

## بررسی پارامترهای موثر در حذف آلاینده‌های فسفات و آهن توسط زئولیت طبیعی اصلاح شده؛ مطالعه سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی

مهدی صدیقی\*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه قم، قم، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>هدف از این پژوهش، بررسی حذف یون‌های آهن و فسفات در محلول آبی با استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت است. میزان حذف این آلاینده‌ها توسط جاذب در شرایطی مانند روش اصلاحی، غلظت جاذب به آلاینده، زمان تماس و pH مورد بررسی قرار گرفت. اصلاح جاذب با محلول-های اسیدی منجر به حذف یون آهن به میزان ۸۷٪ در <math>pH=6/2</math> و ۴۰ <math>D/C=</math> و حذف یون فسفات به میزان ۹۱٪ در <math>pH=5/4</math> و ۴۰ <math>D/C=</math> شد. تأثیر نسبت غلظت جاذب به آلاینده و pH نیز به‌عنوان عوامل مهم در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی مدل‌های مختلف ایزوترم جذب سطحی نشان می‌دهد که مدل لانگمویر برای فسفات با بیشترین جذب برابر <math>62/25 \text{ mg/g}</math> و مدل فروندلیچ برای آهن با بیشترین جذب برابر <math>48/35 \text{ mg/g}</math> مناسب هستند. مطالعه حاضر نشان داد که کلینوپتیلولیت با روش اصلاحی می‌تواند به‌عنوان جاذب مؤثر و ارزان‌قیمت برای حذف آهن و فسفات از محلول‌های آبی استفاده شود.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۱۲ اردیبهشت ۱۴۰۰ دریافت پس از اصلاح: ۱۷ شهریور ۱۴۰۰ پذیرش نهایی: ۱۴ آذر ۱۴۰۰</p> <p>کلمات کلیدی: زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت جذب سطحی ایزوترم آهن فسفات</p>

## ۱- مقدمه

آب منبع حیاتی برای هر پدیده زیستی و انسانی است. مدیریت آب و حفاظت از آن نه تنها در کشورهای در حال توسعه بلکه در کشورهای توسعه یافته نیز اهمیت بسیاری دارد [۱]. با افزایش جمعیت در دهه های گذشته، میانگین مقدار آب تجدیدپذیر کاهش یافته و این روند همچنان ادامه دارد. ایران به عنوان کشور خشک و نیمه خشک در نظر گرفته می شود و با گذشت زمان این مساله بیش تر آشکار می شود. آلودگی آب یکی از مهم ترین چالش ها در جوامع بشری است و از مهم ترین آلودگی های صنعتی، آلاینده های یون آهن و فسفات است [۲]. از مهم ترین مشکلات آهن در آب می توان به موارد زیر اشاره کرد: ایجاد کدورت، طعم و رنگ در آب، ایجاد رسوبات در کانال های آب رسانی، ایجاد لکه های قهوه ای روی ظروف آشپزخانه و نیز لباس ها [۳]. با توجه به استاندارد ملی ایران ۱۰۵۳، حد مجاز آهن در آب آشامیدنی ۰/۳ میلی گرم بر لیتر است [۴] و طبق استاندارد حفاظت محیط زیست حد مجاز تخلیه یون آهن در آب های سطحی، چاه جذبی و مصارف کشاورزی و آبیاری سه میلی گرم بر لیتر است. با توجه به این استاندارد برای آب آشامیدنی، ۲ میلی گرم بر لیتر و طبق استاندارد محیط زیست برای رهاسازی در آب های سطحی و چاه های جذبی، ۶ میلی گرم بر لیتر است. فسفر بیش از حد باعث اتروفیکاسیون می شود و این پدیده در منابع آبی یکی از مهم ترین مسائل زیست محیطی است. اتروفیکاسیون منجر به رشد فزاینده گیاهان آبی و جلبک ها می شود و باعث برهم زدن تعادل ارگانیسم ها در منابع آبی می شود [۵]. حد مجاز فسفات در آب آشامیدنی بسته به استاندارد سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا کم تر از ۰/۳ میلی گرم بر لیتر است. تصفیه فاضلاب یک راه بسیار مهم برای مقابله با بحران آب است [۶، ۷]. استفاده از فاضلاب تصفیه شده در کشاورزی باعث کاهش استفاده از آب هایی می شوند که علاوه بر کشاورزی می توانند به مصارف دیگر، نظیر شرب برسند [۸-۱۱]. روش های پیشنهادی در حذف آلاینده های آب شامل چندین فرآیند فیزیکی و شیمیایی نظیر اسمز معکوس، تبادل یونی و

رسوب دهی شیمیایی است [۱۲]. روش های بالا از نظر اقتصادی گران قیمت هستند و اثرات احتمالی جانبی روی آب دارند. فرایند جذب به عنوان روشی مناسب برای حذف آلاینده ها به دلیل هزینه کم، سادگی و اجرای آسان مورد توجه است [۱۳]. از مزایای جذب نسبت به بقیه روش ها می توان به موارد زیر اشاره کرد: مصرف انرژی پایین تر، شدت جریان بیشتر محصول، کیفیت مناسب آب خروجی، هزینه نگهداری پایین تر نسبت به روش اسمز معکوس، طول عمر بالاتر نانو جاذب ها نسبت به غشاء اسمز معکوس [۱۵، ۱۶].

حذف آهن با استفاده از خاکستر پوسته برنج<sup>۱</sup> [۱۷]، خاکستر آتشفشانی [۱۸]، کربن فعال<sup>۲</sup> [۱۹]، نانو لوله های کربنی<sup>۳</sup> [۳] و سنگ پامیس<sup>۴</sup> [۲۰] صورت گرفته است. نتایج نشان می دهد که جاذب های بالا عملکرد مناسبی برای حذف آلاینده دارند. در بین جاذب های مورد استفاده برای حذف فسفات می توان به استفاده از مواد سیلیکات<sup>۵</sup> پوشش داده شده با لانتانیم [۲۱]، ژل هیدروکسید آلومینیم [۲۲]، خاکستر بادی<sup>۵</sup> و شکل اصلاح شده آن با استفاده از اسید سولفوریک [۲۳]، زایادات حاصل از معادن استخراج منگنز [۲۴] و گل قرمز [۲۵] اشاره کرد.

زئولیت های طبیعی به عنوان یکی از جاذب های ارزان بسیار استفاده می شود. تا کنون بسیاری از کاربردها به دلیل دسترسی آسان به ذخایر شایان توجه این نوع زئولیت ها گزارش شده است [۲۶]. نتایج بسیاری از مطالعات نشان می دهد که کلینوپتیلولیت جاذب خوبی برای مواد قطبی و غیر قطبی مانند هیدروکربن های آلیفاتیک، آروماتیک و الکل ها است [۵، ۲۷]. زئولیت ها آلومیناسیلیکات های هیدراته کریستالی با کاتیون های گروه اول و دوم اصلی جدول تناوبی هستند [۲۸]. کاتیون ها شامل سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریوم می شوند. شبکه زئولیت از نظر ساختمانی چهارچوبی آلومیناسیلیکاتی دارد که تشکیل دهنده شبکه سه بعدی از چهاروجهی های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  است که با اکسیژن به هم وصل

<sup>4</sup> Pumice

<sup>5</sup> Fly ash

<sup>1</sup> Rice husk ash

<sup>2</sup> Activated carbon

<sup>3</sup> Carbon nanotubes

نقطه ایزوالکتریک (IEP) با استفاده از روش میکرو-الکتروفورز تعیین شد. تحرک الکتروفوریک (EM) با استفاده از دستگاه زتا سنج (ZM-77) اندازه‌گیری شد. سوسپانسیون رقیق با استفاده از ۰/۰۰۱ مولار KCl انجام شد. مقدار pH توسط HCl و NaOH یک صدم مولار تنظیم شد. پتانسیل زتا (ZP) با استفاده از معادله Helmholtz-Smoluchowski محاسبه شد [۳۳]. مقدار IEP با pH در ZP=0 تعیین می‌شود.

در این مطالعه، کلینوپتیلولیت توسط جک هیدرولیکی خرد و از مش ۴۰۰ گذرانده شد. سپس عمل آسیاب کردن به روش آسیاب گلوله‌ای صورت پذیرفت. برای تهیه محلول حاوی آهن، ۰/۱ گرم نمک آهن  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه حل شد [۳]. به منظور تعیین غلظت آهن، کیت شناساگر آهن در ده میلی‌لیتر از محلول حل می‌شود و سپس سل وارد دستگاه و عدد اندازه‌گیری قرائت می‌شود. به منظور بدست آوردن مقدار حذف آهن، جذب به محلول اضافه می‌شود و سپس ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه برداشته و دوباره با افزودن کیت شناساگر میزان آهن باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری می‌شود. این روند کلی برای همه انواع جاذب‌هاست. برای تهیه محلول فسفات، ۰/۱۵ گرم نمک مونو پتاسیم فسفات در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه حل شد و بقیه مراحل همانند روند کار مربوط به یون آهن دنبال شدند. به منظور اصلاح نمونه کلینوپتیلولیت، مقدار معینی از آن در ۱۲۰ میلی‌لیتر آب وارد و به مدت دو ساعت با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه در دمای اتاق هم‌زده می‌شود. سپس درب ظروف بسته می‌شود و ۳۰ ساعت به‌طور ساکن در محیط باقی می‌ماند. این نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور و به مدت ۲۰ ساعت در کوره الکتریکی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بلافاصله پس از خروج از محیط کوره، ماده خشک‌شده داخل ۱۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و سپس ۲۰ میلی‌لیتر از محلول اصلاحی یا ترکیب آن‌ها اضافه شد. جدول ۱ جاذب‌های مختلف اصلاح‌شده را در این مطالعه نشان می‌دهد.

شده‌اند [۲۹]. ساختار کلی ژئولیت‌ها چهارضلعی و سطح آنها سرشار از بار است و به همین دلیل است که تبادل یونی در آن‌ها سرعت بالایی دارد. همچنین، خاصیت کاتالیزوری، جذب سطحی و تبادل یونی آن سبب بسیاری از کاربردها می‌شود. برای مثال، این کانی در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی به عنوان کاتالیزور و شتاب‌دهنده عمل می‌کند [۳۰، ۳۱]. علاوه بر این، متخلخل بودن سطح آن باعث جذب بالایی می‌شود. با وجود بسیاری از منابع ژئولیت طبیعی در کشور و هزینه پایین آن‌ها، هنوز تحقیقات گسترده‌ای در مورد آن‌ها و اصلاح ژئولیت‌ها انجام نشده است. نوآوری این مطالعه استفاده از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و اصلاح آن با محلول‌های مختلف در دسترس برای حذف یون‌های آهن و فسفات است. پیش از این، بررسی حذف این آلاینده‌ها که در فاضلاب شهری و پساب صنعتی به وفور یافت می‌شوند با جاذب ارزان و فراوان کلینوپتیلولیت مورد بررسی قرار نگرفته است. پارامترهای عملیاتی و تأثیر آن‌ها تحلیل شده است. در نهایت، ایزوترم‌های مهم جذب سطحی، سینتیک و ترمودینامیک جذب مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

تمام مواد شیمیایی از شرکت Daejon و کلینوپتیلولیت از منطقه معدنی منظره قم تهیه شدند. به منظور تعیین غلظت آلاینده‌ها در محلول آبی از دستگاه اسپکتروفتومتری مدل (Hach-DR5000, UV-Vis) استفاده شد. طیف ۵۱۰ نانومتر و ۸۸۰ نانومتر در اسپکتروفتومتر به ترتیب معیاری برای اندازه‌گیری مقدار یون آهن و یون فسفات در محلول آبی است [۲، ۳]. برای تعیین اسیدی یا بازی بودن محلول از pH متر مدل (Metrohm model 713) استفاده شد. به منظور مشخصه‌یابی جاذب طبیعی، آزمایش XRD با دستگاه Philips, X'Pert MPD، آزمایش XRF با دستگاه Philips, PW2404، آزمایش FT-IR با دستگاه Frontier, PerkinElmer و آزمایش SEM با دستگاه Prox, Phenom انجام شد. در مقاله صدیقی و همکاران [۳۲]، عملکرد این دستگاه‌ها و شرایط آماده‌سازی نمونه به‌طور کامل توضیح داده شده است.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱ تعیین مشخصه یابی ژئولیت طبیعی

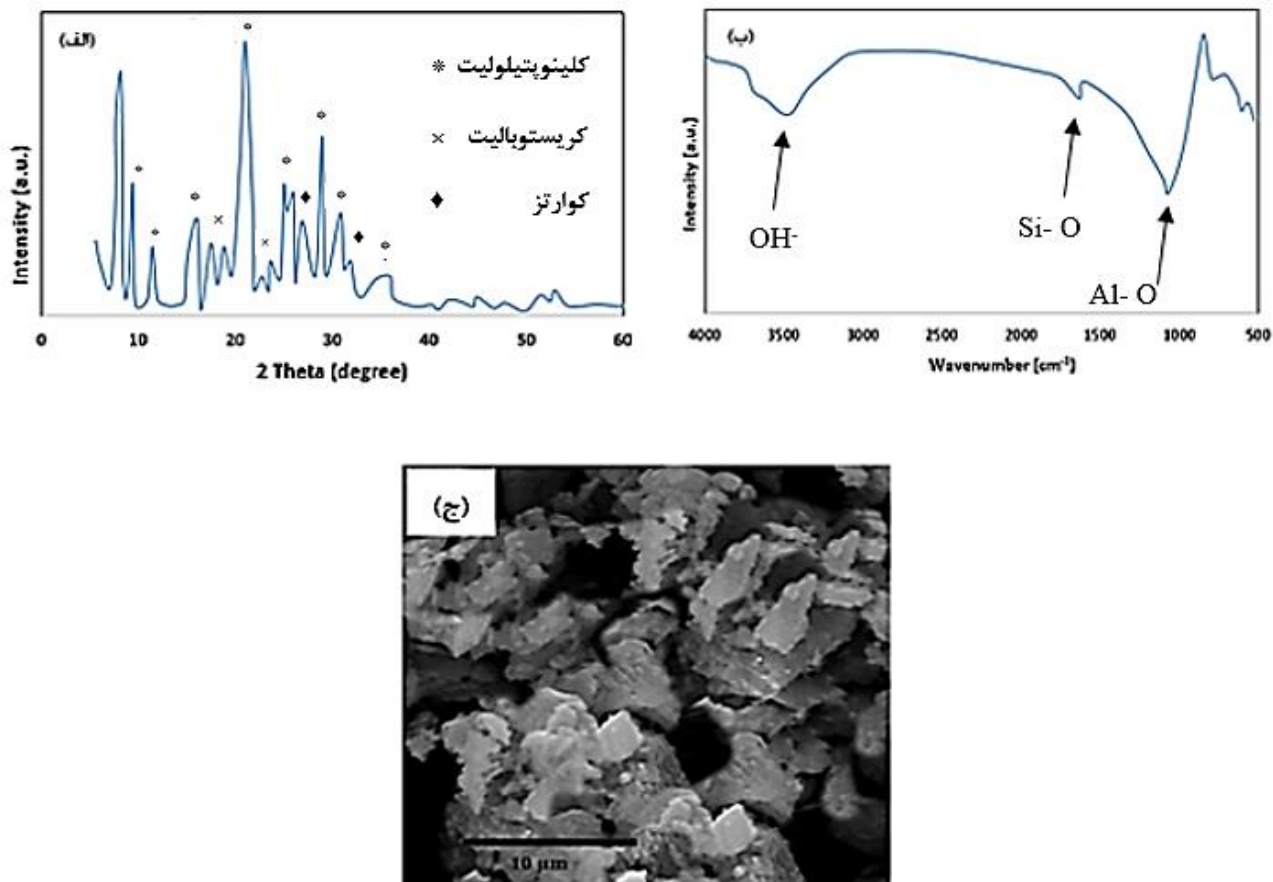
درصد مربوط به  $Al_2O_3$ ، ۵/۸ درصد  $CaO$ ، ۳/۶ درصد مربوط به  $Na_2O$  و ۲/۱ درصد مربوط به  $MgO$ . مسئله شایان توجه در روش‌های اصلاحی این است که نمونه‌هایی که در هوای اتاق خشک شدند خواص خود را به علت اکسیداسیون ناشی از اکسیژن و رطوبت از دست داده‌اند. به همین دلیل برای خشک کردن تمام نمونه‌ها از ورود گاز نیتروژن به عنوان گاز بی‌اثر استفاده شد.

الگوی XRD جاذب کلینوپتیلولیت در شکل ۱(الف) نشان داده شده است. در داده‌های XRD ژئولیت استفاده شده، خطوط مشخصه در درجه  $2\theta$  برابر  $9/8^\circ$ ،  $12/1^\circ$ ،  $16/9^\circ$ ،  $22/8^\circ$ ،  $25/7^\circ$ ،  $28/4^\circ$ ،  $30/3^\circ$  و  $32/3^\circ$  شبیه به داده‌های XRD کلینوپتیلولیت متناظر با JCPDS 38-0237 است [۳۴]. داده‌های XRD اثبات می‌کند که سنگ استفاده شده، شامل کلینوپتیلولیت به عنوان مهم‌ترین جزء و مقدار کمی از فازهای کوارتز  $5/3\%$  و کریستوبالیت  $10/4\%$  است. شکل ۱(ب) و (ج) نتایج SEM و FTIR مربوط به ژئولیت طبیعی را نشان می‌دهد. روش اندازه‌گیری طیف FTIR به روش درجا روی پودر خالص KBr تحت جریان نیتروژن انجام شده است. پیک‌های مربوط به  $1652\text{ cm}^{-1}$ ،  $3625\text{ cm}^{-1}$  و  $1081\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل، پیوند Si-O و Al-O هستند. این نتایج با داده‌های مقاله بالتزار<sup>۶</sup> [۳۵] همخوانی دارد. همانطور که مشخص است، نمونه کلینوپتیلولیت به صورت کریستال‌های شبیه به پوسته دارای ساختار پهن ریز است. نتیجه آزمون XRF برای نمونه کلینوپتیلولیت بدین صورت است:  $65/4\%$  درصد  $SiO_2$ ،  $10/45\%$

جدول (۱) ترکیبات مختلف اضافه شده به جاذب کلینوپتیلولیت

D۱	D۲	D۳	D۴	D۵	D۶	D۷	D۸	D۹	D۱۰	D۱۱
کلینوپتیلولیت طبیعی	۰/۲ مولار KCl	۰/۲ مولار نیتریک اسید	۰/۱ مولار سولفوریک اسید	۰/۲ مولار استیک اسید	آب مقطر داغ	۰/۲ مولار سولفوریک اسید و NaCl	۰/۲ مولار HCl	۰/۲ مولار نیتریک اسید و سولفوریک اسید	۰/۲ مولار سود	۰/۲ مولار دی‌متیل آمین

بررسی پارامترهای موثر در حذف آلاینده‌های فسفات و آهن توسط ژئولیت طبیعی اصلاح شده؛ مطالعه سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی



شکل (۱) نتایج مشخصه‌یابی مربوط به ژئولیت طبیعی (الف) آزمون XRD (ب) آزمون FT-IR و (ج) آزمون SEM

### ۳-۲ اثر اصلاح جاذب طبیعی

در این مرحله از آزمایش، میزان حذف یون فسفات و آهن توسط جاذب طبیعی و جاذب‌های اصلاح‌شده مورد ارزیابی قرار گرفت. برای محاسبه درصد حذف آلاینده از فرمول زیر استفاده می‌شود:

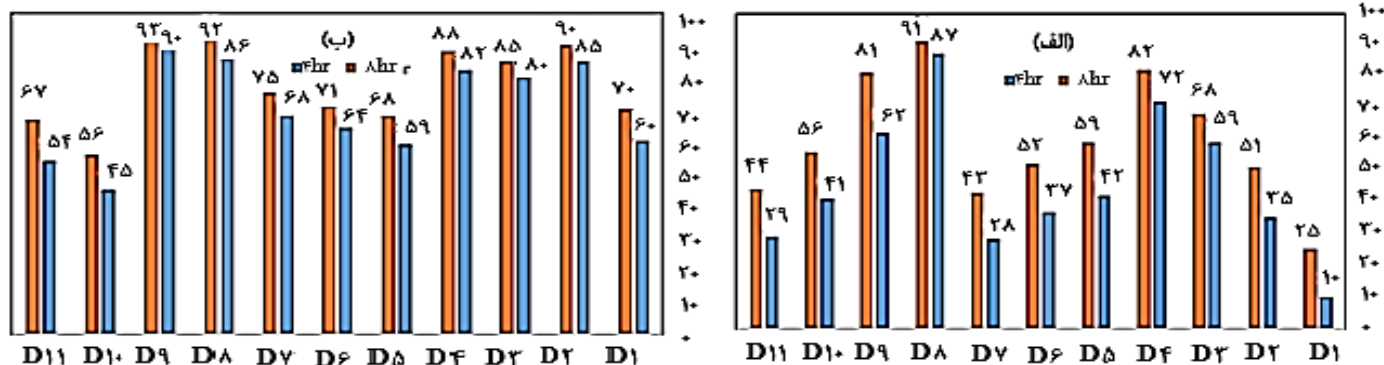
$$R\% = [(C_0 - C_t) / C_0] * 100 \quad (۱)$$

که در آن R درصد حذف کل آلاینده و  $C_0$  غلظت اولیه آلاینده بر حسب mg/L و  $C_t$  غلظت نهایی آلاینده بر حسب mg/L است.

شکل ۲ حذف یون آهن و فسفات را توسط جاذب‌های مختلف در دو زمان ۴ ساعت و ۸ ساعت بررسی می‌کند. همان‌طور که در شکل ۲(الف) مشخص است، بهترین درصد حذف ۸۷٪ مربوط به یون آهن توسط نمونه D۸ صورت می‌گیرد که در آن از هیدروکلریک اسید استفاده شده است. در حذف آهن، HCl بیش‌ترین کارایی محلول اصلاح‌کننده را دارد. در این حالت، یون هیدرونیوم بیشتر تولید می‌شود و از این رو، تبادل یونی بیشتری از یون هیدرونیوم با کاتیون موجود روی سطح کلینوپتیلولیت وجود دارد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های D۴ و D۹ نیز عملکرد بسیار مناسبی دارند. این نمونه‌ها نیز توسط اسیدهای قوی اصلاح شده‌اند. همچنین لازم به ذکر است که نمونه‌هایی که در مجاورت هوا خشک شده‌اند،

حدود ۱۵ متر مربع به ۷۷ تا ۱۵۰ متر مربع شده است. این موضوع در مقالات متعدد ثابت شده است [۳۶, ۳۷]. بیشتر اسیدهای قوی مانند هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید و نیتریک اسید نتیجه بهتری نسبت به بقیه اصلاح کننده‌ها دارند. اصلاح با محلول‌های بازی باعث اکسید شدن جاذب در هنگام خشک شدن در هوای آزاد می‌شود و در نتیجه برخی خواص خود را از دست دهد. بنابراین، خاصیت جذبی آن حتی از نمونه اصلاح نشده کمتر می‌شود. نتایج شکل نشان می‌دهد که مقدار جذب با گذر زمان افزایش می‌یابد؛ ولی این تغییر برای نمونه‌های اصلاح شده بهینه، زیاد نیست. جدول ۲ مقدار درصد حذف آلاینده‌ها را برای کلینوپتیلولیت در زمان ۵ ساعت برای دو نوع آلاینده نشان می‌دهد.

عملکرد ضعیفی دارند. بنابراین تمامی نمونه‌های اصلاح شده در معرض نیتروژن خشک قرار می‌گیرند. شکل ۲(ب) حذف یون فسفات را نشان می‌دهد. بیشترین مقدار حذف ۹۱٪ است که متعلق به نمونه D۹ می‌باشد. نمونه D نیز کارایی بسیار خوبی در حذف آلاینده دارد و قادر به حذف بیش از ۸۶٪ فسفات در ۴ ساعت می‌باشد. همانند رویه حذف آهن، نمونه‌هایی که با اسید قوی اصلاح شده‌اند کارایی بیشتری نسبت به بقیه نمونه‌ها دارند. نمونه‌هایی که با محلول‌های قلیایی اصلاح و در حضور هوا خشک شده‌اند عملکرد جذبی ضعیف‌تری دارند. اصلاح جاذب با محلول اسیدی باعث باز شدن حفرات کلینوپتیلولیت می‌شود و عمل جذب بهتر صورت می‌گیرد. اسیدشویی باعث افزایش نسبت Si/Al در کلینوپتیلولیت می‌شود. هم‌چنین باعث افزایش سطح ویژه از



شکل (۲) اثر اصلاح‌های مختلف بر حذف آلاینده‌های (الف) یون آهن و (ب) فسفات برای کلینوپتیلولیت در دو زمان متفاوت در pH = ۶ و D/C=۴۰

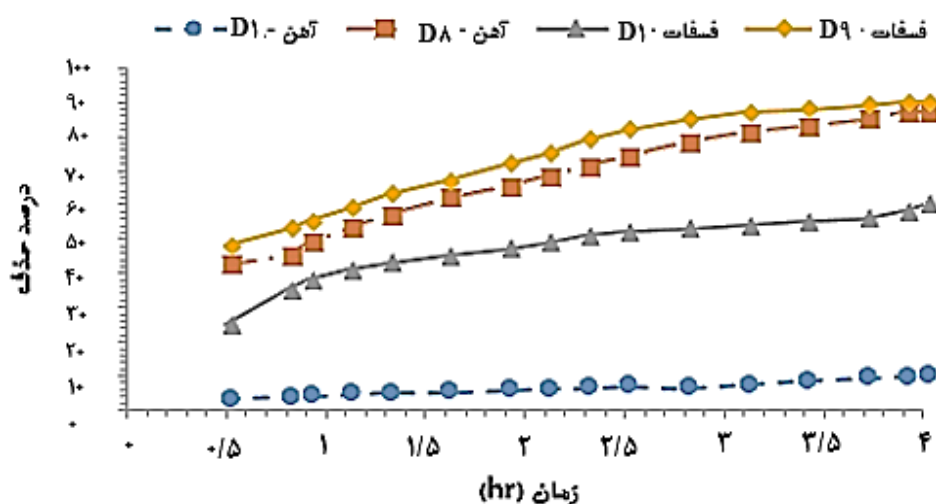
جدول (۲) مقدار درصد حذف آلاینده‌ها برای کلینوپتیلولیت در pH = ۶، t = ۵ hr و D/C=۴۰

D11	D10	D9	D8	D7	D6	D5	D4	D3	D2	D1	جاذب آلاینده
درصد حذف											
۳۴	۴۶	۶۹	۸۹	۳۳	۴۲	۴۶	۷۵	۶۲	۳۸	۱۴	آهن
۵۹	۴۸	۹۱	۸۹	۷۱	۶۷	۶۲	۸۶	۸۳	۸۷	۶۴	فسفات

### ۳-۳ اثر زمان

برابر با ۸۷٪ خواهد بود. بدیهی است که با افزایش زمان تماس، مقدار جذب افزایش می‌یابد و این به دلیل سینتیک جذب است که با افزایش زمان تماس مقدار بیشتری از سایت‌های فعال در خلل و فرج جاذب در معرض آلاینده خواهد بود. افزایش جذب با زمان تماس با دیگر مقالات همخوانی دارد [۳۸، ۳۹].

به منظور بررسی تأثیر زمان بر کارایی حذف، نمونه طبیعی اصلاح نشده (D۱) و بهترین نمونه در حذف آهن (D۸) و فسفات (D۹) انتخاب و میزان حذف در زمان‌های مختلف بررسی شد. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، در ۱۵ دقیقه اول، نمونه طبیعی قادر به حذف ۳۱٪ از یون آهن است و با گذشت زمان تا ۴ ساعت مقدار حذف ۱۰٪ می‌شود. برای نمونه D8 در ابتدا مقدار حذف ۴۲٪ و در پایان آزمایش



شکل (۳) اثر زمان بر حذف آلاینده‌های (الف) یون آهن و (ب) فسفات برای کلینوپتیلولیت در pH = ۶ و D/C=۴۰

سینتیک مرتبه اول و مرتبه دوم را می‌توان با رابطه زیر مشخص کرد:

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

که  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب معرف ظرفیت جذب سطحی در زمان تماس  $t$  و تعادل است. برای واکنش‌های مرتبه اول  $n=1$  و برای واکنش‌های مرتبه دوم  $n=2$  است.  $k$  ثابت سرعت واکنش است. با انتگرال‌گیری از معادله و قراردادن شرایط مرزی، روابط زیر به دست می‌آید:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، حذف فسفات با کلینوپتیلولیت در ابتدای آزمایش ۲۵٪ است که تا پایان آزمایش به ۶۰٪ می‌رسد. نمونه D9 در ابتدا ۴۸٪ و در پایان آزمایش ۹۱٪ حذف را دارد که نشان‌دهنده عملکرد مناسب در حذف فسفات است. با افزایش زمان، ذرات آلاینده مرتب با جاذب برخورد دارند و در نتیجه راندمان جاذب نیز افزایش پیدا خواهد یافت. این افزایش تا دستیابی به ظرفیت نهایی جذب ادامه خواهد داشت.

با توجه به داده‌های شکل ۳ و مقادیر ظرفیت جذب، سینتیک جذب سطحی را می‌توان تعیین کرد. مدل‌های

آهن  $R^2 > 0.93$  تطابق بهتری نسبت به مدل مرتبه اول (برای فسفات  $R^2 > 0.84$  و برای آهن  $R^2 > 0.79$ ) دارد. بنابراین، مدل سینتیکی مرتبه دوم توصیف مناسب‌تری برای جذب آلاینده‌ها توسط زئولیت است. جدول ۳ پارامترهای سینتیکی مرتبه دوم را برای آلاینده‌ها در غلظت‌های متفاوت نشان می‌دهد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

ثابت‌های سرعت  $k_1$  و  $k_2$  را می‌توان از شیب نمودار خطی  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  و عرض از مبدأ نمودار خطی بین  $t/q_t$  بر حسب  $t$  بدست آورد. نتایج نشان می‌دهد که داده‌های تجربی با مدل مرتبه دوم (برای فسفات  $R^2 > 0.98$  و برای

جدول (۳) پارامترهای سینتیکی مرتبه دوم برای آلاینده های آهن و فسفات در غلظت‌های مختلف

ثابت‌های سرعت مرتبه دوم			آلاینده
$R^2$	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	
آهن			
۰/۹۴۷	۰/۶۵۳	۲/۴۱۵	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = ۲۰
۰/۹۴۷	۲/۲۱۵	۱/۷۲۹	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = ۴۵
۰/۹۴۷	۳/۳۶۱	۰/۶۸۵	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = ۶۰
فسفات			
۰/۹۸۵	۰/۷۵۹	۱/۸۶۴	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = ۲۰
۰/۹۸۵	۱/۷۱۵	۱/۲۵۳	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = ۴۵
۰/۹۸۵	۲/۶۲۸	۰/۴۸۳	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = ۶۰

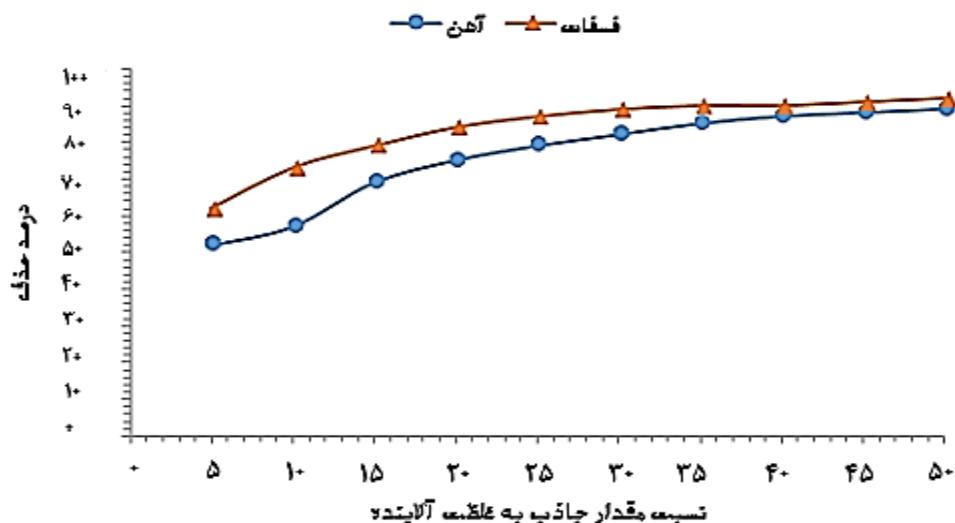
برای آهن و فسفات افزایش و سپس مقدار حذف تغییر اندکی می‌یابد. افزایش درصد حذف با  $D/C$  به دلیل افزایش مقدار جاذب با غلظت آلاینده یکسان است. به هر میزان مقدار جاذب بیشتر شود، سایت‌های فعال بیشتری را می‌تواند در اختیار آلاینده‌ها قرار دهد و این امر منجر به افزایش درصد حذف می‌شود. افزایش جذب با  $D/C$  منطبق با مقالات دیگر است [۴۲, ۴۳].

### ۳-۴ تاثیر نسبت جاذب به غلظت آلاینده

برای درک بهتر اثر همزمان مقدار جاذب و غلظت آلاینده بر درصد حذف، از پارامتر  $D/C$  استفاده شد که  $D$  مقدار کلینوپتیلولیت بر حسب  $\text{mg}$  و  $C$  غلظت آلاینده بر حسب  $\text{mg/L}$  است [۳, ۴۰, ۴۱]. برای ارزیابی این پارامتر، جاذب‌های  $D_8$  برای آهن و  $D_9$  برای فسفات ارزیابی شدند. همان‌طور که در شکل ۴ نمایان است، با افزایش نسبت  $D/C$ ، درصد حذف آلاینده نیز افزایش می‌یابد. درصد حذف تا مقدار  $D/C = 40$



ترمودینامیک جذب سطحی



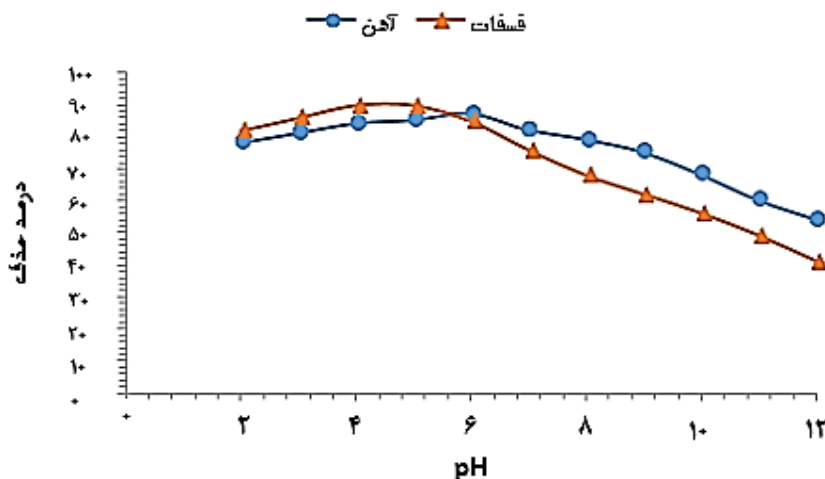
شکل (۴) اثر D/C بر حذف آلاینده‌های (الف) یون آهن و (ب) فسفات برای کلینوپتیلولیت در  $\text{pH} = 6$  و  $t = 5 \text{ hr}$

### ۳-۵ تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف

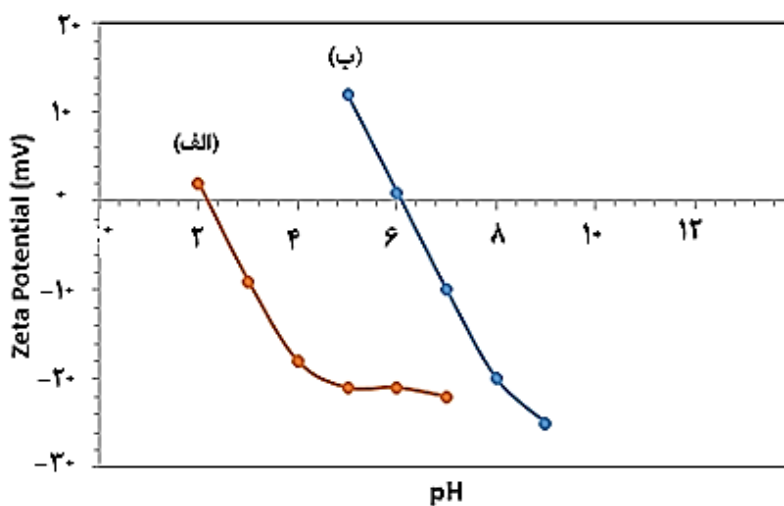
سطحی منفی در محدوده زیادی از pH وجود دارد. کلینوپتیلولیت اصلاح شده با اسید، معرف بار سطحی وابسته به pH است ( $\text{IEP} = 6/3$ ). این به دلیل تغییرات در ساختار و سطح ویژه بیرونی ژئولیت اصلاح شده است. وابستگی بار سطحی به pH برای کلینوپتیلولیت اصلاح شده از دیدگاه الکتروستاتیک می‌تواند برای جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها مطلوب باشد و در نتیجه، ظرفیت کاربرد آن را در تصفیه آب و پساب افزایش دهد.

مقدار pH یکی از مهم‌ترین شاخص‌های تأثیرگذار بر رفتار آلاینده‌ها در آب و فاضلاب است. به این دلیل محیط‌های اسیدی و بازی و خنثی بر رفتار جاذب و آلاینده تأثیر بسیار مهمی دارند. pH با محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید تنظیم شد. همانطور که از شکل ۵ پیداست، حذف آلاینده‌های آهن و فسفات در محیط اسیدی حداکثر است. حداکثر حذف برای آهن در  $\text{pH} = 6/2$  و برای فسفات در  $\text{pH} = 5/4$  مشاهده می‌شود. دلیل این امر می‌تواند به تشکیل ساده‌تر پیوند هیدروژنی بین عوامل سطحی و آلاینده‌های موجود در آب در محیط اسیدی نسبت داده شود. pH اثر قابل توجهی به توانایی الکترون‌دهندگی گروه‌های عامل سطحی و میزان و نوع بار سطحی جاذب و جذب‌شونده دارد. رابطه قدرت یونی محلول با جذب سطحی آلاینده‌ها به دلیل تأثیر قدرت یونی بر رفتار بار جاذب کلینوپتیلولیت و بر توزیع گونه‌های آلاینده‌ها در فاز محلول و نیز اثر رقابتی آنیون‌ها است. این تأثیر با مقالات متعدد همخوانی دارد [۴۴، ۴۵].

منحنی ZP بر حسب pH برای ژئولیت طبیعی و ژئولیت اصلاح شده با اسید HCl در شکل ۶ نشان داده شده است. برای کلینوپتیلولیت، مقدار اندکی IEP (۲/۵) و بار



شکل (۵) اثر pH بر حذف آلاینده‌های یون آهن و فسفات برای کلینوپتیلولیت در  $D/C=40$  و  $t=5$  hr



شکل (۶) پتانسیل زتا بر حسب pH محلول برای (الف) کلینوپتیلولیت و (ب) کلینوپتیلولیت اصلاح شده با اسید HCl

$$\frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{K_l * q_m} = \frac{C_e}{q_e} \quad (6)$$

### ۳-۶ ایزوترم‌های جذب سطحی

مدل ایزوترم مهمترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب در دمای ثابت است [۴۶]. ایزوترم لانگمویر<sup>۷</sup> با فرض وجود جذب تک‌لایه بر سطح جذب است. معادله خطی لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود [۴۷]:

شاخص مدل جذب لانگمویر از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$R_l = \frac{1}{1 + K_l * C_0} \quad (7)$$

<sup>7</sup> Langmuir

<sup>6</sup> Isotherm

ترمودینامیک جذب سطحی

که  $B$  و  $A$  ثابت ایزوترم  $Temkin$ ،  $b$  گرمای جذب سطحی بر حسب ژول بر مول،  $R$  ثابت گازها و  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین است. هرچه ضریب همبستگی  $R^2$  نزدیک‌تر به یک باشد، ایزوترم بهتر می‌تواند نتایج بدست‌آمده از آزمایشگاه را برازش کند. با توجه به جدول ۴ برای یون فسفات، ایزوترم لانگمویر و برای آهن ایزوترم فروندلیچ ضریب همبستگی بالاتری دارند. با توجه به مدل لانگمویر، حداکثر جذب فسفات برابر  $۶۲/۲۵$  میلی‌گرم بر گرم و حداکثر جذب آهن برابر  $۲۸/۷۰$  میلی‌گرم بر گرم است. همچنین، با توجه به جدول ۴ می‌توان مشاهده کرد که فسفات از ایزوترم لانگمویر و آهن از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند. شکل ۷ نتایج ایزوترم‌ها را برای آلاینده‌های آهن و فسفات نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است نتایج شکل با مطالب گفته شده در بالا تطابق دارد.

تعریف پارامترهای معادلات بالا در مرجع [۲۷] یافت می‌شود. ایزوترم جذب چندلایه‌ای توسط مدل فروندلیچ<sup>۸</sup> بیان می‌شود. معادله خطی فروندلیچ به صورت زیر بیان می‌شود [۴۸]:

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (۸)$$

تعریف پارامترهای معادلات بالا در مرجع [۴۹] یافت می‌شود.  $Sips$  ایزوترم که ترکیبی از مدل لانگمویر و فروندلیچ است به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{q_m K_a (C_{eq})^n}{1 + K_a (C_{eq})^n} \quad (۹)$$

که  $q_m$  حداکثر مقدار جذب آلاینده و  $K_a$  ثابت مدل بر حسب  $L/mg$  است. ایزوترم  $Temkin$  به صورت زیر بیان می‌شود:

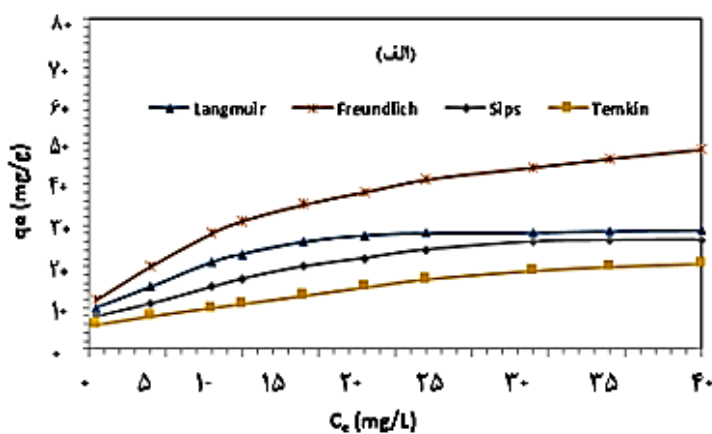
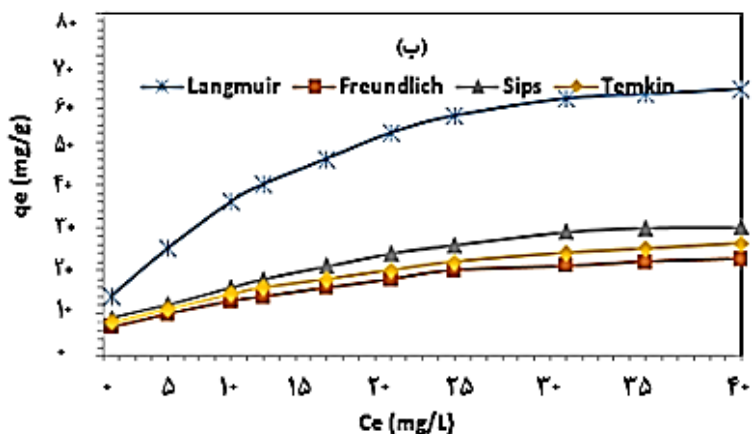
$$q_e = B \ln(AC_e) \quad (۱۰)$$

$$B = (RT/b) \quad (۱۱)$$

جدول (۴) ضرایب معادله لانگمویر، فروندلیچ،  $Sips$  و  $Temkin$  برای حذف یون آهن و فسفات

<u>Temkin</u>			<u>Sips</u>			<u>فروندلیچ</u>				<u>لانگمویر</u>				جاذب	غلظت پایین آهن فسفات
$R^2$	B	A	$R^2$	$K_a$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$K_f$ (L/mg)	$q_e$ (mg/g)	$1/n$ (mg/L)	$R^2$	$K_1$ (L/mg)	$q_0$ (mg/g)	$R_L$		
۰/۸۷۵	۱۲/۳۲	۰/۳۲۵	۰/۹۲۵	۰/۰۰۳۴	۲۶/۴۲	۰/۹۷۵	۱/۵۹	۴۸/۳۵	۰/۱۶۴۳	۰/۵۱۸	۰/۱۱۵	۲۸/۲۰	۰/۱۹۸	D8	آهن
۰/۷۶۸	۲۰/۸۷	۰/۴۰۲	۰/۷۵۸	۰/۰۰۰۶	۳۰/۱۲	۰/۵۷۳	۴/۶۸	۲۲/۶۵	۰/۶۳۵	۰/۹۴۱	۰/۳۱۶	۶۲/۲۵	۰/۲۴	D9	فسفات

<sup>8</sup> Freundlich



شکل (۷) نتایج ایزوترم برای جذب سطحی (الف) یون آهن و (ب) یون فسفات در دمای ۳۲۳ کلوین

۳-۷ ترمودینامیک و سینتیک جذب سطحی

جامد-مایع در حین فرایند جذب بهبود می‌یابد. همچنین مثبت بودن  $\Delta H^0$  نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند است و در نتیجه، افزایش دما منجر به پیشرفت بیشتر می‌شود.

پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب شامل  $\Delta H^0$ ،  $\Delta S^0$  و  $\Delta G^0$  را می‌توان با استفاده از ثابت‌های تعادل با دما طبق رابطه زیر تقریب زد:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{12}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \tag{13}$$

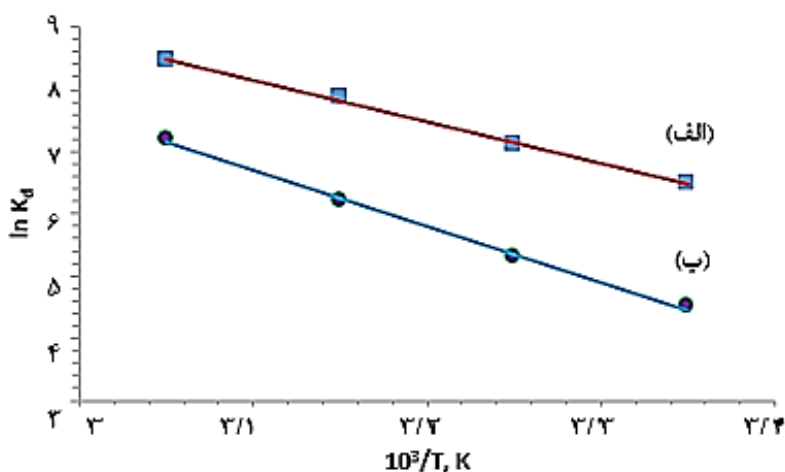
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{14}$$

مقادیر  $\Delta G^0$  را می‌توان در دماهای مختلف طبق معادله (۱۳) بدست آورد.  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  از شیب معادله (۱۴) و عرض از مبدأ آن و به صورت رسم نمودار  $\ln K_d$  بر حسب  $T^{-1}$  بدست می‌آید. مقادیر محاسبه‌شده در جدول ۵ فهرست شده است. نمودار ونت هوف برای جذب آلاینده‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، فرایند جذب سطحی به صورت خودبه‌خودی صورت می‌گیرد که توسط مقادیر منفی  $\Delta G^0$  قابل اثبات است. همچنین مقادیر مثبت  $\Delta S^0$  نشان می‌دهد که درجه آزادی در سطح مشترک

بررسی پارامترهای موثر در حذف آلاینده‌های فسفات و آهن توسط ژئولیت طبیعی اصلاح شده؛ مطالعه سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی

جدول (۵) داده‌های ترمودینامیکی جذب سطحی

$\Delta S^{\circ}$ (J/(K × mol))	$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)	T (K)	نوع آلاینده
۴۸/۷۳	۱۲/۴۶	-۰/۵۱۴	۲۹۸	آهن
		-۰/۶۲۹	۳۰۸	
		-۰/۷۵۲	۳۱۸	
		-۰/۸۴۶	۳۲۸	
۱۶/۴۹	۴/۵۸	-۱/۳۵	۲۹۸	فسفات
		-۲/۹۵	۳۰۸	
		-۳/۴۷	۳۱۸	
		-۳/۹۵	۳۲۸	



شکل (۸) نمودار ونت هوف برای آلاینده‌های آهن و (ب) فسفات بر روی کلینوپتیلولیت

است. در جدول ۶ مقایسه بین عملکرد جاذب بهینه برای حذف یون‌های آهن و فسفات با جاذب‌های دیگر در مراجع مختلف نشان داده شده است. در تمامی موارد غیر از ژئولیت، چالش‌های اصلی شامل هزینه، تکرار پذیری، احیاء و درصد فراوانی جاذب هستند. همانطور که از جدول مشخص است استفاده از ژئولیت طبیعی به دلیل ارزان بودن و قابلیت حذف بالای آلاینده‌ها می‌تواند جاذب موثر و کارآمدی باشد.

سه سیکل احیا برای نتایج تکرار پذیری و استفاده مجدد از جاذب انجام شد. مطالعات احیاء با استفاده از  $HNO_3$  صورت گرفت. بعد از اولین سیکل احیاء، کلینوپتیلولیت ظرفیت جذب مشابهی را نشان داد. بازده حذف جاذب بعد از سومین سیکل برای آهن و فسفات به ۸۵٪ و ۸۷٪ درصد کاهش یافت. نتایج نشان می‌دهد که جاذب دارای قابلیت بازیابی بسیار مناسبی

جدول (۶) مقایسه حذف آلاینده‌ها با استفاد از جاذب‌های مختلف

مرجع	حذف (%)	شرایط عملیاتی	آلاینده	جاذب
[۵۰]	۸۳٪	pH= ۹-۵, t= ۶ hr, C= ۶۰-۴۰ mg/L	آهن	کربن فعال
[۵۱]	۹۱٪	pH= ۸/۵, t= 5 hr, C= ۵۵ mg/L	آهن	اکسید گرافن
[۵۲]	۷۶٪	pH= ۶, t= ۴ hr, C= ۴۵-۳۰ mg/L	آهن	نانوذرات سیلیس
[۵۳]	۸۱٪	pH= ۸-۶, t= ۳ hr, C= ۵۰ mg/L	آهن	کیتوسان
-	۸۷٪	pH= ۶/۲, t= ۵ hr, C= ۴۰ mg/L	آهن	مطالعه حاضر
مرجع	حذف (%)	شرایط عملیاتی	آلاینده	جاذب
[۵۴]	۹۲٪	pH= ۸-۵, t= ۶ hr, C= ۶۰ mg/L	فسفات	نقره/کربن فعال
[۵۵]	۸۷٪	pH= ۸, t= ۵ hr, C= ۵۰ mg/L	فسفات	زغال زیستی (بیوجار)
[۵۶]	۹۳٪	pH= ۹-۶, t= ۳ hr, C= ۴۰ mg/L	فسفات	نانولوله‌های کربنی
[۵۷]	۸۴٪	pH= ۵, t= ۴ hr, C= ۴۰ mg/L	فسفات	اکسید گرافن
[۵۸]	۷۸٪	pH= ۶ / ۵, t= ۵ hr, C= ۴۵ mg/L	فسفات	نانوذرات سریم
-	۹۱٪	pH= ۵/۴, t= ۵ hr, C= ۴۰ mg/L	فسفات	مطالعه حاضر

#### ۴- جمع‌بندی

افزایش زمان تماس منجر به افزایش میزان حذف آلاینده‌ها می‌شود. مقدار بهینه pH برای حذف یون آهن و فسفات به ترتیب در ۶ و ۵ ارائه شد. علت حذف بیشتر در محیط‌های اسیدی، افزایش کارایی تبادل یونی و پیوند بین آلاینده‌ها با سطح جاذب است. نتایج نشان داد که اصلاح کلینوپتیلولیت به دلیل فراوان بودن و راندمان بالای حذف و قابلیت جداسازی ساده از پساب و نیز کاهش قابل توجه هزینه‌های تصفیه می‌تواند به عنوان جاذب مؤثر برای حذف آهن و فسفات استفاده شود.

هدف اصلی این پژوهش، بررسی کارایی حذف یون فسفات و آهن توسط ژئولیت طبیعی اصلاح شده با محلول‌های مختلف است. نتایج نشان داد که اصلاح کلینوپتیلولیت با محلول‌های اسیدی منجر به افزایش کارایی جاذب برای حذف آهن و فسفات می‌شود. این به دلیل افزایش نسبت Si/Al، افزایش سطح ویژه و همچنین باز شدن حفرات است. بیشترین درصد حذف آهن و فسفات در طی ۴ ساعت به ترتیب برابر ۸۷٪ و ۹۱٪ درصد به دست آمد.

- [10] X. Wang and A. V. Nguyen (۲۰۱۶) "Characterisation of electrokinetic properties of clinoptilolite before and after activation by sulphuric acid for treating CSG water", *Microporous and Mesoporous Materials*, 220, 175-182 .
- [11] H. Huo, H. Lin, Y. Dong, H. Cheng, H. Wang, and L. Cao (2012) "Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite", *Journal of hazardous materials*, 229, 292-297 .
- [12] M. Sedighi, S. A. Aljlil, M. D. Alsubei, M. Ghasemi, and M. Mohammadi (2018) "Performance optimisation of microbial fuel cell for wastewater treatment and sustainable clean energy generation using response surface methodology", *Alexandria engineering journal*, 57, 4, 4243-4253 .
- [13] M. Akgül, A. Karabakan, O. Acar, and Y. Yürüm (2006) "Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 94, 1-3, 99-104 .
- [14] S. Syamsiah and I. S. Hadi (2004) "Adsorption cycles and effect of microbial population on phenol removal using natural zeolit", *Separation and purification technology*, 34, 1-3, 125-133 .
- [15] D. Kalló (2001) "Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment", *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45, 1, 519-550 .
- [16] S. Wang and Y. Peng (2010) "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment", *Chemical engineering journal*, 156, 1, 11-24 .
- [17] Y. Zhang, J. Zhao, Z. Jiang, D. Shan, and Y. Lu (2014) "Biosorption of Fe (II) and Mn (II) ions from aqueous solution by rice husk ash", *Biomed research international*, 2014 ,
- [18] A. M. Anielak and M. Arendacz (2007) "Iron and manganese removal effects using zeolites", *Rocznik Ochrona Środowiska*, 9, 9-18 .
- [19] S. L. Ching, M. S. Yusoff, H. A. Aziz, and M. Umar (2011) "Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate", *Desalination*, 279, 1-3, 225-234 .
- [20] S. Indah, D. Helard, and A. Binuwara (2018) "Studies on desorption and regeneration of natural pumice for iron removal from aqueous solution", *Water Science and Technology*, 2017, 2, 509-515.
- [21] J. Zhang, Z. Shen, W. Shan, Z. Chen, Z. Mei, Y. Lei, and W. Wang (2010) "Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum (III) doped mesoporous
- [1] H. Derikvandi and A. Nezamzadeh-Ejehieh (2017) "A comprehensive study on electrochemical and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>-ZnO/c clinoptilolite nanoparticles", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 158-169 .
- [2] M. Mohammadi, M. Sedighi, and M. Ghasemi (2021) "Systematic investigation of simultaneous removal of phosphate/nitrate from water using Ag/rGO nanocomposite: Development, characterization, performance and mechanism", *Research on Chemical Intermediates*, 47, 4, 1377-1395.
- [3] V. Alimohammadi, M. Sedighi, and E. Jabbari (2017) "Experimental study on efficient removal of total iron from wastewater using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes", *Ecological Engineering*, 102, 90-97 .
- [4] M. Mohammadi, M. Sedighi, and V. Alimohammadi (2019) "Modeling and optimization of Nitrate and total Iron removal from wastewater by TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites", *International Journal of Nano Dimension*, 10, 2, 195-208.
- [5] N. Sleiman, V. Deluchat, M. Wazne, M. Mallet, A. Courtin-Nomade, V. Kazpard, and M. Baudu (2017) "Phosphate removal from aqueous solutions using zero valent iron (ZVI): influence of solution composition and ZVI aging", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514, 1-10.
- [6] M. Mohammadi, M. Sedighi, R. Natarajan, S. H. A. Hassan, and M. Ghasemi (2021) "Microbial fuel cell for oilfield produced water treatment and reuse: Modelling and process optimization", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38, 1, 72-80.
- [7] S. Shahveh, M. Sedighi, and M. Mohammadi (2020) "A Novel Application of Combined Biological and Physical Method for Nitrate and Nitrite Removal from Water", *Journal of Environmental Science and Technology*, 22, 3, 183-192.
- [8] M. Attari, S. S. Bukhari, H. Kazemian, and S. Rohani (2017) "A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial wastewater", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1, 391-399.
- [9] M. Bahrami and A. Nezamzadeh-Ejehieh (2014) "Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semiconductors onto an Iranian clinoptilolite nano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds waste water", *Materials science in semiconductor processing*, 27, 833-840.

- template in the synthesis of NiO/ZSM-5 nanocomposites for removal of petroleum asphaltene: financial analysis, isotherms, and kinetics study", *Energy & fuels*, 32, 7, 7412-7422 .
- [33] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Academic press, 2013.
- [34] V. Sydoruk, V. Vasylechko, O. Khyzhun, G. Gryshchouk, S. Khalameida, and L. Vasylechko (2021) "Effect of high-energy milling on the structure, some physicochemical and photocatalytic properties of clinoptilolite", *Applied Catalysis A: General*, 610, 117930 .
- [35] A. Ruíz-Baltazar, R. Esparza, M. Gonzalez, G. Rosas, and R. Pérez (2015) "Preparation and characterization of natural zeolite modified with iron nanoparticles", *Journal of Nanomaterials*, 2015.
- [36] E. L. Uzunova and H. Mikosch (2016) "Adsorption of phosphates and phosphoric acid in zeolite clinoptilolite: electronic structure study", *Microporous and Mesoporous Materials*, 232, 119-125 .
- [37] N. Koshy and D. Singh (2016) "Fly ash zeolites for water treatment applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2, 1460-1472 .
- [38] M. Dilamian and B. Noroozi (2021) "Rice straw agri-waste for water pollutant adsorption: Relevant mesoporous super hydrophobic cellulose aerogel", *Carbohydrate Polymers*, 251, 117016 .
- [39] N. Aarab, A. Hsini, A. Essekri, M. Laabd, R. Lakhmiri, and A. Albourine (2020) "Removal of an emerging pharmaceutical pollutant (metronidazole) using PPY-PANi copolymer: kinetics, equilibrium and DFT identification of adsorption mechanism", *Groundwater for Sustainable Development*, 11, 100416 .
- [40] V. Alimohammadi and M. Sedighi (2018) "Reduction of TDS in water by using magnetic multiwalled carbon nanotubes and optimizing with response surface methodology", *Journal of Environmental Engineering*, 144, 3, 04017114.
- [41] V. Alimohammadi, M. Sedighi, and E. Jabbari (2017) "Optimization of sulfate removal from wastewater using magnetic multi-walled carbon nanotubes by response surface methodology", *Water Science and Technology*, 76, 10, 2593-2602 .
- [42] Q. He, J.-J. Liang, L.-X. Chen, S.-L. Chen, H.-L. Zheng, H.-X. Liu, and H.-J. Zhang (2020) "Removal of the environmental pollutant carbamazepine using molecular imprinted adsorbents: Molecular simulation, adsorption properties, and mechanisms", *Water research*, 168, 115164 .
- silicates material", *Journal of Environmental Sciences*, 22, 4, 507-511 .
- [22] N. Kawasaki, F. Ogata, and H. Tominaga (2010) "Selective adsorption behavior of phosphate onto aluminum hydroxide gel", *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1-3, 574-579 .
- [23] K. Xu, T. Deng, J. Liu, and W. Peng (2010) "Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash", *Fuel*, 89, 12, 3668-3674 .
- [24] T. Liu, K. Wu, and L. Zeng (2012) "Removal of phosphorus by a composite metal oxide adsorbent derived from manganese ore tailings", *Journal of Hazardous Materials*, 217, 29-35 .
- [25] P. Castaldi, M. Silveti, G. Garau, and S. Deiana (2010) "Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud (a bauxite ore processing waste)", *Journal of hazardous materials*, 182, 1, 262-266 .
- [26] M. Mohammadi, M. Sedighi, and M. Hemati (2020) "Removal of petroleum asphaltene by improved activity of NiO nanoparticles supported on green AIPO-5 zeolite: Process optimization and adsorption isotherm", *Petroleum*, 6, 2, 182-188 .
- [27] T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi, and H. Bagheri (2011) "Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes", *Journal of hazardous materials*, 196, 109-114 .
- [28] M. Sedighi and M. Mohammadi (2020) "CO2 hydrogenation to light olefins over Cu-CeO2/SAPO-34 catalysts: Product distribution and optimization", *Journal of CO2 Utilization*, 35, 236-244 .
- [29] M. Sedighi and M. Mohammadi (2018) "Application of green novel NiO/ZSM-5 for removal of lead and mercury ions from aqueous solution: investigation of adsorption parameters", *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3, 4, 301-310 .
- [30] M. Ghasemi, M. Mohammadi, and M. Sedighi (2020) "Sustainable production of light olefins from greenhouse gas CO2 over SAPO-34 supported modified cerium oxide", *Microporous and Mesoporous Materials*, 297, 110029 .
- [31] M. Sedighi, M. Mohammadi, and M. Sedighi (2018) "Green SAPO-5 supported NiO nanoparticles as a novel adsorbent for removal of petroleum asphaltene: Financial assessment", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171, 1433-1442 .
- [32] M. Sedighi, M. Mohammadi, M. Sedighi, and M. Ghasemi (2018) "Biobased cadaverine as a green



- for persulfate activation", *Chemical Engineering Journal*, 387, 124012 .
- [52] T. T. Nguyen, H. T. Ma, P. Avti, M. J. Bashir, C. A. Ng, L. Y. Wong, H. K. Jun, Q. M. Ngo, and N. Q. Tran (2019) "Adsorptive removal of Iron using SiO<sub>2</sub> nanoparticles extracted from rice husk ash", *Journal of analytical methods in chemistry*, 2019.,
- [53] J. Weißpflog, R. Boldt, B. Kohn, U. Scheler ,D. Jehnichen, V. Tyrpekl, and S. Schwarz (2020) "Investigation of mechanisms for simultaneous adsorption of iron and sulfate ions onto chitosan with formation of orthorhombic structures", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 5 . ۱۲۴۵۷۵ , ۹۲.
- [54] T. M. P. Nguyen, H. T. Van, T. V. Nguyen, L. Ha, X. H. Vu, T. Pham, T. N. Nguyen, N. Quang, and X. Nguyen (2020) "Phosphate adsorption by silver nanoparticles-loaded activated carbon derived from tea residue", *Scientific reports*, 10, 1 . ۱۳-۱ ,
- [55] H. Luo, Y. Wang, X. Wen, S. Cheng, J. Li, and Q. Lin (2021) "Key roles of the crystal structures of MgO-biochar nanocomposites for enhancing phosphate adsorption", *Science of The Total Environment*, 766, 142618 .
- [56] S. Jiang, J. Wang, S. Qiao ,and J. Zhou (2021) "Phosphate recovery from aqueous solution through adsorption by magnesium modified multi-walled carbon nanotubes", *Science of The Total Environment*, 796, 148907 .
- [57] H. R. Nodeh, H. Sereshti, E. Z. Afsharian, and N. Nouri (2017) "Enhanced removal of phosphate and nitrate ions from aqueous media using nanosized lanthanum hydrous doped on magnetic graphene nanocomposite", *Journal of environmental management*, 197, 265-274 .
- [58] J. He, Y. Xu, P. Shao, L. Yang, Y. Sun, Y. Yang, F. Cui ,and W. Wang (2020) "Modulation of coordinative unsaturation degree and valence state for cerium-based adsorbent to boost phosphate adsorption", *Chemical Engineering Journal*, 394, 124912 .
- [43] S. Abbasi (2020) "Adsorption of dye organic pollutant using magnetic ZnO embedded on the surface of graphene oxide", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 6, 1924-1934 .
- [44] C. Wu, D. Dong, X. Yu, P. He, and W. Zhang (2020) "Mesoporous carbon/cobalt ferrite nanocomposite: A charge and pH independent magnetic adsorbent for dye pollutant treatment", *Diamond and Related Materials*, 105, 107796 .
- [45] Y. Zhou, Y. Yang, G. Liu, G. He, and W. Liu (2020) "Adsorption mechanism of cadmium on microplastics and their desorption behavior in sediment and gut environments: The roles of water pH, lead ions, natural organic matter and phenanthrene", *Water Research*, 184, 116209 .
- [46] E. Wibowo, M. Rokhmat, and M. Abdullah (2017) "Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics", *Desalination*, 409, 146-156 .
- [47] D. S. MOUSAVI and M. Mohammadi (2014) "A study of asphaltene adsorption manner on reservoir rock surfaces with application of langmuir isotherm modification ,"
- [48] M. Mohammadi, M. A. Shahrabi, and M. Sedighi (2012) "Comparative study of linearized and non-linearized modified Langmuir isotherm models on adsorption of asphaltene onto mineral surfaces", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48, 3, 234-243 .
- [49] R. Ezzati (2020) "Derivation of pseudo-first-order, pseudo-second-order and modified pseudo-first-order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption", *Chemical Engineering Journal*, 392, 123705 .
- [50] S. Das and S. Mishra (2020) "Insight into the isotherm modelling, kinetic and thermodynamic exploration of iron adsorption from aqueous media by activated carbon developed from Limonia acidissima shell", *Materials Chemistry and Physics*, 245, 122751 .
- [۵۱] Y.-G .Kang, H. C. Vu, Y.-Y. Chang, and Y.-S. Chang (2020) "Fe (III) adsorption on graphene oxide: A low-cost and simple modification method

# Investigation of effective parameters in the removal of phosphate and iron contaminants by modified natural zeolite; Kinetic and thermodynamic study of adsorption

Mehdi Sedighi\*

Department of Chemical Engineering, University of Qom, Qom, Iran

---

## ABSTRACT

Clinoptilolite is a natural zeolite that can be used to remove contaminants because of its abundance, cheapness, suitable specific surface area, and surface functional groups. In this research, the removal of iron and phosphate ions from aqueous solutions has been investigated using natural clinoptilolite zeolite. The removal of these pollutants has been studied based on adsorption in conditions such as correction method, pollutants concentration, contact time, and pH. A modification of the adsorbent with acidic solutions results in the removal of 87% of iron at pH = 6.2 and D/C = 40, and 91% of phosphate at pH = 5.4 and D/C = 40. This study also investigated the ratio of adsorbent concentration to pollutant and pH as important factors. In the study of different adsorption isotherms, Langmuir has the maximum adsorption capacity of 62.25 mg/g for phosphate and Freundlich has the maximum capacity of 48.35 mg/g for iron. As a result of the experiments, clinoptilolite was found to be an effective and inexpensive adsorbent to remove iron and phosphate from aqueous solution.

---

## ARTICLE INFO

---

### Article history:

Received: May 2, 2021

Received in revised form: September 8, 2021

Accepted: December 5, 2021

---

### Key words:

Natural zeolite

Clinoptilolite

Adsorption

Isotherm

Iron

Phosphate

---

All right reserved.

---

\* Corresponding author

sedighi@qom.ac.ir