

Efficacy study of Manganese removal from municipal drinking water using powdered eggshell

Negin Nayerloo ¹ , Giti Kashi ^{2,3*} , Arash Hadavand Khani ⁴ 

1-BSc of Environmental Health Engineering, Environmental Health Engineering Department, Health School, Medical Sciences of Islamic Azad University of Tehran, Tehran, Iran

2- Student, Department of E-Learning Programing and Management in Medical Sciences, Faculty of Management and Learning in Medical Sciences, Shahid Beheshti University of Medical Sciences and Health Services, Tehran, Iran

3- Associated Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Islamic Azad University, Tehran Medical Sciences Branch, Tehran, Iran

4- Water Purification Research Center; Islamic Azad University, Tehran Medical Sciences Branch, Tehran, Iran

5- Ms.c, Department of Mechanical, Faculty of Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

Abstract

Background and aims: Manganese, a potential threat in drinking water, enters in water resources via natural (rock weathering) and anthropogenic (petrochemical industries) sources. The aim of this applied-analytical study is to investigate Manganese removal efficiency from urban drinking water using powdered eggshell.

Materials and Methods: This study was done in laboratory scale using an experimental batch reactor. Water samples obtained from municipal drinking water of Tehran distribution network were polluted by predetermined concentrations of Manganese. The Manganese removal efficiency was studied as a function of concerned variables including pH (4-9), contact time (30-90 min), powdered eggshell doses (1-3 g/l), and Manganese concentration (3-9 mg/l). The residual Manganese concentration was determined according to the persulphate procedure using a spectrophotometer at 525 nm. The experimental results were analyzed with Langmuir and Freundlich equilibrium isotherm models as well as the first and second order adsorption kinetic models. All phases of the study were performed ethically.

Results: The best conditions for Manganese removal (100%) were obtained to be pH 6.5, contact time 90 min, adsorbent dose 2 g, and Manganese concentration 9 mg/l. Adsorption process was followed by the first order adsorption kinetic model ($R^2 > 0.894$) and Freundlich equilibrium isotherm ($R^2 > 0.752$).

Conclusion: In total, the findings show that the powdered eggshell could be a suitable, efficient, and low cost adsorbent for Manganese removal from drinking water, in comparison to other adsorbents.

Keywords: Adsorption, Manganese, Powdered Eggshell, Urban Drinking Water.

Please Cite this article as: Nayerloo N, Kashi G, Hadavand Khani A. Efficacy study of Manganese removal from municipal drinking water using powdered eggshell. Journal of Health in the Field. 2019; 7(2):21-31.

***Corresponding Author:** Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Islamic Azad University, Tehran Medical Sciences Branch, Tehran, Iran.

Email: g.kashi@yahoo.com

DOI : <https://doi.org/10.22037/jhf.v7i2.25109>

Received: 15 April 2019

Accepted: 24 November 2019

بررسی کارایی پودر پوسته تخم مرغ برای حذف منگنز از آب آشامیدنی شهری

نگین نیرلو^{۲،۱} ID، گیتی کاشی^{۴،۳} ID، آرش حداوندخوانی^۵ ID

- ۱- دانش آموخته کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، علوم پزشکی تهران دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه برنامه ریزی و مدیریت یادگیری الکترونی در علوم پزشکی، دانشکده مدیریت و آموزش پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۳- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، علوم پزشکی تهران دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۴- مرکز تحقیقات پالایش آب، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۵- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مکانیک، رشته مهندسی مواد گرایش نانوفناوری، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: منگنز، به عنوان عامل تهدیدکننده در آب آشامیدنی، از طریق منابع طبیعی (سنگ) و منابع انسان ساخت (صنایع پتروشیمی) وارد منابع آب می شود. هدف این تحقیق کاربردی-تحلیلی، بررسی کارایی حذف منگنز، از آب آشامیدنی شهری توسط پوسته تخم مرغ می باشد.

مواد و روش ها: این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و راکتور ناپیوسته انجام گردید. به نمونه آب آشامیدنی شهری تهران، مقادیر مشخصی از منگنز اضافه شد. کارایی حذف درحالات مختلف متغیرهای pH (۹-۴)، زمان تماس (۹۰-۳۰ دقیقه)، غلظت جاذب پوسته تخم مرغ (۳-۱ گرم بر لیتر) و غلظت منگنز (۹-۳ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. اندازه گیری غلظت منگنز باقیمانده بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۲۵ نانومتر با روش پرسولفات انجام گرفت. نتایج با مدل های ایزوترم تعادلی لانگمیر و فروندلیچ و مدل های سینتیک جذب مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. تمام مراحل پژوهش طبق موازین اخلاقی اجرا گردید.

یافته ها: بهترین شرایط حذف ۹ میلی گرم بر لیتر منگنز (راندمان ۱۰۰ درصد) در زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH بهینه معادل ۶/۵ و غلظت ۲ گرم بر لیتر پوسته تخم مرغ به دست آمد. فرآیند جذب از مدل سینتیکی جذب درجه اول ($R^2 > 0.894$) و مدل ایزوترم تعادلی فرندلیچ ($R^2 > 0.752$) پیروی می کند.

نتیجه گیری: به طور کلی یافته ها نشان دادند که روش پودر پوسته تخم مرغ، روشی مناسب، ارزان و کارآمد در حذف منگنز از آب آشامیدنی، در مقایسه با جاذب های دیگر، محسوب می شود.

کلید واژه ها: آب آشامیدنی شهری، پودر پوسته تخم مرغ، جذب، منگنز

مقدمه

میانگین منابع آب تجدیدپذیر کشور، به دلیل پدیده افزایش دما و کاهش بارش، حدود ۳۰ درصد نسبت به میانگین بلندمدت دوره قبل از آن در ۱۵ سال اخیر کاهش یافته است [۱]. کیفیت آب آشامیدنی تصفیه شده باید از مقررات سخت در مورد آلاینده‌های شیمیایی و میکروبی پیروی کند [۲]. تخلیه پساب صنایع پتروشیمی، آلیاژسازی و کود سازی از جمله منابع انسان ساخت ورود منگنز، سم عصبی قوی، به منبع آب آشامیدنی محسوب می‌شوند [۳]. سازمان بهداشت جهانی، مقدار منگنز در آب آشامیدنی را ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر اعلام نموده است [۴]. بیماری‌های کلیوی، ریوی، گوارشی، اختلالات دستگاه عصبی از قبیل ناتوانی در یادگیری و نقص عملکرد ذهنی در کودکان و افزایش بروز تمام سرطان‌ها از جمله نشانگان افزایش منگنز آب آشامیدنی محسوب می‌شوند [۵]. غلظت زیاد منگنز در منابع آب زیرزمینی در کشورهای بنگلادش، ژاپن و یونان گزارش شده است [۶]. غلظت زیاد منگنز بیش از گستره مطلوب (۰/۱ میلی گرم بر لیتر) در منابع آب زیرزمینی روستاهای بابل گزارش شده است. معمولاً منبع آب زیرزمینی دارای منگنز به شکل بی کربنات منگنز می‌باشند. گستره غلظت منگنز در آب زیرزمینی ۳-۰/۵ میلی گرم بر لیتر بسته به شرایط زمین‌شناختی، نوع و جنس خاک گزارش شده است [۷]. بنابراین با توجه به مشکلات ذکر شده در بالا، لزوم حذف منگنز از محلول‌های آبی و پساب‌های صنعتی ضروری است. فرآیندهای متداول تصفیه یون فلزی از آب، غشاهای تبادل یون، ترسیب هستند که مدیریت پساب تولیدی، مصرف انرژی زیاد، هزینه سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری بالا از جمله معایب فن‌آوری غشایی محسوب می‌شوند [۸]. کاربرد فرآیند اکسیداسیون با عامل اکسیدکننده قوی از قبیل پرمنگنات پتاسیم، کلر، ازن و دی‌اکسید کلر از جمله روش‌های متداول حذف منگنز محسوب می‌شوند. اکسید کردن ۱ میلی گرم منگنز نیازمند ۱/۹۲ میلی گرم پرمنگنات پتاسیم هست [۹]. وابستگی میزان ترسیب شیمیایی منگنز به شرایط اکسایش-کاهش / pH محیط از جمله مشکلات کاربرد این روش محسوب می‌شود [۱۰]. بنابراین، استفاده از فن‌آوری‌های کارآمدتر برای حذف منگنز ضرورت دارد. فرآیند استفاده از جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ فاقد مشکلات ذکر شده است. ارزان بودن، غیرسمی بودن، در دسترس بودن و مساحت سطحی ویژه زیاد برای جذب و جداسازی مؤثر از جمله مزایای کاربرد پودر پوسته تخم‌مرغ محسوب می‌شوند [۱۱]. تحقیق حاضر به‌عنوان راه‌اندازی روشی برای کنترل مقدار منگنز آب آشامیدنی توسط پودر پوسته تخم مرغ آب انجام گرفت. بسیاری از محققان در مورد عملکرد جاذب‌ها در حذف آلاینده‌ها از آب آشامیدنی تحقیق نموده‌اند. برای مثال کاشی در سال ۲۰۱۷ مطالعه‌ای برای بررسی

حذف فنل بواسطه پوسته تخم‌مرغ انجام دادند. نتایج تحقیق نشان داد که حذف فنل از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند [۱۲]. علی و همکاران در سال ۱۳۹۱ روی حذف کادمیوم و مس توسط جاذب پوسته تخم‌مرغ تحقیق نموده و متوجه شدند که بیشینه جذب در pH معادل ۶ اتفاق می‌افتد [۱۳]. مسعودی‌نژاد و همکاران در سال ۱۳۹۵ حذف آرسنیک از منابع آبی را با استفاده از ژئولیت اصلاح شده با اکسید منگنز تحقیق نمودند [۱۴]. طراحی آزمایش‌ها بر اساس مدل تاگوچی، روش‌های آماری را در فرایندهای مهندسی به کار می‌گیرد. این روش فاکتورهای با اهمیت را توسط ابزار آماری شناسایی و در سطوح معین تنظیم می‌کند. امکان اندازه‌گیری و ارزیابی متغیرها و توانایی شناسایی اثرات متغیرها از جمله مزایای مدل تاگوچی محسوب می‌شوند. عدم اعتبارسنجی نتایج به‌دست‌آمده از جمله معایب مدل تاگوچی محسوب می‌شود. تحقیق حاضر با توجه به بحران آلودگی آب پذیرنده و به‌منظور حفظ منابع آب با توجه به آلودگی وسیع منابع آبی ناشی از تخلیه کنترل نشده پساب‌های پتروشیمی، تحقق استانداردهای تصفیه و نهایتاً راه‌اندازی روش جدید در کشور صورت پذیرفت. عدم بررسی راندمان حذف فرآیند جذب در حضور متغیرهای شیمیایی کیفیت آب و مقایسه ظرفیت جاذب پوسته تخم‌مرغ با کربن فعال (مرک) از جمله محدودیت‌های این تحقیق محسوب می‌شود. هدف از این تحقیق بررسی تعیین کارایی حذف منگنز از آب آشامیدنی شهری توسط جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ می‌باشد. همچنین اثرات pH، زمان تماس، غلظت پودر پوسته تخم‌مرغ، غلظت منگنز، مدل‌های ایزوترم تعادلی و مدل‌های سینتیک جذب مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه آب دارای منگنز

محلول استوک منگنز ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از طریق انحلال ۲۷۴/۵ میلی گرم سولفات منگنز (مرک، آلمان) در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شد. با انجام رقیق سازی با آب آشامیدنی تهران (با نسبت ۱ به ۱۱، ۱۶ و ۳۳) محلول‌های آبی حاوی غلظت‌های مختلف منگنز (۳، ۶ و ۹ میلی گرم در لیتر) آب حاصل شد.

تهیه جاذب پوسته تخم‌مرغ تعیین ویژگی‌های جاذب پوسته تخم‌مرغ

پوسته تخم‌مرغ پس از جمع‌آوری، جوشاندن در آب مقطر دوبار تقطیر به مدت ۳۰ دقیقه و شستشو با آب مقطر دوبار تقطیر در آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. ابتدا پوسته تخم‌مرغ با آسیاب برقی مدل Aika ساخت کشور آلمان

با بازه زمانی ۳۰-۲۰ ثانیه خرد و با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM (۲۰۰ مش) دانه‌بندی گردید [۱۵].

از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL 30 شرکت فیلیپس ساخت کشور هلند مجهز به سیستم اشعه ایکس پراکنش انرژی (EDX) برای تعیین ویژگی‌های ساختاری جاذب پوسته تخم‌مرغ، استفاده شد. اجزای تشکیل‌دهنده جاذب پوسته تخم‌مرغ با دستگاه پراکنش اشعه ایکس (XRD) مدل Xpert شرکت فیلیپس ساخت کشور هلند تعیین گردید. پتانسیل زتا با نانوسایزر شرکت فیلیپس کشور هلند تعیین گردید.

انجام آزمایشات راکتور ناپیوسته

دستگاه جارتست Lovibond ساخت کشور آلمان جهت انجام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. کلیه آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه (۲۰±۳ درجه سانتی‌گراد) با رعایت ملاحظات اخلاقی هنگام نمونه برداری؛ آزمون و گزارش نتایج انجام شد. حجم آب ۵۰۰ سانتی‌متر مکعب و شدت به هم زنی ۱۰۰ دور در دقیقه بود. حجم نمونه بررسی شده بعد از تصفیه ۵۰ سانتی‌متر مکعب در نظر گرفته شد که از نیمه ظرف برداشت می‌شدند.

روش‌های آزمایش

برای ارزیابی تأثیر جذب بر فرآیند حذف و بر اساس روش طراحی آزمایش‌ها مدل تاگوچی ۴ آریه با ۳ سطح، نمونه‌ها در pH (۴، ۶/۵ و ۹)، زمان تماس (۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه)، غلظت منگنز (۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم در لیتر)، غلظت جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ (۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر) تحت فرایند جذب قرار گرفتند. به این ترتیب تعداد نمونه‌های مورد بررسی با توجه به روش فاکتوریل ۸۱ مورد و براساس مدل تاگوچی (۴ متغیر شامل با ۳ سطح) ۲۷ مورد به دست آمد. مقدار pH، حرارت، کدورت و منگنز نمونه‌ها در قبل و بعد از فرآیند تصفیه اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری غلظت منگنز باقیمانده پس از صاف کردن توسط صافی غشایی مدل واتمن ساخت کشور انگلستان با اندازه ۰/۴۵ میکرون با وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR/2010 HACH ساخت کشور آمریکا در طول موج ۵۲۵ نانومتر با روش پرسولفات طبق دستورالعمل‌های کتاب روش‌های استاندارد جهت انجام آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام گرفت (3500-Mn B) [۱۶]. اندازه‌گیری pH توسط دستگاه pH متر مدل HACH ساخت کشور آمریکا انجام گرفت. برای تنظیم pH از محلول اسیدسولفوریک و سود ۱ نرمال استفاده شد. اندازه‌گیری کدورت توسط دستگاه کدورت سنج مدل HACH ساخت کشور آمریکا انجام گرفت. راندمان حذف و ظرفیت جذب منگنز به ترتیب

با رابطه (۱) و (۲) محاسبه شد:

$$\text{Removal (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_{t_0}}\right) \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

که در این رابطه، C_t و C_{t_0} به ترتیب غلظت منگنز پس از جذب در زمان t و غلظت منگنز اولیه در آغاز واکنش است.

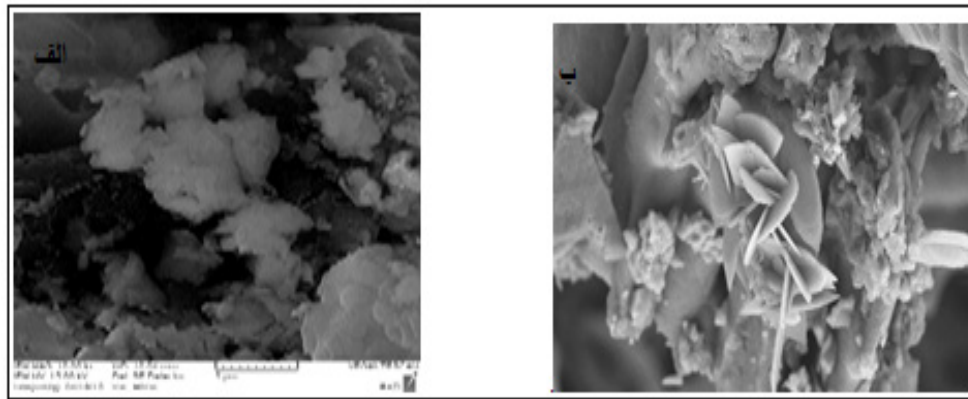
$$q = \frac{(C_{t_0} - C_t) \times V}{W} \quad \text{رابطه ۲}$$

که در این رابطه، q ظرفیت جذب منگنز برحسب میلی‌گرم بر لیتر بر هر گرم جاذب، V حجم محلول برحسب لیتر و W وزن خشک جاذب برحسب گرم می‌باشد. آزمایش‌ها ۳ بار تکرار و مقدار متوسط گزارش گردید. نمونه شاهد در تمام آزمایش‌ها استفاده شده است [۱۷].

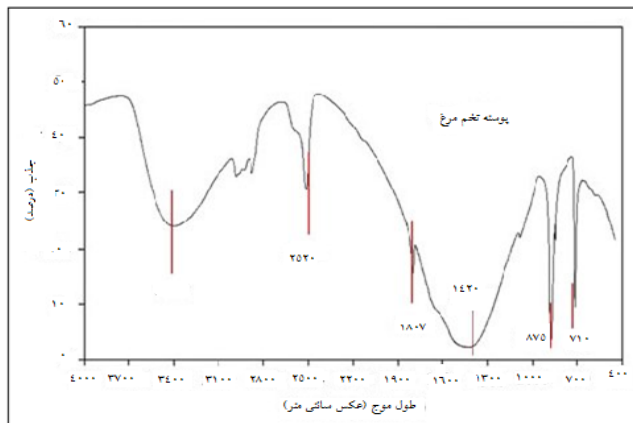
یافته‌ها

تعیین ویژگی‌های جاذب

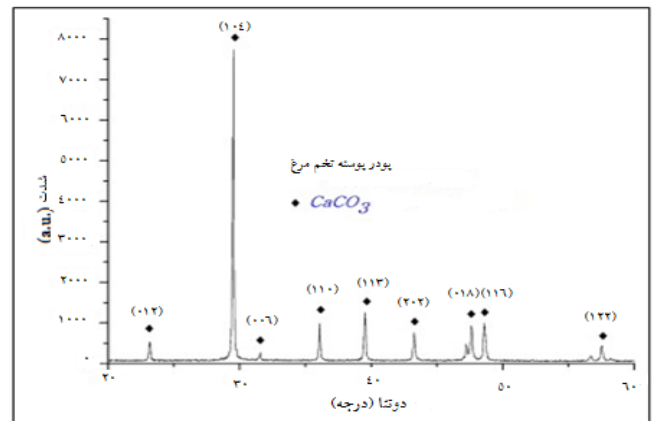
شکل ۱ تصاویر مربوط به SEM جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ، قبل و بعد از جذب را نشان می‌دهد. بر اساس SEM قطر ذرات ۲ میکرون به دست آمد. شکل ۲ تصویر XRD جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ را نشان می‌دهد. بر اساس XRD پیک‌های ایجاد شده در دوتا (برحسب درجه معادل ۳۴/۵، ۴۲/۲، ۴۶، ۵۰/۹، ۵۶ و ۵۷/۸) بیانگر حضور کلسیم و فسفر به عنوان عناصر اصلی در پودر پوسته تخم‌مرغ هستند. بر اساس EDX حضور عناصر کلسیم، اکسیژن، منگنز، کربن و ... در پودر پوسته تخم‌مرغ مشاهده می‌شود. جدول شماره ۱ ویژگی‌های پودر پوسته تخم‌مرغ را نشان می‌دهد. بر اساس جدول ۲ مساحت سطحی ویژه پودر پوسته تخم‌مرغ ۷/۴۳ مترمربع بر گرم است. بر اساس شکل ۱ ذرات از ساختاری متخلخل و متراکم برخوردار هستند. طیف‌های ۷۱۰، ۸۷۵، ۱۴۲۰، ۱۸۰۷ و ۲۵۲۰ بر سانتی‌متر بر اساس نتایج FTIR با کربنات کلسیم خالص مطابقت دارد.



شکل ۱- تصویر SEM پودر پوسته تخم مرغ الف) قبل و ب) بعد از جذب
Figure 1- SEM images of eggshell powder a) before treatment, b) after treatment)



شکل ۴- آنالیز FTIR پودر پوسته تخم مرغ
Figure 4- FTIR analysis of eggshell powder



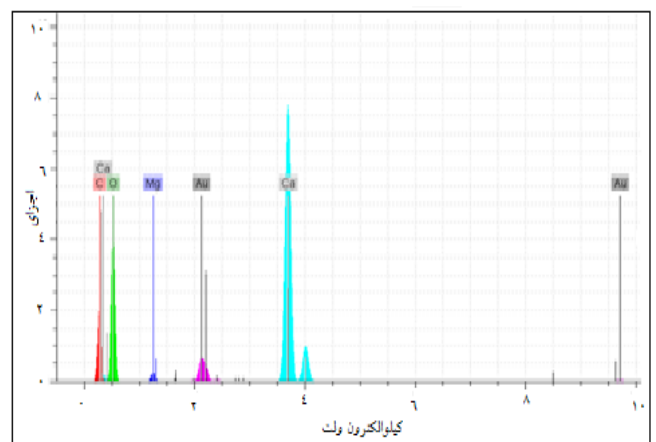
شکل ۲- آنالیز XRD پودر پوسته تخم مرغ
Figure 2- XRD analysis of eggshell powder

جدول ۱- ویژگی‌های ذرات پودر پوسته تخم مرغ
Table 1- Characterization of eggshell powder

pH _{ZPC}	چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)	مساحت سطحی ویژه (BET، مترمربع بر گرم)	قطر (میکرون)
۸/۲	۱/۱۴۸	۷/۴۳	۲

اثر pH

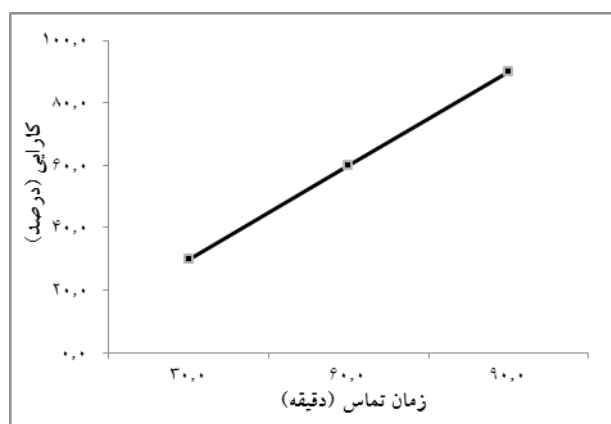
کارایی فرآیند حذف منگنز توسط جذب با پودر پوسته تخم مرغ در pH معادل ۶/۵ در غلظت‌های ۳ تا ۹ میلی گرم در لیتر منگنز افزایش می‌یابد (شکل شماره ۵). pH معادل ۶/۵ به غلظت جاذب کم‌تری در مقایسه با دو pH دیگر نیاز دارد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، کم‌ترین مقدار منگنز باقی‌مانده (۱۰۰٪ راندمان حذف منگنز) در pH معادل ۶/۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت ۳ میلی گرم بر لیتر منگنز و غلظت جاذب ۲ گرم در لیتر پودر پوسته تخم مرغ به دست آمد.



شکل ۳- آنالیز EDX پودر پوسته تخم مرغ
Figure 3- EDX analysis of eggshell powder

اثر زمان تماس

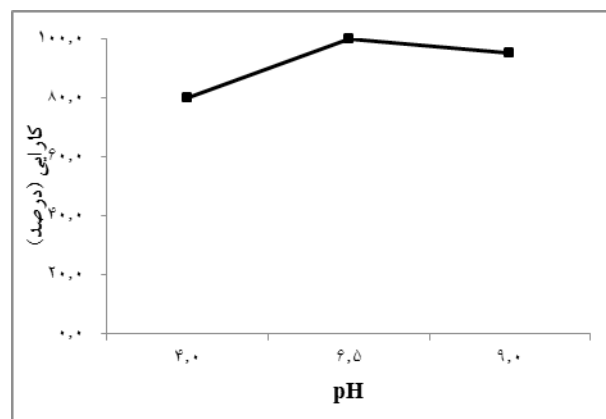
کارایی فرآیند حذف منگنز در جذب با پودر پوسته تخم مرغ در pH معادل ۶/۵ در غلظت ۳ میلی گرم در لیتر منگنز با افزایش زمان تماس از ۳۰ به ۶۰ دقیقه افزایش می یابد (شکل شماره ۷). همان گونه که ملاحظه می شود کم ترین مقدار منگنز باقی مانده (۱۰۰٪ راندمان حذف منگنز) در pH معادل ۶/۵، غلظت ۳ میلی گرم بر لیتر منگنز و غلظت جاذب ۲ گرم در لیتر پودر پوسته تخم مرغ، در زمان ۶۰ دقیقه (زمان تعادل) به دست آمد. بموازات افزایش زمان واکنش از ۳۰ به ۶۰ دقیقه راندمان به شدت افزایش یافته است. افزایش زمان تماس از ۳۰ به ۶۰ دقیقه در pH معادل ۶/۵ و غلظت ۳ میلی گرم بر لیتر منگنز به افزایش راندمان حذف منگنز از ۸۴ به ۱۰۰ درصد در غلظت جاذب ۲ گرم در لیتر پودر پوسته تخم مرغ منجر می شود.



شکل ۷- اثر زمان تماس روی حذف منگنز در راکتور ناپیوسته جذب (غلظت منگنز ۳ mg/l، غلظت جاذب ۲ g/l و pH برابر ۶/۵)
Figure 7- The effect of contact time on Manganese removal in the batch adsorption reactor (Manganese concentration, 3 mg/l; adsorbent dosage, 2 g/l; pH: 6.5)

اثر غلظت اولیه منگنز

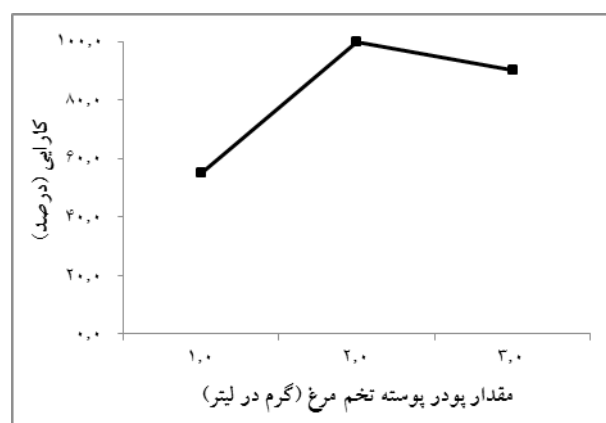
همان گونه که ملاحظه می شود، افزایش غلظت منگنز به کاهش راندمان حذف منگنز منجر می گردد (شکل شماره ۸). افزایش غلظت منگنز در pH معادل ۶/۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر پودر پوسته تخم مرغ برحسب میلی گرم بر لیتر از ۳ به ۹ به کاهش راندمان حذف برحسب درصد از ۵۸ به ۱۰۰ منجر می شود.



شکل ۵- اثر pH بر حذف منگنز در راکتور ناپیوسته جذب (زمان تماس ۶۰ min، غلظت منگنز ۳ mg/l و غلظت جاذب ۲ g/l)
Figure 5- The effect of pH on Manganese removal in the batch adsorption reactor (contact time, 60 min; Manganese concentration, 3 mg/l; adsorbent dosage, 2 g/l)

اثر غلظت جاذب پودر پوسته تخم مرغ بر میزان حذف منگنز

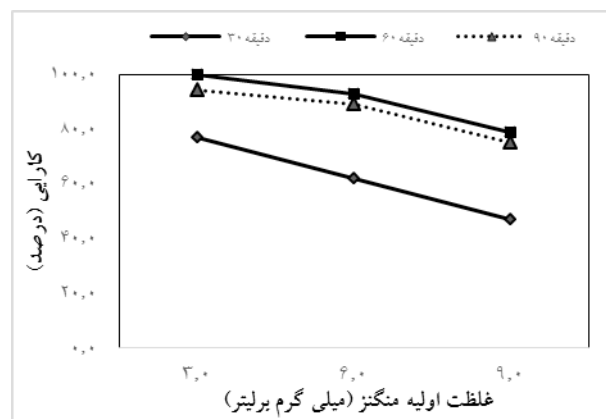
همان گونه که ملاحظه می شود افزایش غلظت پودر پوسته تخم مرغ به افزایش راندمان حذف منگنز منجر می شود (شکل شماره ۶). افزایش غلظت جاذب در pH معادل ۶/۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت ۳ میلی گرم در لیتر منگنز برحسب گرم در لیتر از ۱ به ۲ به افزایش راندمان حذف برحسب درصد از ۵۸ به ۱۰۰ درصد و کاهش ظرفیت جذب برحسب میلی گرم بر گرم از ۱۵۰ به ۸۷ منجر می شود.



شکل ۶- اثر غلظت جاذب پودر پوسته تخم مرغ روی حذف منگنز در راکتور ناپیوسته جذب (زمان تماس ۶۰ min، غلظت منگنز ۳ mg/l و pH معادل ۶/۵)
Figure 6- The effect of eggshell powder adsorbent dosage on Manganese removal in the batch adsorption reactor (contact time, 60 min; Manganese concentration, 3 mg/l; pH: 6.5)

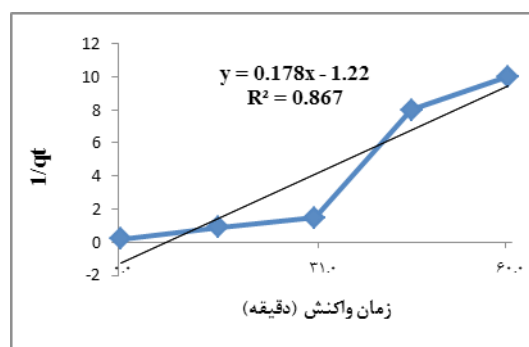
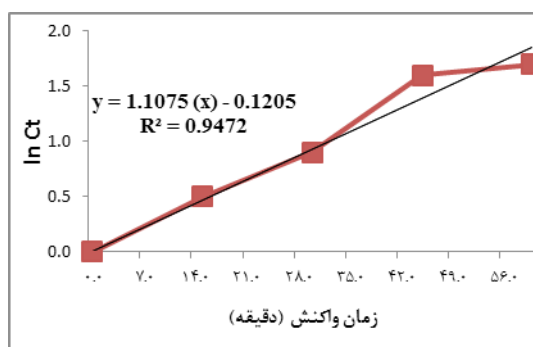
سنیتیک جذب و ایزوترم تعادلی

مقادیر پارامترهای سینتیکی واکنش‌های درجه اول و دوم برای جذب منگنز بر پودر پوسته تخم‌مرغ در شکل شماره ۹ نشان داده شده است. بر اساس مقایسه مقادیر تعیین شده ضریب (R^2) دو واکنش فرآیند از مدل سینتیکی درجه اول پیروی می‌کند ($R^2 > 0.947$). مقادیر پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر و فرنللیچ برای فرآیند جذب منگنز بر پودر پوسته تخم‌مرغ در شکل شماره ۱۰ نشان داده شده است. بر اساس مقایسه مقادیر تعیین شده ضریب (R^2) دو واکنش فرآیند از مدل ایزوترم تعادلی فرنللیچ پیروی می‌کند ($R^2 > 0.974$).



شکل ۸- اثر غلظت اولیه منگنز روی حذف منگنز در رآکتور ناپوسته جذب (pH معادل ۶/۵ و غلظت جاذب ۲ g/L)

Figure 8- The effect of initial Manganese concentration on Manganese removal in the batch adsorption reactor (pH: 6.5; adsorbent dosage, 2 g/l)



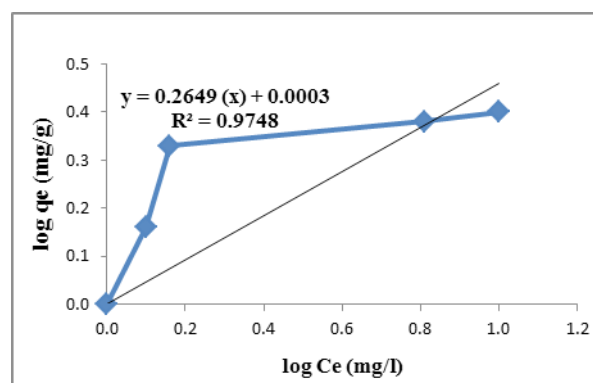
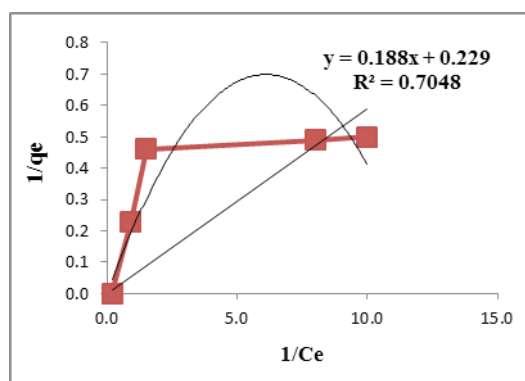
شکل ۹- مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم جذب منگنز بر روی پودر پوسته تخم‌مرغ

Figure 9- Semi first and semi second orders Kinetic model of Manganese adsorption by eggshell powder

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی شبه درجه اول و دوم برای جذب منگنز بر روی پودر پوسته تخم مرغ

Table 2- Semi first and semi second orders Kinetic parameters for Manganese adsorption by eggshell powder

مقدار	پارامتر	معادله	نوع سینتیک
۹/۵	q_e (mg g ⁻¹)	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	شبه درجه اول
۱/۰۰۳	K_1 (min ⁻¹)		
۰/۹۴۷۲	R^2		
۵/۶۱۷	q_e (mg g ⁻¹)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	شبه درجه دوم
۰/۱۶۶۶	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)		
۰/۸۶۷	R^2		



شکل ۱۰- مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ جذب منگنز بر روی پودر پوسته تخم مرغ
Figure 10- Langmuir and Freundlich isotherm models of Manganese adsorption by eggshell powder

جدول ۳- پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب منگنز بر روی پودر پوسته تخم مرغ
Table 3- Langmuir and Freundlich isotherm parameters for Manganese adsorption by eggshell powder

مقدار	پارامتر	معادله	نوع ایزوترم
۴/۳۶۶۸	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L}$	لانگمویر
۱/۲۱۸	$K_L(L\ mg^{-1})$		
۰/۲۱۴۸	R_L		
۰/۷۰۴۸	R^2		
۱/۳۴۹۸	$K_f[(mgg^{-1})(Lmg^{-1})^{1/n}]$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	فروندلیچ
۳/۷۷۵	n		
۰/۹۷۴۸	R^2		

بحث

استاندارد ۲۳۷۰ تشخیص داده شد. آگاروال و گوپتا ترکیب اصلی پودر پوسته تخم مرغ را کربنات کلسیم اعلام نمودند [۲۰]. طیف‌های FTIR بر سانی متر بر اساس نتایج ۷۱۰، ۸۷۵، ۱۴۲۰، ۱۸۰۷ و ۲۵۲۰ بر سانتی متر بر اساس نتایج با کربنات کلسیم خالص مطابقت دارد.

به علت تغییر بار سطحی جاذب پودر پوسته تخم مرغ بموازات تغییر pH آب، pH به عنوان یکی از متغیرهای تاثیرگذار بر فرآیند جذب منگنز محسوب می‌شود. افزایش مقدار جذب با افزایش pH جذب منگنز به شیلاته شدن یون منگنز با جاذب پوسته تخم مرغ نسبت داد. می‌توان نتیجه‌گیری نمود، pH اسیدی به کاهش مقدار جذب منگنز به علت جلوگیری از جذب منگنز توسط پوسته تخم مرغ ناشی از افزایش H^+ و رقابت با کاتیون‌های محلول منجر می‌شود. کانیا و باهات نشان دادند که کاهش pH به کاهش جذب فلزات سنگین از قبیل سرب و مس بر روی جاذب پوسته تخم مرغ منجر می‌شود [۲۱]. افزایش pH به افزایش راندمان حذف منگنز به علت افزایش بار منفی سطح پوسته تخم مرغ در نتیجه پروتون زدایی باندهای فلزی در اثر کاهش H^+ ، افزایش OH^- و غالب بودن OH^- منجر می‌شود.

ساختار ذرات پودر پوسته تخم مرغ بر اساس نتایج SEM در این تحقیق قبل و بعد از جذب را می‌توان به ترتیب متخلخل نامنظم و منظم چسبیده ناهمگن توصیف نمود. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که حذف منگنز توسط ذرات پودر پوسته تخم مرغ جهت ذرات را تغییر داده و ناهمگنی ساختار سطح جاذب به افزایش ظرفیت جذب منگنز ناشی از افزایش سطح تماس منجر می‌شود. باهومیک و همکاران، قطر ذرات پودر پوسته تخم مرغ را ۳۵۰-۱۵۰ میکرون اعلام نمودند [۱۸]. سطح ویژه پودر پوسته تخم مرغ در این تحقیق ۷/۴۳ مترمربع بر گرم به دست آمد. زولفیکار و همکاران، سطح ویژه پودر پوسته تخم مرغ را ۳/۲۳ مترمربع بر گرم اعلام نمودند [۱۹]. گستره ۶ پیک ایجاد شده بر اساس XRD در دوتتا برحسب درجه ۳۴/۵، ۴۲/۲، ۴۶، ۵۰/۹، ۵۶ و ۵۷/۸ هست که نشان‌دهنده حضور کلسیت (کربنات کلسیم) است. عنصر اصلی پودر پوسته تخم مرغ بر اساس پیک‌های ایجاد شده در XRD در این تحقیق کلسیم است. ترکیب اصلی پودر پوسته تخم مرغ بر اساس پیک‌های نتایج EDX کربنات کلسیم به علت همخوانی طیف پودر پوسته تخم مرغ با این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

از زمان تعادل به علت افزایش نیروی رانشی و ناتوانی در پیوند جایگاه‌های خالی باقی‌مانده با فلز به کاهش جذب منجر می‌شود. رن و همکاران، روند افزایش راندمان حذف سرب و مس بر روی پوسته تخم‌مرغ-مگنتیت را در بازه زمانی ۶۰ دقیقه اعلام نمودند [۲۶]. این یافته تحقیق با تحقیق انجام شده توسط السید و همکاران در جذب روی، کادمیوم و منگنز روی کاکل ذرت مطابقت دارد [۲۷]. می‌توان روند افزایشی و کاهشی راندمان حذف منگنز به ترتیب در بازه زمانی ۶۰ دقیقه و پس از ۶۰ دقیقه را به ترتیب به نفوذ آهسته کاتیون منگنز در فضای داخلی پوسته پودر تخم‌مرغ، کاهش قابلیت تبادل کاتیونی و تغییر موقعیت آن‌ها در ساختار متخلخل و متراکم پودر پوسته تخم‌مرغ نسبت داد. این یافته تحقیق با مطالعه انجام شده توسط بارلوکوا در مورد جذب منگنز همخوانی دارد [۲۸]. می‌توان نتیجه‌گیری نمود افزایش غلظت منگنز به افزایش ظرفیت جذب منگنز منجر می‌شود و بیش‌ترین ظرفیت جذب در غلظت‌های بالاتر اتفاق می‌افتد.

مقدار پارامترهای q_e و K_1 سنتیکی درجه اول به ترتیب ۹/۵ میلی‌گرم بر گرم و ۱/۰۰۳ عکس دقیقه به دست آمد. مقدار پارامتر $\frac{1}{n}$ بر اساس مقدار پارامترهای ایزوترم تعادلی فرندلیچ برای فرایند جذب منگنز بر پودر پوسته تخم‌مرغ کمتر از ۱ (۰/۲۶۴۹) هست که نشان دهنده ناهمگنی سطح جذب و جذب سطحی خوب هست. مقدار پارامتر K_f ۱/۳۴۹۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که واکنش فرایند از مدل ایزوترم تعادلی فرندلیچ پیروی می‌کند ($R^2 > 0/9748$). التا و همکاران نشان دادند که فرایند جذب سیانید توسط پوسته تخم‌مرغ کلسینه شده از مدل ایزوترم تعادلی لانگمیر پیروی می‌کند ($R^2 > 0/894$) [۲۹]. تایزو و همکاران نشان دادند که فرایند جذب کادمیوم توسط پوسته تخم‌مرغ از مدل ایزوترم تعادلی فرندلیچ پیروی می‌کند ($R^2 > 0/91$) [۳۰]. کاشی نشان داد که فرایند حذف سولفات از مدل سنتیکی درجه اول پیروی می‌کند ($R^2 > 0/892$) [۳۱]. ایزانلو و همکاران نشان دادند که فرایند جذب سرب و کادمیوم توسط جاذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده از مدل سنتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند [۳۲]. برای مطالعات آینده پیشنهاد می‌شود اثر تداخل متغیرهای کیفیت آب بر راندمان حذف منگنز و اثر تشدیدکنندگی ترکیب راکتور جذب ناپیوسته با انواع کربن‌های دیگر در حضور دیگر عوامل فلزات سنگین نیز بررسی گردد.

نتیجه‌گیری

در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که پودر پوسته تخم‌مرغ به علت

به عبارت دیگر آستانه جذب سطحی (گستره بحرانی) برای کاتیون فلزی قابل هیدرولیز منگنز در pH معادل ۶/۵ اتفاق افتاد بنحوی که راندمان جذب فلز منگنز از مقدار خیلی کم به مقدار بیشینه در این pH می‌رسد. هو و همکاران، pH بهینه برای حذف کاتیون نیکل بر روی جاذب پوسته تخم‌مرغ را معادل ۵/۷۳ اعلام نمودند [۲۲]. کاهش راندمان حذف منگنز در pH بیش از ۷ به علت تشکیل هیدروکسید منگنز فلزی است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که مکانیسم‌های غالب جذب و حذف منگنز به ترتیب پروتون زایی در pH اسیدی، تبادل یون و ایجاد کمپلکس در pH متوسط تا ۶ و تبادل یون، تشکیل هیدروکسیدهای فلزی ($Mn(OH^+)$) و ته‌نشینی در pH بیش از ۶ می‌باشند. آناتا و کوتا، pH بهینه برای حذف مس با کامپوزیت پوسته تخم‌مرغ و کیتوزان را ۵/۵ اعلام نمودند [۲۳].

افزایش غلظت منگنز از ۳ به ۹ به افزایش جذب منگنز از ۱/۱۶ به ۲/۱۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب بعد از ۳۰ دقیقه زمان تماس منجر می‌شود؛ به‌طوری‌که بیش‌ترین راندمان حذف برابر با ۷۷٪ در زمان تماس ۳۰ دقیقه به دست آمد. می‌توان نتیجه‌گیری نمود، افزایش مقدار جاذب و کاهش غلظت منگنز به افزایش میزان جذب منگنز به علت وابستگی جذب به غلظت اولیه منگنز و جایگاه‌های تبادل فعال در سطح جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ منجر می‌گردد؛ بنابراین می‌توان افزایش راندمان جذب منگنز بر جایگاه‌های تبادل فعال در سطح جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ را به وجود تعداد زیاد جایگاه‌های جذب قابل تبادل فعال قابل دسترس در غلظت کم منگنز نسبت داد. افزایش ظرفیت جذب منگنز با افزایش غلظت اولیه منگنز را می‌توان به غلبه نمودن نیروی رانشی بر نیروی مقاومت انتقال جرم بین فاز جامد و محلول به علت افزایش نیروی رانشی در غلظت اولیه بیش‌تر منگنز نسبت داد. ویجایاراقاون و جوشی افزایش غلظت سرب باقی‌مانده را از ۰/۸ به ۳/۸ به ازای افزایش غلظت سرب از ۵۲۳ به ۱۰۴۵ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از پودر پوسته تخم‌مرغ اعلام نمودند [۲۴].

افزایش غلظت جاذب به افزایش جذب منگنز به علت افزایش تعداد جایگاه‌های تبادل فعال قابل دسترس بر سطح جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ منجر می‌شود. افزایش جایگاه‌های تبدالی در غلظت بیش‌تر جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ به افزایش بیش‌تر ظرفیت جذب در غلظت کم‌تر جاذب در مقایسه با غلظت زیادتر جاذب منجر می‌شود. کاشی و همکاران، غلظت بهینه جاذب پودر پوسته تخم‌مرغ را برای حذف فلوراید ۳ گرم در شرایط تعادل اعلام نمودند [۲۵].

افزایش زمان تماس به علت افزایش جایگاه‌های تبادل فعال قابل دسترس به افزایش سرعت جذب منجر می‌گردد. افزایش زمان پس

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان بررسی راندمان حذف منگنز با استفاده از روش جاذب پوسته تخم مرغ در سال ۱۳۹۶ است. نویسندگان مقاله از حمایت آزمایشگاهی گروه مهندسی بهداشت محیط و مرکز تحقیقات پالایش آب دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم پزشکی تهران تشکر و قدردانی می نمایند.

قیمت بسیار کم و قابلیت دسترسی فراوان در ایران و دستیابی به راندمان ۱۰۰٪ در غلظت ۹ میلی گرم در لیتر منگنز در زمان تماس ۹۰ دقیقه و pH بهینه معادل ۶/۵ با غلظت ۲ گرم در لیتر پوسته تخم مرغ جاذب مناسبی برای حذف منگنز از آب آشامیدنی محسوب می شود.

References

1. Heidari A. Water Resources Management and Sewage Recycling, Solutions for Domestic Water Supply in Arid Areas, Case Study: Mashhad City. Journal of Water and Wastewater Science and Engineering 2018; 3(4):49-64 (In Persian).
2. Kashi G, Hejazimehr N, Yavarpour S. Investigation of Pseudomonas aeruginosa removal from drinking water using photo-electrochemical method. Journal of Health in the Filed 2013; 1(3):1-8 (In Persian).
3. Claus Henn B, Schnaas L, Ettinger AS, Schwartz J, Lamadrid-Figueroa H, Hernandez-Avila M, et al. Associations of early childhood manganese and lead coexposure with neurodevelopment. Environmental Health Perspective 2012; 120(1):126-31.
4. WHO. Guidelines for drinking water quality. 4th ed. Geneva: World Health Organization; 2011.
5. Yousef S, Adem A, Zoubeidi T, Kosanovic M, Mabrouk AA, Eapen V. Attention deficit hyperactivity disorder and environmental toxic metal exposure in the United Arab Emirates. Journal Tropical Pediatrics 2011; 57(6):457-60.
6. Hasan S, Ali MA. Occurrence of Manganese in groundwater of Bangladesh and its implications on safe water supply. Journal Civil Engineering 2010; 38 (2):121-28.
7. Massoudinejad MR, Eslami A, Khashij M. Removal of Mn^{2+} from aqueous solution using Clinoptilolite coated with Manganese dioxide. Journal of Safety Promotion and Injury Prevention 2015; 2(4):265-72 (In Persian).
8. Kashi G, Khoramnejadian Sh, Nasehi N. Fluoride from drinking water using the combination of electro and chemical coagulation processes. Journal of Health in the Filed 2014; 2(2):43-52 (In Persian).
9. Phatai P, Wittayakun J, Chen W-H, Futralan CM, Grisdanurak N, Kan C-C. Removal of manganese (II) and iron(II) from synthetic groundwater using potassium permanganate. Desalination and Water Treatment 2014; 52(31-33):5942-51.
10. Khadse GK, Patni PM, Labhasetwar PK. Removal of iron and manganese from drinking water supply. Sustainable Water Resources Management 2015; 1(2):157-65.
11. Zaman T, Mostari M, Mahmood MAA, Rahman MSJC. Evolution and characterization of eggshell as a potential candidate of raw material. Cerâmica 2018; 64(370):236-41.
12. Kashi G. On the analysis of phenol removal from drinking water by batch reactor using powdered eggshell. Bioscience Biotechnology Research Communication 2017; 10(2):287-96.
13. Ali ZTA, Ibrahim MA, Madhlloom H. Eggshell powder as an adsorbent for removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution: equilibrium, kinetic

and thermodynamic studies. Al-Nahrain University College of Engineering Journal 2016; 19(2):186-93.

14. Massoudinejad M, Ghaderpoori M. Evaluate the performance of modified zeolite with MgO for removal of arsenic from water resources. Journal of Safety Promotion and Injury Prevention 2016; 4(3):151-60.

15. Than M, Lawanprasert P, Jateleela S. Utilization of eggshell powder as excipient in fast and sustained release acetaminophen tablets. Mahidol University Journal of Pharmacitl Science 2012; 39(3-4):32-38.

16. HAPA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th ed. Washington DC: USA, APHA; 2017.

17. Fatih D. Optimization of biosorptive removal of dye from aqueous system by cone shell of calabrian pine. The Scientific World Journal 2014; 1-10. DOI: , Article ID 138986.

18. Bhaumik R, Mondal N, Das B, Roy P, Pal K, Das C, et al. Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Eurpian Journal Chemistry 2012; 9(3):1457-80.

19. Zulfikar MA, Mariske ED, Djajanti SD. Adsorption of lignosulfonate compounds using powdered eggshell. Songklanakarin Journal of Science and Technology 2012; 34(3):309-16.

20. Agarwal A. Gupta PK. Removal of Cu and Fe from aqueous solution by using eggshell powder as low cost adsorbent. Advanced Applied Science Research 2014; 5(2):75-79.

21. Kanyal M, Bhatt AAJJoB, Biodegradation. Removal of heavy metals from water (Cu and Pb) using household waste as an adsorbent. Journal of J Bior emediation & Biodegradation 2015; 6(1):1-6.

22. Ho JH, Yeh YN, Wang HW, Khoo S, Chen YH, Chow ChF. Removal of nickel and silver ions using

eggshells with membrane, eggshell membrane, and eggshells. Food Science and Technology Research 2014; 20(2):337-43.

23. Anantha RK, Kota SJB. An evaluation of the major factors influencing the removal of copper ions using the egg shell (*Dromaius novaehollandiae*): chitosan (*Agaricus bisporus*) composite. Biotech 2016; 6(1):83.

24. Vijayaraghavan K, Joshi UMJEES. Chicken eggshells remove Pb (II) ions from synthetic wastewater. Environmental Engineering Science 2013; 30(2):67-73.

25. Kashi G, Mehree A, Zaeimdar M, Khoshab F, Mohades Madaree A. Removal of fluoride from urban drinking water by eggshell powder. Bulgarian Chemical Communications 2015; 47:187-92.

26. Ren J, Bopape MF, Setshedi K, Kitinya JO, Onyango MSJCI, Quarterly/CICEQ CE. Sorption of Pb (II) and Cu (II) by Low-Cost magnetic eggshells-Fe₃O₄ powder. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly 2012; 18(2):221-31.

27. El-Sayed GO, Dessouki HA, Ibrahim SS. Removal of Zn (II), Cd (II) and Mn (II) from aqueous solutions by adsorption on maize stalks. The Malaysian Journal of Analytical Sciences 2011; 15 (1):8-21.

28. Barloková D, Ilavský JJSjoce. Modified clinoptilolite in the removal of iron and manganese from water. Slovak Journal of Civil Engineering 2012; 20(3):1-8.

29. Eletta OAA, Ajayi OA, Ogunleye OO, Akpan IC. Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcinated eggshells: Equilibrium and optimisation studies. Journal of Environmental Chemical Engineering 2016; 4(1):1367-75.

30. Tizo MS, Blanco LAV, Cagas ACQ, Dela Cruz BRB, Encoy JC, Gunting JV, et al. Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium

removal in aqueous solution. Sustainable Environment Research 2018; 28(6):326-32.

31. Kashi G. Optimization of electrochemical process for removing sulphate from drinking water by Taguchi model. International Journal of Current Research 2015; 7(6):17409-14.

32. Esrafil A, Izanloo M, Farzadkia M, Jonidi Jafari A. Investigation of MPTMS-modified magnetic nanoparticles in the removal of lead and cadmium ions from aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. Journal of Health in the Field 2018; 6(1):46-55 (In persian).