳/۹ درصد بیشتر از ظرفیت جذب گلوکونیت سرخس به دست آمد. با توجه به اینکه سطح ویژه گلوکونیت مراوه‌تپه حدود ۲/۸ برابر سطح ویژه گلوکونیت سرخس اندازه‌گیری شد، براساس ظرفیت‌های جذب حاصله می‌توان گفت که گلوکونیت سرخس با وجود داشتن سطح ویژه کمتر، دارای کیفیت سطح بیشتری برای جذب آهن است. غلظت آهن در نمونه‌های شاهد در هر دو مورد، پس از گذشت زمان ۱۸۰ دقیقه، کمابیش ثابت بوده و نشان‌دهنده این است که حذف آهن در نتیجه فعل و انفعال آهن محلول با سطح جاذب اتفاق افتاده است. شکل ایزوترم‌ها اولین ابزار تجربی برای شناخت طبیعت یک پدیده

جدول ۵- شرایط و نتایج آزمایش ایزوترم جذب آهن بر جاذب گلوکونیت سرخس

Table 5. Isotherm experiment conditions and the results of iron adsorption on Sarakhs' gluconite

	m (mg)	0	100	80	60	40	30	20	10	0
5	Ce (mg/l)	0	0.463	0.752	1.354	2.05	2.628	3.33	4.135	4.995
	qe (mg/g)	0	4.541	5.310	6.080	7.380	7.910	8.350	8.650	0
	m (mg)	0	80	70	60	40	20	10	5	0
7	Ce (mg/l)	0	0.128	0.185	0.239	0.457	1.925	3.365	4.163	4.969
	qe (mg/g)	0	6.090	6.880	7.94	11.360	15.38	16.350	16.740	0
	m (mg)	0	40	30	20	15	10	5	2	0
9	Ce (mg/l)	0	0.165	0.462	1.231	1.904	2.804	3.845	4.533	4.959
	qe (mg/g)	0	12.088	15.127	18.845	20.640	21.960	23.100	23.350	0



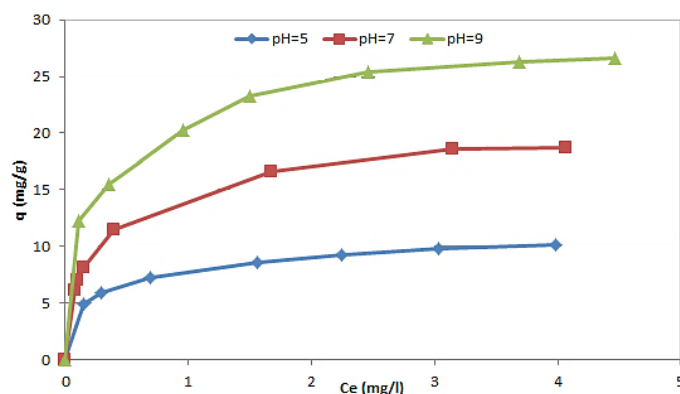
شکل ۸- منحنی ایزوترم جذب آهن بر گلوکونیت سرخس

Fig. 8- Isotherm curves of iron adsorption on Sarakhs' gluconite

جدول ۶- شرایط و نتایج آزمایش ایزوترم جذب آهن بر جاذب گلوکونیت مراوه تپه

Table 6. Isotherm experiment conditions and the results of iron adsorption by Maraveh

	m (mg)	0	100	80	60	40	30	20	10	0
5	Ce (mg/l)	0	0.152	0.292	0.686	1.562	2.243	3.030	3.985	4.990
	qe (mg/g)	0	4.850	5.890	7.190	8.600	9.190	9.850	10.150	0
	m (mg)	0	80	70	60	40	20	10	5	0
7	Ce (mg/l)	0	0.080	0.100	0.145	0.396	1.675	3.145	4.065	4.978
	qe (mg/g)	0	6.150	7.000	8.090	11.510	16.630	18.550	18.700	0
	m (mg)	0	40	30	20	15	10	5	2	0
9	Ce (mg/l)	0	0.113	0.355	0.956	1.500	2.456	3.683	4.468	4.941
	qe (mg/g)	0	12.218	15.483	20.220	23.333	25.440	26.340	26.600	0



شکل ۹- منحنی ایزوترم جذب آهن بر گلوکونیت مراوه تپه

Fig. 9- Isotherm curves of iron adsorption by Maraveh Tapeh's gluconite

رگرسیون مدل‌های سینتیکی

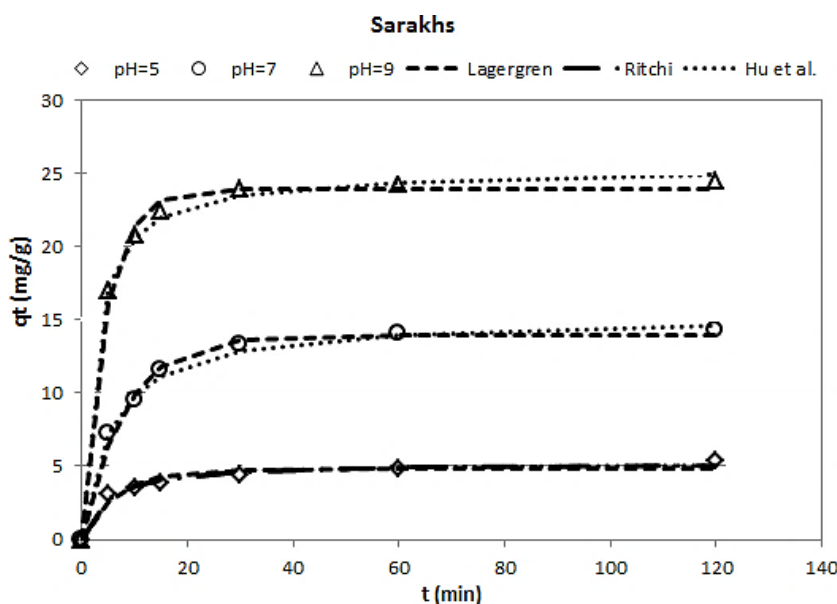
توسط نرم‌افزار Eviews 3.1 انجام شد. نتایج در جدول‌های (۷) و (۸) برای دو جاذب نشان داده شده‌اند. برای مقایسه نتایج حاصل از مدل‌ها با داده‌های تجربی، نمودارهای انطباقی (۱۰) و (۱۱) برای دو جاذب رسم شده است.

رگرسیون مدل‌های سینتیکی شامل مدل‌های شبه درجه اول (لاگرگرن)، درجه دوم (ریچی) و شبه درجه دوم (هو و همکاران) بر داده‌های سینتیکی جذب آهن بر دو جاذب گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه

جدول ۷- نتایج رگرسیون مدل‌ها بر داده‌های سینتیک جذب آهن بر گلوکونیت سرخس

Table 7. Model regression results of kinetic data of Sarakhs' glauconite

pH	5		7		9	
Models	Value	Prob.	Value	Prob.	Value	Prob.
Lagergren	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_t t)]$					
kL	0.152	0.005	0.124	0.000	0.228	0.000
q_e	4.823	0.000	13.914	0.000	23.901	0.000
R^2	0.951		0.994		0.996	
MAPE	7.59		3.17		2.09	
Ritchie	$q_t = q_e \left[\frac{k_r t}{1 + k_r t} \right]$					
kr	0.228	0.002	0.182	0.000	0.432	0.000
q_e	5.283	0.000	15.268	0.000	25.342	0.000
R^2	0.988		0.997		0.998	
MAPE	3.83		2.00		1.28	
Hu et al.	$q_t = \frac{k_h q_e^2 t}{1 + k_h q_e t}$					
kh	0.043	0.003	0.012	0.000	0.017	0.000
q_e	5.283	0.000	15.268	0.000	25.341	0.000
R^2	0.988		0.997		0.998	
MAPE	3.83		2.00		1.28	

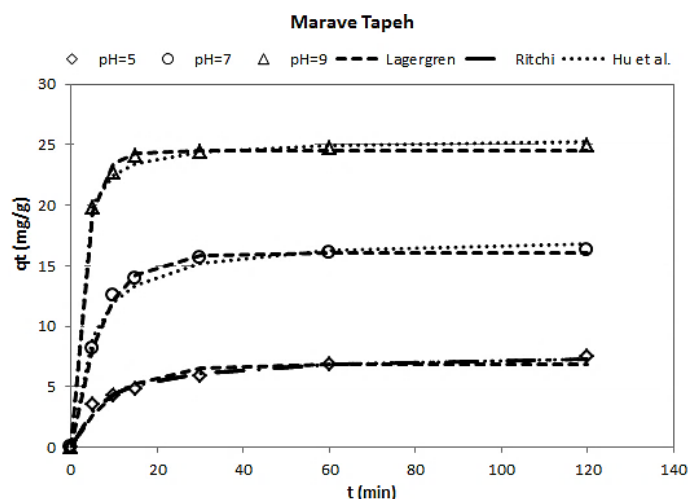


شکل ۱۰- انطباق مدل‌های لاگرگرن، ریچی، هو و همکاران بر داده‌های سینتیک جذب آهن بر گلوکونیت سرخس
Fig. 10- Lagergren, Ritchie and Hu et al. model regressions on iron adsorption kinetic data of Sarakhs' glauconite

جدول ۸- نتایج رگرسیون مدل‌ها بر داده‌های سینتیک جذب آهن بر گلوکونیت مراوه تپه

Table 8. Model regression results on kinetic data of Maraveh Tapeh's gluconite

pH	5		7		9	
Models	Value	Prob.	Value	Prob.	Value	Prob.
Lagergren			$q_t = q_e [1 - \exp(-k_t t)]$			
<i>kL</i>	0.097	0.003	0.144	0.000	0.316	0.000
<i>qe</i>	6.887	0.000	16.040	0.000	24.478	0.000
<i>R2</i>	0.953		0.999		0.998	
<i>MAPE</i>	7.82		1.16		1.32	
Ritchie			$q_t = q_e \left[\frac{k_r t}{1 + k_r t} \right]$			
<i>kr</i>	0.131	0.002	0.218	0.000	0.751	0.000
<i>qe</i>	7.708	0.000	17.472	0.000	25.494	0.000
<i>R2</i>	0.988		0.990		0.999	
<i>MAPE</i>	4.25		3.95		1.04	
Hu et al.			$q_t = \frac{k_n q_e^2 t}{1 + k_n q_e t}$			
<i>kh</i>	0.017	0.003	0.012	0.000	0.0295	0.000
<i>qe</i>	7.708	0.000	17.472	0.000	25.494	0.000
<i>R2</i>	0.988		0.990		0.999	
<i>MAPE</i>	4.25		3.95		1.04	



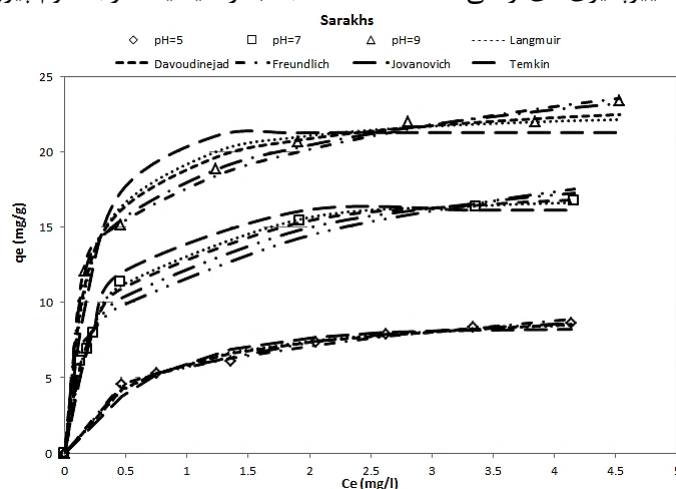
شکل ۱۱- انطباق مدل‌های لاگرگرن، ریچی، هو و همکاران بر داده‌های سینتیک جذب آهن بر گلوکونیت مراوه تپه

Fig. 11- Lagergren, Ritchie and Hu et al. model regressions on iron adsorption kinetic data of Maraveh Tapeh's gluconite

افزایش میزان جذب از pH ۵ تا ۹ درصد‌های خطا کاهش می‌یابد. برای مدل هو و همکاران نیز مقادیر R^2 از ۰/۹۸۸ تا ۰/۹۹۹ و درصد‌های خطای میانگین از ۱/۰۴ تا ۴/۲۵ درصد متغیر است. برای این مدل نیز با افزایش میزان جذب از pH ۵ تا ۹ درصد‌های خطا کاهش می‌یابد. نتایج گویای رفتار کاملاً مشابه مدل‌های ریچی و هو برای توصیف منحنی‌های سینتیک جذب آهن بر جاذب‌های گلوکونیت است. درنهایت با توجه به انطباق مدل‌های سینتیکی گفته

با توجه به نتایج رگرسیون مدل‌های سینتیکی بر داده‌های سینتیکی که در جدول‌های (۷) و (۸) نشان داده شد، مشاهده می‌شود که برای مدل لاگرگرن مقادیر R^2 از ۰/۹۵۱ تا ۰/۹۹۹ و درصد‌های خطای میانگین از ۱/۱۶ تا ۷/۵۹ درصد متغیر است. با افزایش میزان جذب از pH ۵ تا ۹ درصد‌های خطا کاهش می‌یابد. برای مدل ریچی مقادیر R^2 از ۰/۹۸۸ تا ۰/۹۹۹ و درصد‌های خطای میانگین از ۱/۰۴ تا ۴/۲۵ درصد متغیر است. برای این مدل نیز با

شده بر داده‌های تجربی، می‌توان گفت که در فرآیند جذب آهن بر گلوکونیت، سرعت تغییرپذیری‌های زمانی غلظت جذب از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند. جسم حل‌شونده با توان دوم غلظت آن متناسب است و

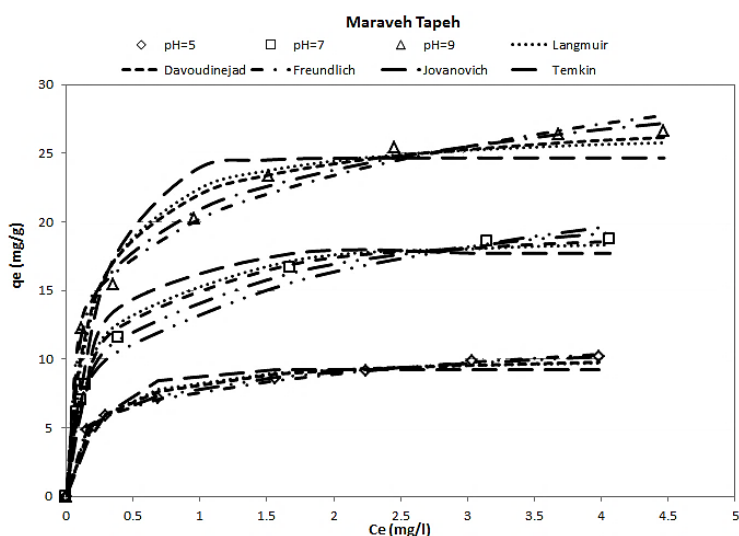


شکل ۱۲- انطباق مدل‌های لانگمویر، داوودی‌نژاد، فروندلیچ، جوانوویچ و تمکین بر داده‌های تعادلی ایزوترم جذب آهن بر گلوکونیت سرخس
Fig. 12- Langmuir, Davoudinejad, Freundlich, Jovanovich, and Temkin model regressions on iron adsorption isotherm data of Sarakhs' glauconite

جدول ۹- نتایج رگرسیون مدل‌ها بر داده‌های تعادلی ایزوترم جذب آهن بر گلوکونیت سرخس

Table 9. Model regression results on isotherm data of Sarakhs' glauconite

pH	5		7		9	
Models	Value	Prob.	Value	Prob.	Value	Prob.
Langmuir	$q_e = q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}$					
k_L	1.586	0.000	3.664	0.000	5.266	0.000
q_m	9.766	0.000	17.715	0.000	23.057	0.000
R^2	0.990		0.998		0.985	
MAPE	2.98		2.42		4.23	
Davoudinejad	$q_e = q_m \frac{\ln(1 + K_D C_e)}{1 + \ln(1 + K_D C_e)}$					
k_D	1.298	0.000	3.104	0.000	5.039	0.000
q_m	13.138	0.000	23.189	0.000	29.543	0.000
R^2	0.992		0.998		0.992	
MAPE	2.58		2.44		3.20	
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$					
k_F	5.767	0.000	12.002	0.000	17.673	0.000
n_F	3.311	0.000	3.771	0.000	5.271	0.000
q_m	9.377		18.389		23.984	
R^2	0.997		0.976		0.996	
MAPE	1.65		7.03		2.17	
Jovanovich	$q_e = q_m [1 - \exp(-k_J C_e)]$					
k_J	1.332		2.956	0.000	3.665	0.000
q_m	8.239		16.114	0.000	21.265	0.003
R^2	0.972		0.990		0.949	
MAPE	5.56		4.46		8.09	
Temkin	$q_e = q_m \frac{R_g T}{\Delta Q} \ln k_T C_e$					
k_T	208.708	0.005	55.793	0.007	208.480	0.000
$q_m R T / \Delta Q$	1.281	0.000	3.168	0.000	3.388	0.010
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	17.123		13.848		17.265	
R^2	0.993		0.982		0.991	
MAPE	1.46		4.41		1.52	



شکل ۱۳- انطباق مدل‌های لانگمویر، داوودی‌نژاد، فروندلیچ، جوانویچ و تمکین بر داده‌های تعادلی ایزوترم جذب آهن بر گلوکونیت مراوه‌تپه
 Fig. 13- Langmuir, Davoudinejad, Freundlich, Jovanovich, and Temkin model regressions on iron adsorption isotherm data of Maraveh Tapeh's glauconite

جدول ۱۰- نتایج رگرسیون مدل‌ها بر داده‌های تعادلی ایزوترم جذب آهن بر گلوکونیت مراوه‌تپه
 Table 10. Model regression results on isotherm data of Maraveh Tapeh's glauconite

pH	5		7		9	
	Value	Prob.	Value	Prob.	Value	Prob.
Langmuir	$q_e = q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}$					
k_L	4.805	0.000	4.807	0.000	4.926	0.000
q_m	10.184	0.001	19.264	0.000	26.927	0.000
R^2	0.985		0.992		0.974	
MAPE	4.36		4.49		6.50	
Davoudinejad	$q_e = q_m \frac{\ln(1 + K_D C_e)}{1 + \ln(1 + K_D C_e)}$					
k_D	4.371	0.000	4.138	0.000	4.655	0.000
q_m	13.194	0.000	25.023	0.000	34.631	0.000
R^2	0.992		0.996		0.983	
MAPE	3.28		2.89		5.10	
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$					
k_F	7.665	0.000	13.558	0.000	20.186	0.000
n_F	4.570	0.000	3.759	0.000	4.697	0.000
q_m	10.900		20.803			
R^2	0.998		0.988		0.992	
MAPE	1.52		5.26		3.06	
Jovanovich	$q_e = q_m [1 - \exp(-k_J C_e)]$					
k_J	3.546	0.004	3.796	0.001	3.421	0.009
q_m	9.259	0.000	17.701	0.000	24.650	0.000
R^2	0.949		0.965		0.927	
MAPE	7.77		9.99		10.81	
Temkin	$q_e = q_m \frac{R_g T}{\Delta Q} \ln k_T C_e$					
k_T	122.696	0.005	77.572	0.001	140.811	0.019
$q_m RT / \Delta Q$	1.642	0.000	3.338	0.000	4.217	0.000
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	13.359		13.143		15.604	
R^2	0.999		0.997		0.984	
MAPE	0.68		1.61		3.10	

رگرسیون مدل‌های ایزوترم

رگرسیون مدل‌های سینتیکی شامل مدل‌های لانگمویر، داوودی‌نژاد، فروندلیچ، جانویچ و تمکین بر داده‌های تعادلی ایزوترم جذب آهن بر دو جاذب گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه توسط نرم‌افزار *Eviews 3.1* انجام شد. نتایج در جدول‌های (۹) و (۱۰) برای دو جاذب نشان داده شده‌اند. برای مقایسه نتایج حاصل از مدل‌ها با داده‌های تجربی، نمودارهای انطباقی (۱۲) و (۱۳) برای هر مدل رسم شده است. در ادامه نتایج به تفکیک مدل بررسی و بحث می‌شود.

با توجه به نتایج رگرسیون مدل‌های ایزوترم بر داده‌های تعادلی جذب که در جدول‌های (۹) و (۱۰) نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که برای مدل لانگمویر میزان R^2 از ۰/۹۷۴ تا ۰/۹۹۲ و درصد‌های خطای میانگین از ۲/۴۲ تا ۶/۵۰ درصد متغیر است. با افزایش میزان جذب از pH ۵ تا ۹ درصد‌های خطا افزایش می‌یابد. بطور کلی مدل لانگمویر برای توصیف ایزوترم‌های مواد با جذب کم تا متوسط مناسب است. برای مدل داوودی‌نژاد میزان R^2 از ۰/۹۸۳ تا ۰/۹۹۸ و درصد‌های خطای میانگین از ۲/۴۴ تا ۵/۱۰ درصد تغییر می‌کند. برای این مدل نیز با افزایش میزان جذب از pH ۵ تا ۹، درصد‌های خطا افزایش می‌یابد. این مدل نیز برای توصیف ایزوترم‌های مواد با جذب کم تا متوسط مناسب است، ولی در مقایسه با مدل لانگمویر، انطباق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. نتایج رگرسیون نشان می‌دهد که مدل فروندلیچ عملکرد متوسطی برای توصیف جذب تعادلی آهن بر جاذب گلوکونیت دارد. میزان R^2 برای این مدل از ۰/۹۷۶ تا ۰/۹۹۸ و درصد‌های خطای میانگین نیز از ۱/۵۲ تا ۲/۱۷ متغیر است. در میزان جذب بالا، انطباق مدل فروندلیچ بر داده‌های تجربی بهتر از مدل‌های لانگمویر و داوودی‌نژاد است، زیرا این مدل به دلیل ساختار توانی در گستره جذب زیاد کارایی بهتری دارد. میزان n_F در بازه ۳۱/۲۷-۳/۵ قرار می‌گیرند که نشان‌دهنده مطلوب بودن

جذب آهن بر جاذب گلوکونیت است.

مدل جانویچ ضعیف‌ترین نتایج را در بین مدل‌های ایزوترم می‌دهد. برای این مدل، میزان R^2 از ۰/۹۲۷ تا ۰/۹۹۰ و درصد‌های خطا از ۴/۴۶ تا ۱۰/۸۱ متغیر است. با افزایش میزان جذب به شدت از کارایی مدل کاسته می‌شود. این مدل برای جذب‌های پایین قابل کاربرد است. در بسیاری از موارد میزان q_m پیش‌بینی شده توسط این مدل از میزان تجربی آن کمتر می‌شود که قابل قبول نیست. برای این مدل تعیین همزمان q_m و ΔQ امکان‌پذیر نیست و برای تعیین هرکدام از آن‌ها، میزان دیگری باید معلوم باشد. برای محاسبه ΔQ موجود در جدول‌های (۹) و (۱۰)، از ظرفیت جذب تجربی ترکیب‌ها استفاده شده است. برای مدل تمکین میزان R^2 از ۰/۹۸۲ تا ۰/۹۹۹ و درصد‌های خطا از ۰/۶۸ تا ۴/۴۱ تغییر می‌کند. کارایی این مدل در گستره جذب کم و متوسط از مدل‌های لگاریتمی و لانگمویر ضعیفتر و در گستره جذب بالا بهتر است. مثبت بودن مقادیر ΔQ بدین معناست که واکنش جذب سطحی آهن بر جاذب‌های گلوکونیت گرم‌زا است.

با توجه به نتایج، می‌توان گفت که بهترین مدل ایزوترم برای توصیف داده‌های تعادلی جذب آهن بر گلوکونیت مدل‌های تمکین و داوودی‌نژاد می‌باشند. تبعیت از مدل داوودی‌نژاد نشان‌دهنده وجود جذب سطحی تک‌لایه به همراه ناهمگنی سطح جاذب و وجود ممانعت‌های فضایی بر سر راه جذب بوده (برخلاف مدل لانگمویر که سطح جاذب ایده‌آل و همگن فرض شده و از ممانعت‌های فضایی صرف‌نظر می‌گردد) و تبعیت از مدل تمکین گویای آن است که برخلاف مدل جذب لانگمویر که در آن تغییرات آنتالپی جذب مستقل از کسر پوششی سطح است، در ناحیه‌ای که ایزوترم تمکین معتبر باشد، آنتالپی جذب تابعی خطی از بارگیری سطح یا کسر پوشش سطح است (Davoudinejad and Ghorbanian, 2013; Nikoodel, 2014).

فعالیت‌های پژوهشی تولید شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین، مقایسه اقتصادی آن‌ها عملاً امکان‌پذیر نیست. در جدول (۱۱) ویژگی‌های دو جاذب گلوکونیتی استفاده‌شده در این پژوهش با دیگر جاذب‌های مورد استفاده برای حذف آهن در پژوهش‌های دیگر، مقایسه شده است.

انتخاب یک جاذب مناسب به عامل‌های زیادی چون کارایی آن جاذب در حذف آلاینده مورد نظر و قیمت آن بستگی دارد. در حال حاضر، تنها جاذب کربن فعال و برخی جاذب‌های زئولیتی بطور تجاری تولید شده و در بازار در دسترس هستند و دیگر جاذب‌ها، مبادله‌کننده‌های یونی و بسترهای کاتالیستی، تنها در

جدول ۱۱- مقایسه کارایی گلوکونیت‌های سرخس و مراوه‌تپه با دیگر جاذب‌های طبیعی و مصنوعی

Table 11. Comparing the efficiency of Sarakhs and Maraveh Tapeh's glauconite with other natural and synthetic adsorbents

منبع Reference	نوع فرایند Process Type	مشخصات فنی Technical Specifications		ظرفیت جذب Adsorption Capacity (mg/g)	نوع جاذب Adsorbent	ردیف
		ایزوترم جذب سطحی Adsorption Isotherm	سنتیک جذب سطحی Adsorption Kinetics			
(اردلان و ابراهیمی، ۱۳۹۵)	جذب سطحی Adsorption	لانگمویر Langmuir	ریچی Ritchie	87	کربن فعال (کردستان) Carbon Active (Kurdistan)	1
(Tahir and Rauf, 2004)	جذب سطحی Adsorption	لانگمویر Langmuir	لاگرگرن Lagergren	65	بنتونیت (پاکستان) Bentonite (Pakistan)	2
(مردنی و همکاران، ۱۳۸۲)	تبادل یونی Ion Exchange	لانگمویر Langmuir	لاگرگرن Lagergren	6.5	زئولیت (سمنان) Zeolite (Semnan)	3
پژوهش حاضر	جذب سطحی Adsorption	داوودی‌نژاد Davoudinejad	ریچی (درجه دوم) Ritchie (Second Order)	23	گلوکونیت (سرخس) Glauconite (Sarakhs)	4
پژوهش حاضر	جذب سطحی Adsorption	داوودی‌نژاد Davoudinejad	ریچی (درجه دوم) Ritchie (Second Order)	27	گلوکونیت (مراوه‌تپه) Glauconite (Maraveh Tapeh)	5
(Khalili, 2016)	اکسیداسیون Oxidation	-	-	27	زئولیت منگنز (سمنان) Manganese Zeolite (Semnan)	6
(Hassouna et al., 201)	جذب سطحی Adsorption	لانگمویر Langmuir	لاگرگرن Lagergren	7	کائولن (مصر) Kaolin (Egypt)	7
(رحمانی و همکاران، ۱۳۹۰)	جذب سطحی Adsorption	فروندلیچ Freundlich	لاگرگرن Lagergren	28	پامیس (قروه همدان) Pumice (Hamedan)	8
(کمری، ۱۳۹۴)	اکسیداسیون Oxidation	-	-	24.5	پیرولوزیت (ونارچ قم) Pyrolusite (Venarch Qom)	9

نتیجه‌گیری

جاذب‌های معدنی گلوکونیت سرخس و مراوه‌تپه کارایی بهتری از زئولیت و کائولن داشته و توانایی مشابهی با زئولیت منگنز، پیرولوزیت و پامیس در حذف آهن از آب دارند و با توجه به وفور آن‌ها در ایران می‌توانند بعنوان روشی ارزان قیمت برای حل مشکل آهن در آب‌های آشامیدنی کشور مورد بهره‌برداری قرار گیرند.

سپاسگزاری

این مقاله با همکاری و کمک‌های آقای مهندس مصطفی داوودی نژاد و حمایت‌های محیط زیست استان مازندران و گروه معدن دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر بهره گرفته‌ام باشد که این یادآوری، نمایانگر سپاس بی پایان من نسبت به کمک‌های بی دریغ آنان به شمار می‌آید.

منابع

- Alicılar, A., Meriç G., Akkurt F. and Şendil O., 2008. Air Oxidation of Ferrous Iron in Water, *Journal of International Environmental Application and Science*. 3(5), 409-414.
- Anielak, A.M. and Arendacz, M., 2007. Iron and Manganese Removal Affects Using Zeolites, *Department of Water and Sewage Technology in Technical University of Koszalin, Annual Set The Environment Protection*. 9, 1-10.
- Ardalan S., Ebrahimi B., 2016. Production of activated carbon from Uraman Kurdistan native mastic for Fe adsorption, 3th International Conference on New Research and Achievements in Chemistry and Chemical Engineering, Tehran, Iran.
- Babe, S.L. and Kurniawan, T.A., 2003. "Low – cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review". *Journal of Hazardous Mater*. 97, 219-243.
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2008. "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Adv. Colloid Interface Science*. 140, 114-131.
- Chalkesh Amiri, M., 2012. "Water Treatment Principles", Arkan publication, Isfahan, pp. 161-168.
- Colter, A. and Mahler, R.L., 2006. Iron in Drinking Water, Washington State University Extension, Water Quality.
- Damangir N., 2009. "Experimental study of horizontal coarse filter to remove iron from groundwater", M.Sc. thesis of civil engineering (water and wastewater), Faculty Civil, University of Tehran, Iran.
- Davoudinejad M. and Ghorbanian S. A., 2013. "Modeling of adsorption isotherm of benzoic compounds onto GAC and introducing three new isotherm models using new concept of Adsorption Effective Surface (AES)". *Academic Journals: Scientific Research and Essays*. 8(46), 2263-2275.
- Giles C. H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D., 1960. "Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids". *Journal of the Chemical Society*. 10, 3973–3993.
- Hao OJ, Tsai CM. and Huang CP., 1987. The removal of metals and ammonium by natural glauconite, *Environment International*. 18, 508-515.
- Hao Oliver, J. and Tsai, C.M., 1987. The removal of metals and ammonium by natural glauconite, *Environment International*. 13(2), 203-212.
- Kamari J., 2015. Comparing the functions of glauconite (greensand) media and Pyrolusite media to simultaneous remove hydrogen sulfide, iron and manganese from ground water resources with the continuous flow pilot (Case Study: groundwater of Ilam city, Chenan village), Faculty of Computer, Electrical and Environment Engineering, Azad University Tehran West.
- Khalili S., 2016. Investigation in iron removal from groundwater by manganese oxide covered zeolite (case study: Mahmoudabad groundwater), M.Sc. thesis of Environment engineering (water and wastewater), Faculty of Computer, Electrical and Environment Engineering, Azad University Tehran West.

- Khezri, S.M., Rahmani, A., Samadi M.T. and Hayat Bakhsh Malayeri, V., 2012. "Evaluation of organic and inorganic compounds of iron and manganese changes with changes in temperature, pH and alkalinity in the water", *Environmental Sciences and Technology*, 13 (4).
- Kurniawan, T.A., G. Chan, W. Lo, S. Babel, 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals". *Science of the Total Environment*. 366, 409-426.
- Malgorzata, F. and Bandura, L., 2014. Sorption Of Heavy Metal Ions From Aqueous Solution By Glauconite, Lublin University of Technology, Nadbystrzycka; *Fresenius Environmental Bulletin*, No 3a, 40, 20-618.
- Marandi R., Shabanpour M. and Hosseinzadeh, M., 2011. Removal of heavy metals in industrial wastewater by natural zeolite, First national conference on wastewater and solid waste management in the oil and energy industries, Tehran, Iran.
- Nikoodel. M., 2014. Removal of typical aromatic amines from water during using one-stage process using Spectrofluorimetry with Bentonite, *Journal of Water and Sustainable Development*, 1 (2), 29-36. (In Persian with English abstract).
- Nolan, T.B., 1962. Chemistry of iron in natural water. United States Department of the Interior, Washington, U.S. Govt. Print, pp. 3-10.
- Ra, JS., Oh, SY., Lee, BC. and Kim, SD., 2008. The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds. *Environment international*. 34(2), 184-92.
- Radnia, H., Ghoreishi, A.A. and Nagafpoor, GH., 2011. Assessment of balance and synthetic Fe (II) by absorbent chitosan at constant temperature. *Proceedings of 1st Conference of Refining Technology on Environment*, May 26-27; Tehran, Iran.
- Rahmani A, Abbassi M, Isfahani IZ. 2011. Investigating Iron Removal from Water by Using of Pumice Stone. *Water and Wastewater Journal*. 2, 39-45. (In Persian with English abstract).
- Shamohammadi, S. and Isfahani, A., 2011, Removal of Manganese from Aqueous Solution by Natural Zeolite in the Presence of Iron, Chrome and Aluminum Ions, *Water and Wastewater Journal*. 23(1), 66-75. (In Persian with English abstract).
- Sohrabi, K., 2012, Investigation in iron and manganese removal from groundwater in Mazandaran province using modern methods, M.Sc. thesis of civil engineering (water and wastewater), Power and Water University of Technology, Tehran, (In Persian with English abstract).
- Srasraa, E. and Trabelsi-Ayedib, M., 2000, Textural properties of acid activated glauconite, *Applied Clay Science*, 17 (1-2), 71-84.
- Treybal, R.E., 1980, *Mass-Transfer Operations*, 3rd Edition, McGraw-Hill Book Company.
- Zhang Y., Zhao J., Jiang Z., Shan D. and Lu Y., 2014, Biosorption of Fe(II) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash Hindawi Publishing Corporation, *BioMed Research International*, Article ID 973095, 10 pages.





Environmental Sciences Vol.16 / No.4 / Winter 2019

249-270

Comparison of performance of iron adsorption from drinking water using natural glauconite adsorbent (Case study: glauconite sandstones of Sarakhs and Maraveh Tapeh)

Afsaneh Mirzakhani,¹ Morteza Gholami,^{2*} Arash Amini³ and Mehdi Borghee⁴

¹ Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment and Energy, Islamic Azad University, Science and Research, Tehran (Khouzestan), Iran

² Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Golestan University, Golestan, Iran

³ Department of Sedimentology and Lithology, Faculty of Basic Sciences, Golestan University, Golestan, Iran

⁴ Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment and Energy, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Received: 2016.12.29

Accepted: 2018.11.04

Mirzakhani, A., Gholami, M., Amini, A. and Borghee, M., 2019. Comparison of performance of iron adsorption from drinking water using natural glauconite adsorbent (Case study: glauconite sandstones of Sarakhs and Maraveh Tapeh). *Environmental Sciences*. 16(4): 229-250.

Introduction: The presence of iron in groundwater, even at low concentrations, results in many problems regarding the drinking water. Iron increases the growth of chlorine-resistant microorganisms in drinking water distribution system, leading to an increase in disinfection cost, in addition to problems regarding changes in odor and taste of water. In order to remove iron from water, diverse techniques are being used including oxidation and filtration, absorption or catalytic bed filtration, ion exchange, softening, biofiltration and adsorption. One of the cheapest methods to remove iron from drinking water is adsorption by cheap minerals such as glauconite. In this study, drinking water iron removal by two mineral adsorbent glauconites from Sarakhs and Maraveh Tapeh has been investigated.

Material and methods: The natural glauconites were collected from glauconitic sandstones in Sarakhs (Neyzar formation) and Maraveh Tapeh (Aitamir formation) and were processed in the laboratory and graded in particle diameter 0.5-1.0 mm. The specific surface area and volume of the cavities of the two specimens were determined by BET analysis by nitrogen absorption method. In order to study the kinetic and equilibrium behavior of the adsorption process, iron adsorption kinetic and adsorption isotherm curves on glauconite adsorbents have been determined through experimental tests. These tests were done at three pH levels (5, 7, and 9). The aqueous solutions containing 5 mg/l of iron in a volumetric flask were exposed to different amounts of the adsorbent at a constant temperature (20 °C).

* Corresponding Author. *E-mail Address:* mgholami.d@gmail.com

Results and discussion: BET analysis as a nitrogen absorption method revealed the specific surfaces of the two glauconite samples from Sarakhs and Maraveh Tapeh as 0.999 and 2.833 m²/g, respectively. The pore volume of Sarakhs and Maraveh Tapeh glauconites were measured as 0.006 and 0.0123 cm³/g, respectively and the average pore diameter were determined 24.07 and 17.31 nm, respectively. The results indicated that as the pH increased, the iron adsorption capacity and absorption rate by the glauconite from Sarakhs and Maraveh Tapeh increased significantly. Comparing the iron adsorption of glauconites revealed that the extracted glauconite from Maraveh Tapeh had more iron adsorption capacity than that of Sarakhs, corresponding to the higher specific surface area of this adsorbent. At pH 5, 7, and 9, the ultimate absorption capacity of glauconite from Maraveh Tapeh was 17.3, 11.7 and 13.9 % higher than that of Sarakhs. The kinetic model regression indicated that Hu et al. and Ritchie's models have absolutely similar behavior in describing the iron adsorption kinetics curves on glauconite adsorbents. Eventually, it can be stated that the process of iron adsorption by glauconite follows the second order kinetics. The best isotherm model to describe the iron adsorption equilibrium data on glauconite are the models developed by Temkin and Davoudinejad. Accordance with Davoudinejad's model demonstrates the presence of monolayer adsorption along with heterogeneous adsorbent surface and steric hindrances for absorption. Complying with Temkin's model indicates that absorption enthalpy is a linear function of adsorbent surface loading.

Conclusion: Glauconite mineral adsorbents extracted from Sarakhs and Maraveh Tapeh performed better than natural Zeolite and Kaolin and had similar performance to Manganese zeolite, Pyrolusite, and Pumice for iron absorption from the water. Regarding their abundance in Iran, they can be used as an affordable method to solve the problem of the presence of iron in drinking water in Iran.

Keywords: Adsorption, Glauconite, Sarakhs, Maraveh Tapeh, Kinetics, Isotherm.

