

بررسی ایزوترم‌های تعادلی ژئولیت و پرلیت در جذب نمک سدیم کلراید از محلول آبی

فاطمه شکریان^۱، کریم سلیمانی^{۲*}، قربانعلی نعمت‌زاده^۳، پوریا بی‌پروا^۴

۱. دانشجوی دکتری مهندسی آبخیزداری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری

۲. استاد، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری

۳. استاد، پژوهشکده ژنتیک و زیست‌فناوری طبرستان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری

۴. استادیار، گروه علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری

(تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۵ - تاریخ تصویب: ۹۳/۱۲/۱۶)

چکیده

کمبود منابع آب در جهان و ایران همواره یکی از چالش‌های مهم انسان به حساب می‌آید. از طرفی وجود منابع آبی بزرگ نظیر دریاها و اقیانوس‌ها از جمله دریای مازندران در شمال و خلیج فارس در جنوب ایران ممکن است یکی از راه‌های مناسب در این زمینه باشد. در این تحقیق به بررسی جذب نمک NaCl توسط ژئولیت طبیعی و پرلیت پرداخته شده است. به این منظور، اثر پارامترهای مختلفی نظیر غلظت و اندازه ذرات بررسی شد. برای به‌دست آوردن اندازه‌های مختلف (در پنج اندازه) از الک‌های استاندارد ASTM با قطر منافذ ۲۰ (۸۴۱ میکرومتر)، ۴۰ (۴۰۰ میکرومتر)، ۸۰ (۱۷۷ میکرومتر)، ۱۲۰ (۱۲۵ میکرومتر) و ۲۰۰ (۷۴ میکرومتر)، برای دانه‌بندی استفاده شد. محلول‌های آب نمک با غلظت‌های در گستره ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰، ۳۰۰۰، ۵۰۰۰، ۷۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شدند. به‌منظور تعیین مقدار کلر موجود در نمونه‌ها از نیترات نقره با غلظت ۰/۰۲ مولار و کرومات پتاسیم به‌عنوان معرف برای تیتراسیون کلرسنجی محلول‌ها استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها حاکی از آن است که با کاهش اندازه ذرات، درصد حذف نمک افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش مقدار جاذب بیشترین جذب صورت گرفته است. در ضمن از مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر برای به‌دست آوردن ایزوترم‌های تعادلی استفاده شد که نتایج نشان می‌دهد جذب نمک سدیم کلراید توسط جاذب معدنی ژئولیت از مدل فروندلیچ با ضریب تبیین ۰/۹۷ و نمونه معدنی پرلیت با ایزوترم تعادلی لانگمویر با ضریب تبیین ۰/۹۶ تطابق بهتری را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم‌های تعادلی، جاذب‌های معدنی، ژئولیت، فروندلیچ، لانگمویر.

مقدمه

در وضعیت کمبود منابع آبی، به‌ویژه در مناطق خشک و نیمه‌خشکی مانند ایران، استفاده از آب‌های شور برای آبیاری فضای سبز و کشاورزی و مصارف دیگر، یکی از اهداف اصلی در نظر گرفته می‌شود. رشد روزافزون جمعیت و توسعه سریع صنایع از عواملی است که افزایش مصرف آب در جوامع را سبب شده‌اند. با توجه به محدود بودن منابع آب در دسترس، استفاده از آب‌های شور می‌تواند ضمن حفاظت از منابع آبی، بخشی از کمبود آب را نیز جبران کند. یکی از راه‌های مبارزه با کمبود آب، تأمین بخشی از نیازهای آبی از طریق استفاده از آب‌های شور است [۱۴]. آب‌های شور، همواره و حتی در خشکسالی‌ها، در دریاها در دسترس‌اند و می‌توان برای مصارف مختلف از آنها استفاده کرد. بازیابی آب، از طریق شیرین‌سازی در حدی که معیارهای کیفی آب تأمین شود، صورت می‌گیرد. مصرف آب‌های شور برای کاربری‌های مختلف از قبیل آبیاری اراضی کشاورزی و سیستم‌های خنک‌کننده صنایع، استفاده از آب‌های شور نامیده می‌شود. ایران سرزمین خشکی است که بارندگی آن از یک‌سوم متوسط بارندگی جهان کمتر است. براساس مطالعات سازمان هواشناسی، ایران از کشورهایی است که هم‌اکنون در تنش آبی به سر می‌برند و هرساله بر شدت این تنش افزوده می‌شود [۲۵].

استفاده از آب‌های شور در کشاورزی، به‌خصوص در کشورهای در حال توسعه‌ای که به محدودیت منابع آب پاک دچارند، در حال افزایش است. ضرورت مدیریت یکپارچه وقتی بیشتر جلوه‌گر می‌شود که کیفیت آب مصرفی در هر بخش با یکدیگر متفاوت است. مدیریت یکپارچه منابع آبی، در راستای تضمین استفاده پایدار از منابع آبی است [۹]. مدیریت یکپارچه منابع آب تنها راه حل جامع برای اقداماتی نظیر کاهش مصارف سنتی آب، اعمال محدودیت‌هایی در مورد کمیت و کیفیت آب مصرفی، ایجاد تغییرات در الگوهای جمعیتی و تولیدی برای رسیدن به توسعه پایدار است. در ایران محدودیت آب در دسترس، توزیع غیریکنواخت آن در سطح کشور و الگوی نامناسب شهرنشینی و مراکز سکونتگاهی و نوع و شیوه تولید محصولات زراعی از منظر سازگاری با اقلیم، تأمین آب مورد نیاز را در بسیاری از مناطق کشور مشکل ساخته و

به‌تدریج بر ابعاد آن افزوده است. از طرفی خشکسالی‌های پی‌درپی در سال‌های اخیر، بحران‌های شدیدتری را ایجاد کرده است، به‌طوری که تأمین آب در دسترس و مطمئن برای مصارف مختلف یکی از چالش‌های مهم برای دولت محسوب می‌شود. برداشت بی‌رویه از منابع آب زیرزمینی و اضافه برداشت سالانه ۳ میلیارد متر مکعب از این منابع و کاهش تغذیه، افت آبخوان‌ها و نشست زمین از دیگر مسائل و مشکلات بخش آب است. از طرف دیگر، افزایش پساب‌های صنعتی، شهری و کشاورزی و آلوده شدن منابع آب یکی دیگر از معضلات به‌وجودآمده در این بخش است که برنامه‌ریزی در این بخش را حساس‌تر می‌کند.

برنامه‌ریزی برای استفاده بهینه از منابع آب متعارف و نامتعارف دارای جایگاه ویژه‌ای است. منبع اصلی تأمین آب در ایران بارندگی است که سالانه حدود ۴۱۳ میلیارد متر مکعب است. از این مقدار حدود ۷۲ درصد (۲۹۶ میلیارد متر مکعب) به‌صورت تبخیر و تعرق از سطح زمین، جنگل‌ها، مراتع، دیمزارها و ... از دسترس خارج می‌شود، حدود ۲۲ درصد (۹۲ میلیارد متر مکعب) به‌صورت جریان سطحی درمی‌آید و حدود ۶ درصد آن (۲۵ میلیارد متر مکعب) به منابع آب زیرزمینی نفوذ می‌کند. افزون بر ریزش‌های جوی، سالانه حدود ۱۳ میلیارد متر مکعب آب به‌صورت جریان‌های رودخانه‌های مرزی وارد کشور می‌شود. بنابراین با پیوستن این مقدار به مجموع آب‌های سطحی و زیرزمینی (۱۱۷ میلیارد متر مکعب)، منابع آب تجدیدشونده کشور به ۱۳۰ میلیارد متر مکعب می‌رسد [۵]. تحقیقات کشاورز و صادق‌زاده نشان می‌دهد که هم‌اکنون از کل منابع آب تجدیدشونده کشور، در حدود ۸۸/۵ میلیارد متر مکعب برای مصارف بخش‌های کشاورزی، صنعت و معدن و شرب برداشت می‌شود که حدود ۸۲/۵ میلیارد متر مکعب (۹۳/۵ درصد) به بخش کشاورزی، ۴/۵ میلیارد متر مکعب (۵ درصد) به شرب و بهداشت و باقی‌مانده یعنی حدود ۱/۵ میلیارد متر مکعب به صنایع و معادن و نیازهای متفرقه دیگر اختصاص دارد [۱].

محدودیت منابع آبی در برخی مناطق، لزوم برنامه‌ریزی در جهت استفاده از منابع غیرمتعارف مانند منابع آبی شور و لب شور را ایجاد می‌کند که بایستی از این منابع به‌طور بهینه استفاده کرد. برای حذف نمک از این آب‌ها و شیرین‌سازی برای مصارف شرب از روش‌های نمک‌زدایی استفاده می‌شود. محققان زیادی به بررسی

ژئولیت سبب تبادل منفی در سطح غشا می‌شود و کانال‌های جریان آب بیشتری را شکل می‌دهد [۲۱].

اگرچه نزدیک به چهارپنجم منابع آب‌های جهان را دریاها و اقیانوس‌ها تشکیل می‌دهند، شور یا قلیایی بودن آنها امکان استفاده مستقیم از آنها در بخش کشاورزی را غیرممکن می‌سازد. در عین حال آب‌های برخی از دریاها خاصه دریای مازندران به دلیل شور بودن نسبی می‌تواند به صورت بالقوه، ظرفیت بسیار عظیمی محسوب شود. دریای مازندران را با دارا بودن شوری بسیار کمتر از آب‌های آزاد (حدود ۱۲ گرم نمک در لیتر) و واقع شدن سه استان مهم کشاورزی و پرجمعیت کشور در حاشیه آن می‌توان منبع شایان توجهی برای پاسخ به نیازهای آبی در بخش‌های کشاورزی، شرب و صنعت در نظر گرفت؛ البته اگر بتوان با کاهش شوری یا رفع کامل شوری آب آن در این راستا اقدام کرد. تولید برخی محصولات راهبردی نظیر برنج در استان‌های شمالی به‌ویژه مازندران که در حدود ۴۲ درصد سهم ملی را به خود اختصاص داده است و نیز نیاز زیاد این محصول به آب، مستلزم یافتن راهکارهای مناسب و علمی در استفاده از این منبع عظیم آبی در شمال کشور است. استقرار شهرک‌های صنعتی و صناعی با مصرف آب زیاد نظیر نیروگاه‌ها، بندر و ... در این استان‌ها، بحران آب را در آینده‌ای نه‌چندان دور در پی خواهد داشت. ثقل مراکز جمعیتی پرتراکم در استان‌های شمالی کشور نیز بیانگر عدم کفایت آب‌های شیرین موجود در این منطقه برای رفع نیازهای جمعیتی است. از این رو برای تصمیم‌گیری منطقی و علمی در زمینه این سه قلمرو، می‌توان فناوری استفاده از آب‌های شور دریای مازندران را در نظر داشت. هدف این تحقیق، بررسی ظرفیت ترکیبات معدنی-زیستی در جذب یون‌های نمکی و کاهش کلی بار نمکی آب دریاست.

منطقه تحقیق

دریای مازندران با وسعتی معادل ۳۹۲۰۰۰ کیلومتر مربع در عرض جغرافیایی ۲۹'۳۷° تا ۳۶'۳۷° شمالی و طول جغرافیایی تقریبی ۲۵'۴۹° تا ۴۴'۴۹° شرقی گسترش یافته است. طول آن از شمال به جنوب ۱۲۰۰ کیلومتر و عرض متوسط آن ۳۰۰ کیلومتر است [۲۳]. این پهنه آبی در میان پنج کشور ایران، روسیه، ترکمنستان، آذربایجان و قزاقستان قرار گرفته است. بخش جنوبی این دریا مرزهای

کاهش شوری آب پرداخته‌اند که به برخی از این تحقیقات اشاره می‌شود:

ملکوتیان و همکاران در مدلسازی ایزوترم و سینتیک جذب فسفات از محلول‌های آبی از کلینوپتیولیت اصلاح‌شده استفاده کردند و دریافتند که حداکثر جذب فسفات به ترتیب در pH برابر ۷ و زمان تماس ۹۰ دقیقه به دست آمد و ایزوترم لانگمیر نوع ۲ بیشترین تطابق را با داده‌های این مطالعه نشان داد [۱۰].

مهدوی و همکاران برای حذف نیترات از زهاب کشاورزی از ژئولیت اصلاح‌شده استفاده کردند و بیان داشتند که ژئولیت اصلاح‌شده با حذف ۵۶ درصد نیترات از زهاب کشاورزی عملکرد خوبی در حذف نیترات از خود نشان داد [۱۱].

پورواعظی و همکاران (۱۳۹۱) کاربرد ژئولیت در فیلتر شنی را برای کاهش یون‌های کلسیم، منیزیم و کلر از آب‌های شور بررسی کردند. آزمایش‌ها نشان داد که فیلتر شنی به تنهایی تأثیر چندانی بر یون‌های آب آبیاری (Cl، Ca و Mg) ندارد؛ ولی کاربرد ژئولیت در فیلتر شنی املاح آب را کاهش می‌دهد؛ به طوری که مخلوط شن و ژئولیت در فیلتر، سبب کاهش ۱۹/۱۳ درصدی کلر و ۳۹/۱۲ درصدی کلسیم می‌شود [۲].

لیند به منظور نمک‌زدایی از آب دریا از ژئولیت در غشای نانوکامپوزیت پلی‌آمیدی استفاده کرد. یافته‌ها حاکی از آن بود که به کارگیری ژئولیت در این ساختار موجب افزایش نفوذپذیری می‌شود [۲۰].

ون کیتی، عملکرد ژئولیت در شوری‌زدایی آب دریا را بررسی کرد. یافته‌ها نشان داد که ژئولیت نوع X و Y بیشترین دفع را در ارتباط با یون‌های کلسیم، منیزیم، پتاسیم و سدیم داشتند؛ به طوری که آب به دست آمده قابل شرب نیست و برای کشاورزی می‌توان از آن استفاده کرد [۲۴].

وجیما در تحقیقاتش به بررسی خصوصیات تبادل یونی پنج نوع ژئولیت طبیعی به منظور نمک‌زدایی از آب دریا پرداخت. یافته‌ها حاکی از آن بود که موردنیت در کاهش یون سدیم بهتر بوده است. موردنیت با داشتن ظرفیت تبادل یون کلسیم بیشتر، به دفع سدیم بیشتری منجر شد [۲۶].

لیو و همکاران به بررسی تأثیر ژئولیت 4A در غشای اولترافیلتراسیون پرداختند و بیان داشتند که حضور

مواد و روش‌ها

تحقیق حاضر که تحقیقی تجربی در مقیاس آزمایشگاهی است، در سال ۱۳۹۳ در آزمایشگاه فیتوشیمی پژوهشکده ژنتیک و زیست‌فناوری دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری انجام گرفت.

تهیه جاذب‌ها

نمونه معدنی زئولیت از معادن سمنان و پرلیت از فیروزکوه تهیه شد. مواد قبل از استفاده به‌عنوان جاذب، چندین بار با آب مقطر به‌منظور حذف گردوغبار آبکشی شده و در آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شد. نمونه‌های خشک‌شده توسط دستگاه آسیاب خرد شد. سپس به‌منظور به‌دست آوردن اندازه‌های مختلف (در پنج اندازه) از الک‌های استاندارد ASTM با قطر منافذ ۲۰ (۸۴۱) میکرومتر، ۴۰ (۴۰۰) میکرومتر، ۸۰ (۱۷۷ میکرومتر)، ۱۲۰ (۱۲۵ میکرومتر) و ۲۰۰ (۷۴ میکرومتر)، برای دانه‌بندی استفاده شد. شایان ذکر است که جاذب‌های دانه‌بندی شده تا زمان استفاده در ظروف بدون منفذ نگهداری شدند.

تهیه نمونه‌های محلول نمک کلراید سدیم

در این تحقیق حذف نمک سدیم کلراید (NaCl) به‌عنوان ترکیب اصلی آب دریا با وزن مولکولی معادل ۵۸/۵ g/mol مطالعه شد. برای اجرای این فرایند، محلول‌های آب نمک با غلظت‌های در گستره ۰٫۲۵، ۰٫۵۰، ۱٫۰۰، ۱٫۵۰، ۲٫۰۰، ۳٫۰۰، ۴٫۰۰، ۵٫۰۰، ۷٫۵۰، ۱۰٫۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شدند. محلول مادر (Stock solution) به غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با حل کردن ۱۰ گرم سدیم کلراید در ۱ لیتر آب مقطر تهیه شد و محلول‌های با غلظت مورد نظر از طریق رقیق کردن محلول مادر به‌دست آمدند.

روش آزمایشگاهی ایستا (Batch)

به‌منظور مطالعه اثر پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش از قبیل اندازه ذرات جاذب، مقدار جاذب، زمان تماس و سرعت به‌هم خوردن محلول بر حذف نمک سدیم کلراید، آزمایش‌های ایستا در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. در این روش، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم کلراید با غلظت مشخص (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و pH خنثی با مقادیر مشخصی از جاذب‌های مورد استفاده مخلوط و روی دستگاه تکانه با سرعت ثابت ۲۰۰ دور در دقیقه و در فواصل زمانی ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰ دقیقه به‌هم زده شدند.

سواحل شمالی ایران را تشکیل می‌دهد. سطح دریای خزر ۲۶ متر پایین‌تر از سطح دریاهای آزاد (۲۵ تا ۲۹ متر در طول ۱۵۰ سال گذشته) است [۱۹، ۱۳]. دریاچه مازندران محیط آبی با شوری متوسط و دارای ترکیبات شیمیایی مخصوص به خود و متفاوت با ترکیب آب دیگر دریاها و دریاچه‌هاست. آب این دریا به‌دلیل دارا بودن نمک‌های سولفات به‌ویژه سدیم سولفات و منیزیم سولفات جزو آب‌های تلخ‌مزه به‌شمار می‌رود. همچنین املاح کلرید آن کمتر، و در عوض نمک‌های سولفاتی و کربناتی آن بیشتر از مقادیر اقیانوسی گزارش شده است [۶]. بیشترین مقدار کاتیون‌ها به‌ترتیب مربوط به سدیم، منیزیم، کلسیم و پتاسیم، و بیشترین مقدار آنیون‌ها شامل کلرید و سولفات است. شوری دریای خزر اولین بار در سال ۱۸۹۷ توسط لیبیدنستف بررسی شد [۲۲]. او با اندازه‌گیری نمک‌ها در نمونه خشک‌شده آب دریا ضریب کلر (ضریب محاسبه شوری از مقدار کلر) را معادل ۲/۳۸۶ به‌دست آورد. میزان شوری یا مقدار املاح محلول آب در بخش‌های مختلف دریای مازندران متفاوت است. علل متفاوت بودن میزان شوری یا املاح محلول آب در بخش‌های مختلف دریا عبارت است از ورود به‌مراتب بیشتر آب شیرین از رودها در شمال و در سواحل غربی که موجب رقت آب در بخش شمالی می‌شود؛ و ویژگی‌های جریان آب در سطح دریا و تبخیر زیاد آب در سواحل شرقی و جنوبی که در افزایش مقدار املاح در این قسمت‌ها مؤثر است [۸]. میانگین نمک دریای خزر حدود ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر است، حال آنکه در دریاهای آزاد و اقیانوس‌ها حدود ۳۵-۴۵ میلی‌گرم بر لیتر است [۱۷]؛ بنابراین استفاده از آب دریای خزر برای مصارف کشاورزی به‌عنوان گزینه‌ای شایان تأمل مطرح است.

جدول ۱. مقایسه ترکیبات شیمیایی آب دریای خزر با آب

اقیانوس (ظریف معظم و مرادی، ۱۳۹۰)

نوع نمک	درصد در دریای خزر	درصد در آب اقیانوس
NaCl	۶۲/۲	۷۸/۳
MgSO ₄	۲۳/۶	۶/۴۰
MgCl ₂ , MgBr ₂	۴/۵۴	۹/۴۴
CaCO ₃	۱/۲۴	۰/۲۱
KCl	۱/۲۱	۱/۶۹
CaSO ₄	۶/۹۲	۳/۹۳

k_f : ثابت فروندلیچ که نشان‌دهنده ظرفیت جذب جاذب است $(\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n}$
 C_e : غلظت تعادلی نمک در محلول (mg/l)

n : شدت جذب سطحی

با افزایش k_f ، ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده جذب‌شونده افزایش می‌یابد، همچنین مقدار n بین ۱ تا ۱۰ نشان‌دهنده فرایند جذب مناسب است [۱۲].
 با لگاریتم گرفتن از دو طرف معادله ۳ رابطه خطی زیر به دست می‌آید:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (4)$$

با رسم نمودار $\log q_e$ (بر روی محور Y) نسبت به مقادیر $\log C_e$ (بر روی محور X)، خط راستی حاصل می‌شود که دارای شیب $1/n$ و عرض از مبدا $\log K_f$ است. مدل لانگمیر برای جذب فیزیکی و تک‌لایه‌ای کاربرد دارد [۱۵].

$$C_e / q_e = 1/q_{\max} + (1/K_L q_{\max})(C_e) \quad (5)$$

C_e : غلظت تعادلی (میلی‌گرم بر لیتر)

q_e : مقدار ماده جذب‌شده (میلی‌گرم بر گرم)

q_{\max} : بیشترین مقدار ظرفیت جذب که مطابق با پوشش تک‌لایه کامل سطح جاذب است (میلی‌گرم بر گرم).

K_L : ثابت لانگمیر یا ثابت تعادلی (لیتر بر میلی‌گرم) است که به انرژی جذب سطحی مربوط است.

با رسم نمودار C_e/q_e (بر روی محور Y) نسبت به غلظت در نقطه تعادل یعنی C_e (بر روی محور X)، خط راستی حاصل می‌شود که دارای شیب $1/n$ و عرض از مبدا $1/q_{\max}$ است.

نتایج

-تأثیر اندازه ذرات جاذب

به منظور بررسی اثر اندازه ذرات جاذب بر میزان نمک جذب‌شده، از ذراتی با اندازه‌های مختلف ۴۰، ۸۴، ۱۷۷، ۱۲۵ و ۷۴ میکرومتر استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود افزایش جذب در نتیجه کاهش اندازه ذرات به زیاد بودن مساحت سطح نسبت داده می‌شود.

سپس این نمونه‌ها در دستگاه سانتیفریوژ با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفریوژ شدند و محلول بالایی برای تیتراسیون کلرسنجی به کار گرفته شد.

تیتراسیون کلرسنجی

به منظور تعیین مقدار کلر موجود در نمونه‌ها از نیترات نقره (AgNO_3) ساخت شرکت Merck با غلظت ۰/۰۲ مولار و کرومات پتاسیم (K_2CrO_4) به عنوان معرف به منظور تیتراسیون کلرسنجی محلول‌ها استفاده شد. شایان ذکر است که در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر استفاده شد.
 برای محاسبه مقدار نمک جذب‌شده به وسیله جاذب از فرمول زیر استفاده شد:

$$q_e = (C - C_e) V / m \quad (1)$$

که در آن q_e مقدار نمک جذب‌شده به ازای واحد وزن جاذب (mg/g) ؛ C_0 غلظت اولیه نمک در محلول (mg/l) ؛ C_e غلظت تعادلی نمک در محلول (mg/l) ؛ V حجم محلول (L) و m مقدار جاذب (g) است. همچنین درصد حذف نمک توسط معادله (۲) به دست می‌آید.

$$\% \text{درصد حذف نمک} = (C - C_e) / C_e * 100 \quad (2)$$

بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی

مدل‌های ایزوترم به منظور ارائه دیدگاهی درباره سازوکار جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. دو رابطه‌ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم‌های جامد-مایع دارند معادلات لانگمیر و فروندلیچ هستند که در این تحقیق به کار گرفته شدند. معادله فروندلیچ مدلی تجربی است که براساس جذب سطحی فیزیکی بین عنصر جذب‌شونده و ماده جاذب بیان شده است. در این مدل فرض بر این است که جذب به صورت چندلایه‌ای صورت می‌پذیرد و با اضافه شدن مقدار ماده محلول جذب‌شده، انرژی جذب سطحی به صورت نمایی کاهش می‌یابد. به عبارتی این مدل برای جذب سطحی روی سطوح ناهمگن توأم با برهمکنش بین مولکول‌های جذب سطحی شده به کار می‌رود و توسط معادله زیر بیان می‌شود [۱۶، ۱۸].

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

q_e : غلظت تعادلی نمک روی جاذب (mg/g)

- تأثیر مقدار جاذب

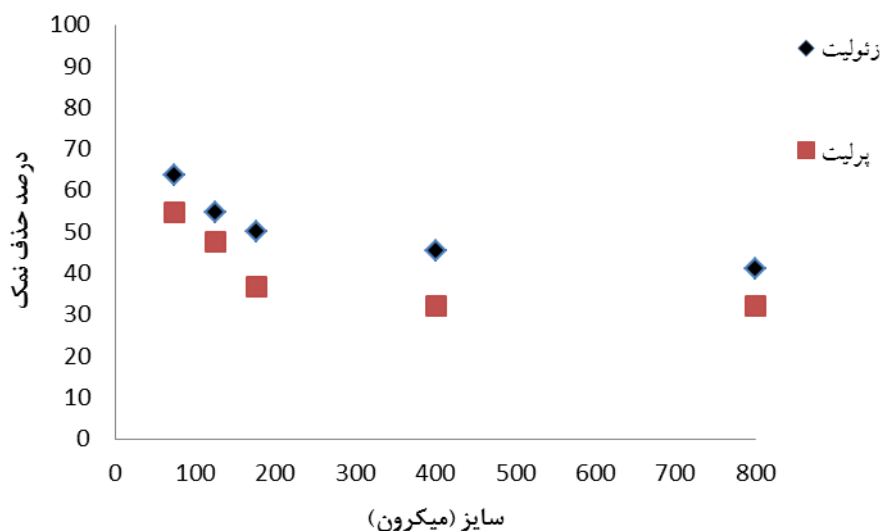
شکل ۲، درصد حذف نمک را برای جاذب‌ها نشان می‌دهد و نتایج حاکی از آن است که در مقدار ۱ گرم جاذب، بیشترین جذب صورت می‌گیرد و به تعادل می‌رسد.

- ایزوترم‌های جذب نمک به وسیله زئولیت و پرلیت

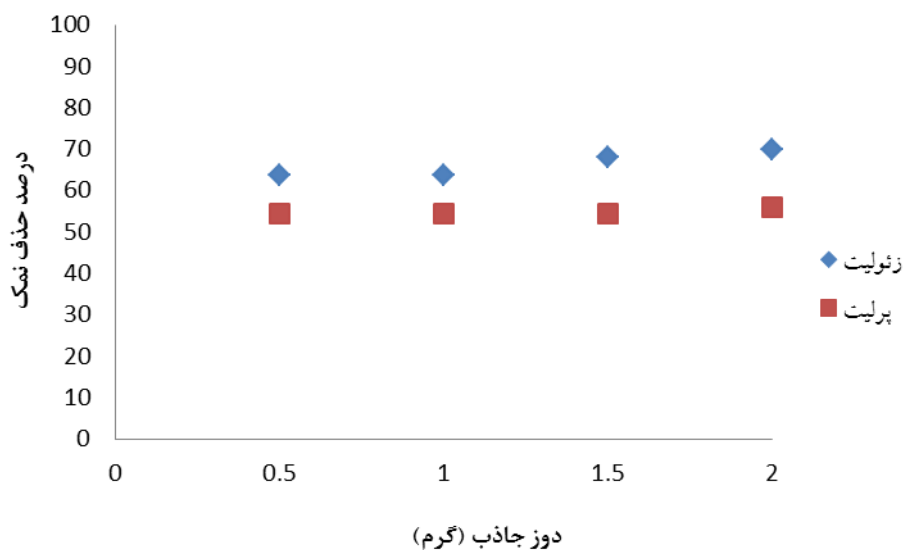
به منظور پی بردن به سازوکارهای جذب سطحی نمک توسط زئولیت و پرلیت، داده‌های جذب به وسیله دو مدل رایج لانگمویر و فروندلیچ آنالیز شدند. این دو معادله به طور

گسترده برای توصیف جذب سطحی در محیط‌های آبی کاربرد دارند. از ایزوترم جذب می‌توان برای توصیف چگونگی واکنش ماده جذب‌شونده با جاذب و همچنین بهینه‌سازی مقدار جاذب استفاده کرد.

برای به دست آوردن منحنی‌های ایزوترم جذب (شکل‌های ۳ تا ۶) محلول‌هایی با غلظت‌های متغیر ساخته شد و در حضور جاذب عمل جذب صورت گرفت و نتایج با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شد (جدول‌های ۲ تا ۵).



شکل ۱. تأثیر اندازه ذرات جاذب مختلف بر مقدار حذف نمک



شکل ۲. تأثیر مقدار جاذب بر مقدار حذف نمک

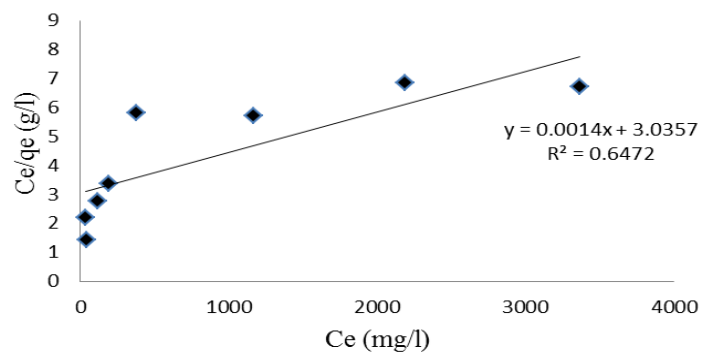
جدول ۲. داده‌های جذب تعادلی نمک سدیم کلراید توسط زئولیت

غلظت (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e/q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
۲۵	۲۰/۵۲	۲/۰۴۸	۱۰/۰۲	۳/۰۲	۰/۷۲
۵۰	۲۶/۳	۳/۷۷	۶/۹۸	۳/۲۷	۱/۳۳
۱۰۰	۳۳/۷	۸/۳۳	۴/۰۵	۳/۵۲	۲/۱۲
۲۰۰	۳۷/۶	۱۷/۲۴	۲/۱۸	۳/۶۳	۲/۸۵
۳۰۰	۳۹/۷	۲۷/۶۳	۱/۴۴	۳/۶۸	۳/۳۲
۵۰۰	۱۱۹/۶۵	۴۳/۵۳	۲/۷۵	۴/۷۸	۳/۷۷
۷۵۰	۱۹۲/۷	۵۷/۳۳	۳/۳۶	۵/۲۶	۴/۰۵
۱۰۰۰	۳۷۶	۶۴/۷	۵/۸۱	۵/۹۳	۴/۱۷
۳۰۰۰	۱۱۶۹	۲۰۴/۸	۵/۷	۷/۰۶	۵/۳۲
۵۰۰۰	۲۱۸۷	۳۱۹/۵	۶/۸۴	۷/۶۹	۵/۷۷
۷۰۰۰	۳۳۶۲	۵۰۰/۵	۶/۷۲	۸/۱۲	۶/۲۱
۱۰۰۰۰	۴۴۲۱	۷۵۷/۱	۵/۸۴	۸/۳۹	۶/۶۳

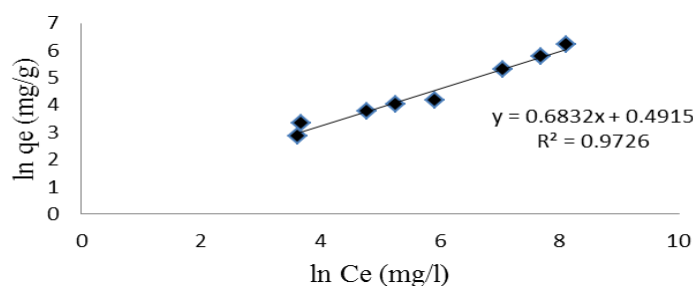
ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ K_f , n_f از شیب و عرض از مبدأ معادله فروندلیچ محاسبه می‌شوند.

جدول ۳. پارامترهای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی نمک سدیم کلراید بر روی زئولیت

K_L	q_{max}	R^2
۳/۲۹	۱۰۰۰	۰/۶۴
پارامترهای فروندلیچ		
K_f	$1/n_f$	R^2
۱/۶۳	۱/۴۶	۰/۹۷



شکل ۳. ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای جذب زئولیت



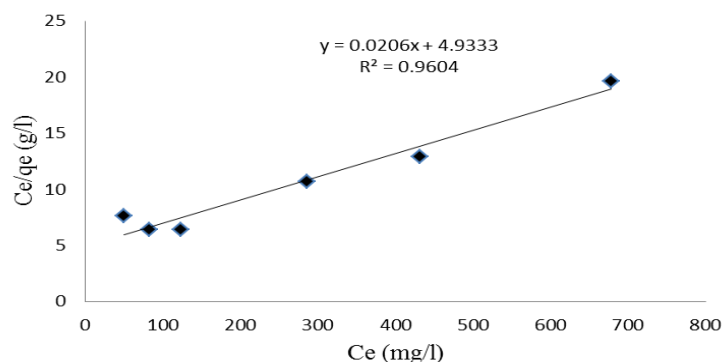
شکل ۴. ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ برای جذب زئولیت

جدول ۴. داده‌های جذب تعادلی نمک سدیم کلراید توسط پرلیت

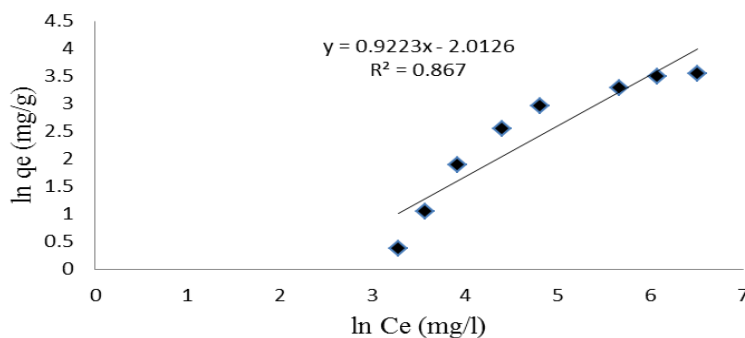
غلظت (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
۲۵	۲۶/۵۲	۱/۴۵	۱۸/۳۱	۳/۲۸	۰/۳۷
۵۰	۳۵/۴	۲/۸۶	۱۲/۳۸	۳/۵۷	۱/۰۵
۱۰۰	۵۰/۵	۶/۶۵	۷/۵۹	۳/۹۲	۱/۸۹
۲۰۰	۸۲/۰۲	۱۲۸	۶/۴۱	۴/۴۱	۲/۵۵
۳۰۰	۱۲۳/۴۵	۱۹/۲۵	۶/۴۱	۴/۸۲	۲/۹۶
۵۰۰	۲۸۶/۴	۲۶/۸۶	۱۰/۶۷	۵/۶۶	۳/۲۹
۷۵۰	۴۳۲	۳۳/۴	۱۲/۹۳	۶/۰۶	۳/۵۱
۱۰۰۰	۶۷۸	۳۴/۵	۱۹/۶۵	۶/۵۲	۳/۵۴
۳۰۰۰	۱۵۶۳	۱۶۵/۴	۹/۴۵	۷/۳۵	۵/۱۱
۵۰۰۰	۲۷۲۶	۲۶۵/۶	۱۰/۲۶	۷/۹۱	۵/۵۸
۷۰۰۰	۵۱۲۳	۳۲۴/۴	۱۵/۷۹	۸/۵۴	۵/۷۸
۱۰۰۰۰	۶۴۷۴/۴	۵۵۱/۷۶	۱۱/۷۳	۸/۶۸	۶/۳۱

جدول ۵. پارامترهای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی نمک سدیم کلراید بر روی پرلیت

K _L	q _{max}	R ²
۱/۰۳	۲۰۰	۰/۹۶
پارامترهای فروندلیچ		
K _f	1/n _f	R ²
۰/۱۳	۱/۰۸	۰/۸۶



شکل ۵. ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای جذب پرلیت



شکل ۶. ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ برای جذب پرلیت

بحث

نتایج به دست آمده از تأثیر اندازه ذرات جاذب برای نمونه‌های معدنی زئولیت و پرلیت حاکی از آن است که ذرات ریزتر، سریع‌تر از ذرات درشت‌تر عمل جذب را انجام می‌دهند، اما به تدریج به علت عوامل مختلفی همچون طول مسیر نفوذ، یا مقاومت در انتقال جرم و مسدود شدن برخی از مسیرهای نفوذ، احتمالاً از اکثر سطوح درونی ذرات برای جذب سطحی استفاده نمی‌شود که در نتیجه ممکن است از کارایی جذب سطحی کاسته شود [۳]؛ بنابراین از جاذب‌های با اندازه ذرات ۷۴ میکرومتر به دلیل درصد بیشتر حذف نمک استفاده شد.

همچنین در مورد مقدار جاذب برای حذف نمک می‌توان گفت یکی از دلایل افزایش جذب با افزایش مقدار جاذب، افزایش سطح جاذب و در دسترس بودن مکان‌های جذبی بیشتر است.

نتایج بررسی پارامترهای ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب‌های زئولیت و پرلیت مؤید آن است که جذب نمک سدیم کلراید توسط جاذب معدنی پرلیت از مدل لانگمویر با ضریب تبیین ۰/۹۶ و زئولیت با ضریب تبیین ۰/۹۷ از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند. مدل لانگمویر بیان می‌دارد که سطح ماده از مکان‌هایی با قدرت جذبی مشخص تشکیل شده است که گونه‌های عنصری موجود در محلول از طریق پیوندهای کووالانسی یا واندروالس به آن متصل می‌شوند. در مدل لانگمویر حداکثر جذب هنگامی رخ می‌دهد که سطح جاذب از یک لایه عنصر محلول پوشیده شود. حداکثر مقدار جذب (q_{max}) زئولیت پنج برابر پرلیت است. همچنین در مورد جاذب زئولیت مقادیر $n > 1$ نمایانگر تمایل به فرایند جذب سطحی تک‌لایه‌ای است که به علت هموزن بودن ذرات و ابعاد کوچک آنها تمایل به سمت جذب تک‌لایه مشاهده می‌شود.

سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت‌های مالی و علمی دبیرخانه طرح کلان ملی فناوری استفاده از آب شور در کشاورزی، شرب و صنعت در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری انجام یافت؛ نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از شورای عالی تحقیقات و فناوری وزارت علوم و وزارت جهاد کشاورزی سپاسگزاری کنند.

منابع

- [۱]. ایمان‌شعار، فرهاد؛ جوکار، معصومه، ۱۳۸۷، نگرشی بر چشم‌انداز مطلوب صنعت آب و فاضلاب در افق ۲۰ ساله آینده با تأکید بر چالش‌ها و مشکلات پیش رو، دومین همایش ملی آب و فاضلاب با رویکرد بهره‌برداری، مهر ماه، تهران، ایران.
- [۲]. پورواعظی روکرد، رضا؛ قربانی، بهزاد؛ نوری امامزاده‌ای، محمدرضا؛ شاه‌محمدی، شایان، ۱۳۹۱، بررسی کاربرد زئولیت در فیلتر شنی در کاهش یون‌های کلسیم، منیزیم و کلر از آب‌های شور، ششمین همایش ملی مهندسی محیط زیست، آبان ماه، تهران، ایران.
- [۳]. سعادتجو، نقی؛ رسولی‌فرد، محمدحسین؛ حیدری، اعظم، ۱۳۸۷، حذف رنگزای بازیگ قرمز ۴۶ از آب آلوده با استفاده از جاذب ارزان قیمت تکه‌های سخت‌شده سیمان سفید پرتلند، نشریه علمی پژوهش علوم و فناوری رنگ، شماره ۲: ۲۲۶-۲۲۱.
- [۴]. ظریف معظم، ملیحه؛ مرادی، حمیدرضا، ۱۳۹۰، بررسی امکان استفاده از آب دریای خزر برای آبیاری دو گونه شبدر و یونجه، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی آبیاری و آب، شماره ۶: ۵۷-۴۷.
- [۵]. عابدی کوپایی، جهانگیر، ۱۳۸۲، وضعیت منابع آب در ایران، استان اصفهان و مقایسه آن با شاخص‌های جهانی بحران آب، مجموعه خلاصه مقالات سومین کنفرانس منطقه‌ای و اولین کنفرانس ملی تغییر اقلیم، دانشگاه اصفهان، ص ۱۰۷.
- [۶]. کردوانی، پرویز، ۱۳۷۱، اکوسیستم‌های آبی ایران، دریای خزر نشر قومس: ۳۵۲.
- [۷]. کشاورز، عباس؛ صادق‌زاده، کوروش، ۱۳۷۹، برآورد و تقاضای آب برای آینده، بحران‌های خشکسالی، وضعیت موجود، چشم‌اندازهای آینده و راهکارهایی جهت بهینه‌سازی مصرف آب، مؤسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، کرج، ۲۹ ص.
- [۸]. لاهیجانی، حمید، ۱۳۸۰، معرفی پدیده‌های فیزیکی آب دریای خزر مجموعه دروس ارائه شده در کارگاه آموزشی خزر، جلد اول، مرکز ملی اقیانوس‌شناسی: ۵۳.

- [18]. Ho, Y.S., Porter, J.F., and McKay, G., 2002, Water air soil pollut, Vol 141, p. 1.
- [19]. Leroy, S.A.G., Marret, F., Giralt, S., and Bulatov, S.A., 2006, Natural and anthropogenic rapid changes in the Kara-Bogaz Gol over the last two centuries by palynological analyses, Quaternary International, Vol 150, pp. 52-70.
- [20]. Lind, M.L., 2011, 715b Zeolite-Polyamide Nanocomposite Membranes for Sea-Water desalination, Annual Meeting, Arizona State University.
- [21]. Liu, F., Ma, B.R., Zhou, D., Xiang, Y., Xue, L., 2014, Breaking through tradeoff of Polysulfone ultrafiltration membranes by zeolite 4A, Microporous and Mesoporous Materials, Vol 186, pp.113-120
- [22]. Terziev, F.S., Maksimova, M.P., Jablinsko, E.A., 1996, *Gidrometeorologii i Hidrokhimia Morey, VIKaspiskoy More, Sant-Peterburg* *Gidrometeoizdat*, pp. 12- 17. (Russian).
- [23]. Tudryn, A., Chalie, F., Lavrushin, Y.A., Antipov, M.P., Spiridonova, E.A., Lavrushin, V., Tucholka, P., Leroy, S.A.G., 2013, Late Quaternary Caspian Sea environment: Late Khazarian and Early Khvalynian transgressions from the lower reaches of the Volga River 11, Quaternary International, Vol 292, pp.193-204
- [24]. Von-kiti, E., 2012, Synthesis of zeolites and their application to the desalination of seawater, M.Sc. Thesis, college of science department of physics, 102 pp.
- [25]. Wagenet, R.J., Campbell, W.F. Bamatraf, A.M. Turner, D.L. 1980, Salinity, irrigation frequency, and fertilization effects of barley growth, *Agron. J*, Vol 72, pp.969-974.
- [26]. Wajima, T., 2013, Ion Exchange Properties of Japanese Natural Zeolites in Seawater, *Analytical Sciences*, Vol 29, pp.139-141
- [27]. Williams, C.J., Aderhold, D., Edyvean, R.G.J., 1998, Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions, *Wat. Res*, Vol 1, pp. 216- 22
- [۹]. محلوجی، مهرداد، اکبری، م، ۱۳۸۰، اثر شوری بر عملکرد ارقام مختلف گندم در آبیاری بارانی، *مجله نهال و بذر*، شماره ۲: ۱۸۲-۱۷۲.
- [۱۰]. ملکوتیان، محمد؛ یوسفی، نادر؛ جعفرزاده حقیقی فرد، نعمت‌اله، ۱۳۹۰، مدلسازی ایزوترم و سینتیک جذب فسفات از محلول‌های آبی با استفاده کلینوپتیلولایت اصلاح‌شده، *فصلنامه آب و فاضلاب* شماره ۴: ۲۹-۲۱.
- [۱۱]. مهدوی، علی، لیاقت، عبدالمجید، شیخ محمدی، یحیی، ۱۳۹۰، حذف نیترات از زه‌آب کشاورزی با استفاده از زئولیت اصلاح‌شده، *مجله پژوهش آب ایران* شماره ۸: ۱۲۴-۱۱۷.
- [12]. Akyil, S.G., Aslan, A.i., and Eral, M., 2003, Sorption characteristics of uranium onto composite ion exchangers, *J. Radioanal Nucl Chem*, Vol 256, pp. 45-51
- [13]. Arpe, K., Leroy, S.A.G., Lahijani, H. and Khan., V, 2012, Impact of the European Russia drought in 2010 on the Caspian Sea level, *Hydrology and Earth System Science*, Vol 16, pp.19-27
- [14]. Baghalian, K., Haghiry, A., Naghavi, M.R., and Mohammadi, A., 2008, Effect of saline irrigation water on agronomical and phytochemical characters of chamomile (*Matricaria recutita* L.), *Scientia Hort*, Vol 116, pp.437-41
- [15]. Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, O., Ozdemir, Y., and Ozmetin, C., 2006, Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, Vol 124, pp. 89-101
- [16]. Freundlich, H.M.F. 1906, *Phys. chem*, Vol 57, p. 385
- [17]. Ghadiri, H., Dordipour, I., Bybordi, M., and Malakouti, M.J., 2006, Potential use of Caspian Sea water for supplementary irrigation in Northern Iran, *Agricultural Water Management*, Vol 79, pp. 209-224