

سنتر گرانول‌های نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با لیگاند آمونیوم بروماید جهت بررسی کارایی حذف نیترات از آب در رآکتور پیوسته بستر ثابت

چکیده

نیترات به دلیل حالیت بالا در آب، غنی سازی منابع آب و شرکت در فرآیند یوتروفیکاسیون، سبب آسیب‌های زیادی به محیط زیست شده است. در این پژوهش گرانول‌های نانوزئولیت کلینوپتیلولیت (Clinoptilolite) اصلاح شده توسط سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMABr) به نام HD-Clinoptilolite سنتز شد. ابتدا زئولیت کلینوپتیلولیت منطقه سبزوار با آسیاب Ball mill به نانوزئولیت تبدیل و سپس گرانول آن تهیه شد. در این پژوهش یک رآکتور با جریان پیوسته بالا رو با قطر ۳ cm و ارتفاع ۵۴ cm، جهت مطالعه pH، شدت جریان، غلظت اولیه، و ارتفاع ستون برای حذف نیترات از آب آلوده ساخته شده است. برای تعیین مشخصات جاذب از آنالیزهای XRD، SEM، TEM، FTIR، و DLS و برای سنجش نیترات از دستگاه UV-Vis Array spectrophotometer استفاده شده است. همچنین از مدل‌های توماس (Thomas)، بوهارت آدامز (Bohart-Adams)، و یون نلسون (Yoon-Nelson) برای پیش بینی رفتار ستون بهره گرفته شده است. طبق نتایج با افزایش غلظت نیترات، ظرفیت جذب به دلیل افزایش حضور یون نیترات از ۳/۱۶ به ۲۱/۹۵ افزایش یافت. همچنین با افزایش pH و ارتفاع ستون ظرفیت جذب افزایش یافت در حالی که با افزایش شدت جریان، ظرفیت جذب به دلیل کاهش زمان تماس کاهش پیدا کرد. بالاترین ظرفیت جذب در غلظت ۲۰۰، pH برابر با ۸ و ارتفاع ستون ۵۴ cm رخ داده است. در ارتفاع ۵۴ cm ظرفیت جذب برابر ۹۱/۲۶ mg/g است. نتایج حاکی از آن است که گرانول‌های نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با لیگاند آمونیوم بروماید قابلیت حذف نیترات از آب آشامیدنی را به میزان بالایی دارد.

کلیدواژه‌ها: نانو زئولیت اصلاح شده، رآکتور پیوسته، نیترات، مدل توماس، مدل بوهارت آدامز، مدل یون نلسون

استاد

حضور آلاینده ها در محیط زیست مشکلات متعددی را برای اکوسیستم به وجود آورده و سلامت انسان را به مخاطره انداخته است (Esmaili Sari et al. 2007). گسترش سریع شهرها یکی از مهم ترین عوامل مرتبط با آلودگی آب می باشد که نتایج سنجش آلاینده ها این مسئله را در اکوسیستم های آبی ثابت می کند (Zolfaghari et al., 2006; Zolfaghari et al., 2016; Zolfaghari, 2018a,b). نیترات جزء شایع ترین آلاینده های شیمیایی در آب های زیرزمینی جهان محسوب می شود. نیتروژن عنصری ضروری برای سنتز پروتئین در گیاهان بوده و در چرخه هوازی به شکل یون پایدار قرار می گیرد. نیترات در نتیجه اکسیداسیون طبیعی نیتروژن ایجاد می شود و به مقدار زیاد در محیط زیست یافت می شود (Malakootian et al., 2011; Misiti et al., 2011). نیترات به طور طبیعی توسط فعالیت های باکتری در خاک، تولید می شود اما رشد صنعت و افزایش جمعیت، سبب افزایش میزان تولید و کاربرد نیترات به خصوص در بخش کشاورزی شده است (Bhatnagar et al., 2011; Sarioglu, 2005). عواملی مانند کودهای نیتراته، مهم ترین منبع آلودگی نیترات در آب های سطحی و زیرزمینی می باشد (Atabati et al. 2022). دفع فاضلاب های شهری و صنعتی تصفیه نشده به آب های سطحی و زیرزمینی و تخلیه پساب تصفیه خانه های فاضلاب و استفاده بیش از حد از کودهای نیتروژن دار در کشاورزی، سبب افزایش غلظت نیترات در محیط های آبی شده است. همچنین نیترات به دلیل حالیت بالا در آب، غنی سازی منابع آب و شرکت در فرآیند یوتروفیکاسیون¹ (پرغذایی)، سبب آسیب های زیادی به محیط زیست و موجودات زنده شده است. آلوده شدن آب توسط نیترات می تواند یکی از پراهمیت ترین مسائل برای جوامع انسانی و محیط زیست به شمار آید (Karpuzcu et al., 2012; Arulkumar et al., 2012; Malakootian et al., 2011). نیترات از جمله عناصری می باشد که در غلظت های بالاتر از استاندارد سبب سرطان گوارش بر اثر تشکیل نیتروزوآمین ها می گردند. همچنین نیتروزوآمین ها باعث تومورهای معده، مغز، سیستم عصبی، پوست، و استخوان می شوند (Jahed Khaniki, 2008). علاوه بر آن بیماری گواتر، تولد نوزاد نارس، فشارخون بالا و بیماری متهموگلوبینما، که بر اثر احیاء نیترات معدنی به نیتريت می باشد، در سیستم گوارشی اتفاق می افتد (Chatterjee et al., 2009; Chon et al., 2010). حد مجاز نیترات و نیتريت در آب آشامیدنی براساس استاندارد سازمان جهانی بهداشت (WHO)، به ترتیب برابر با ۱۰ و ۱ میلی گرم در لیتر می باشد. مؤسسه استاندارد تحقیقات صنعتی ایران، حداکثر مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۴۵ میلی گرم در لیتر، تعیین کرده است (Rahmani et al., 2011; Rodríguez-Maroto et al., 2009). مقادیر بالای نیترات سمیت زیادی داشته و به دلیل غیر قابل تجزیه پذیر بودن، حذف آن از محیط های آلوده به خصوص منابع آبی کار بسیار دشواری می باشد. بنابراین پیدا کردن راه حل مؤثر جهت حذف این آلاینده از محیط زیست، امری ضروری می باشد (بانسی، ۱۳۸۱).

امروزه روش های مختلفی برای تصفیه آب وجود دارد که می تواند در این زمینه به کار گرفته شود (Zolfaghari et al., 2019; Zolfaghari and Kargar, 2011). از جمله روش هایی که تاکنون برای حذف نیترات از منابع آبی مورد استفاده قرار گرفته است، می توان به احیای شیمیایی، جذب سطحی، تبادل یونی، ته نشینی، جداسازی مبتنی بر غشاء، دیتریفیکاسیون، ترسیب شیمیایی، و اسمز معکوس اشاره کرد (رضایی کلاتتری و همکاران، ۱۳۹۱). برخی از روش های به کار برده شده برای حذف نیترات دارای معایبی همچون نیاز به انرژی، راندمان پایین، مواد اولیه شیمیایی با هزینه بالا، تولید لجن، مشکلات مربوط به دفع لجن تولید شده می باشند در صورتی که جذب سطحی یک فناوری مؤثر با راندمان بالا، هزینه پایین، آسان بودن انجام فرآیند و انعطاف پذیر بودن، عدم حساسیت به آلاینده های سمی، عدم تولید آلاینده ثانویه یا محصول جانبی در جهت حذف فلزات سنگین می باشد که از طریق چسبندگی فلزات از یک محیط روی یک سطح جامد ایجاد شده و سبب تجمع فلزات در فصل مشترک بین دو فاز می شود که شامل جذب و جذب شونده می باشد (بنفشه افشان و همکاران، ۱۳۹۵). از جمله جاذب هایی که برای حذف نیترات در فرآیند جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته است، می توان به آلومینای فعال، سیلیکاژل، مولکولاریسوها یا الک های مولکولی، زئولیت ها، گاما و آلفا آلومینا، زغال سنگ، و آهن با ظرفیت صفر اشاره کرد (اکبری بینا باج و همکاران، ۱۳۹۴). یکی از مهم ترین جاذب های مورد استفاده در فرآیند جذب سطحی، کربن فعال است، که از سوختن برخی مواد از قبیل زغال سنگ، چوب، استخوان، و غیره به دست می آید. این جاذب غیر قطبی بوده و تمایل کمی به جذب آب داشته و در مقابل از

¹ Eutrophication

قدرت بالایی برای جذب هیدروکربن‌ها برخوردار بوده است. اما به سبب هزینه نسبتاً بالای کربن فعال، عدم حذف برخی از آلاینده‌ها مانند نیترات، منیزیم، کلسیم، فلئور، کلریدها، پرکلرات‌ها، هیدروژن سولفید، آفت کش‌ها، حشره کش‌ها، میکروکرب‌ها و مواد آلاینده پرتویی و همچنین گرفتگی سریع منافذ استفاده از این جاذب با محدودیت‌هایی همراه است. در مقابل جاذب زئولیت طبیعی دارای منافذ ریز بوده و متشکل از آلومینوسیلیکات می‌باشد. همچنین قابلیت تعویض یونی بسیار زیاد، راندمان بالا، حذف سریع و کامل آلاینده‌ها، دسترسی آسان، و هزینه پایین، از دیگر ویژگی‌هایی است که این جاذب را تبدیل به یکی از بهترین جاذب‌ها برای حذف نیترات از منابع آبی کرده است (ترابی و مخاطب، ۱۳۷۸؛ فاطمی و همکاران، ۱۳۸۹). سیستم پیوسته (ستونی) و سیستم ناپیوسته (پیمانه‌ای) از جمله ستون‌هایی هستند که برای حذف نیترات مورد استفاده قرار می‌گیرند. در سیستم ناپیوسته، جاذب به صورت پودر بوده که با محلول مخلوط شده و پس از انجام عمل جذب، جاذب فیلتر می‌شود. این سیستم بسیار ساده بوده و در مقیاس بزرگ و تجاری قابل اجرا نمی‌باشد. بلکه از این روش بیشتر برای ایده گرفتن از اطلاعات جذب جهت طراحی‌های دیگر استفاده می‌شود. در مطالعه حاضر از سیستم پیوسته استفاده شده که سیال همراه با جاذب (به صورت گرانول) درون یک ستون تماس داشته و ویژگی‌های آن نظیر راندمان بالا در جداسازی، آسانی جایگزینی و احیاء جاذب‌ها و استفاده از آن‌ها در اشکال صنعتی و مقرون به صرفه بودن، نقش مهمی در تصفیه منابع آبی آلوده دارد. برای این منظور نانو زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت^۲ با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید اصلاح و سپس تبدیل به گرانول‌های کروی گردید و شرایط مختلف حذف نیترات یعنی pH، میزان جاذب، غلظت اولیه، و ارتفاع ستون بررسی شد.

مواد و روش‌ها

سنتز نانو زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده گرانولی

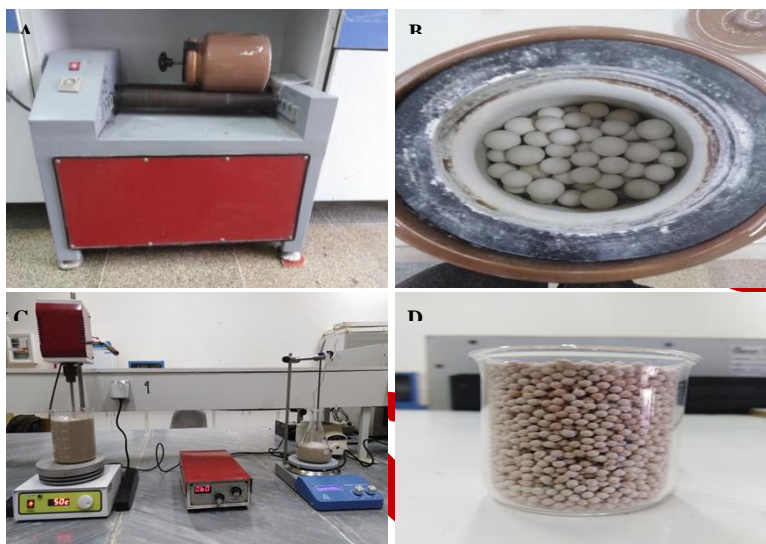
زئولیت کلینوپتیلولیت از منطقه چاه تلخ واقع در جنوب شهرستان سبزوار تهیه شد. برای تبدیل زئولیت به نانو زئولیت از روش بالا به پایین یعنی کاهش فیزیکی اندازه ذرات از طریق آسیاب بال میل استفاده شده و سپس توسط سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMABr) (مرک آلمان) اصلاح گردید و به نام HD-Clinoptilolite نام گذاری شد. نحوه اصلاح نانو زئولیت به این شرح است که ۱۰۰ گرم نانو زئولیت با ۱۰ گرم سورفکتانت در ارلن ۱۰۰۰ میلی لیتری حاوی آب مقطر با هم مخلوط شدند و در روش هیدروترمال در دمای ۳۰ درجه و با سرعت ۱۵۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت اصلاح صورت گرفت. سپس نانو زئولیت اصلاح شده جداسازی و توسط آون خشک گردید (کاشکی و همکاران، ۱۳۹۶). در ادامه مواد نانو زئولیت اصلاح شده با استفاده از روش حرارتی تبدیل به گرانول شدند (شکل ۱). برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار استفاده شد. برای اندازه گیری وزن مواد استفاده شده از ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ مدل GF۱۰۰۰ استفاده گردید. جهت سنجش pH از دستگاه pH متر شرکت Ionometer MS، ساخت کشور چک، استفاده شد. نیترات پتاسیم برای تهیه محلول‌های آزمایش، از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه گردید. غلظت باقی مانده نیترات در طول موج ۲۲۰ نانومتر با دستگاه اسپکتوفتومتر-UV Vis طیف ماوراء بنفش قرائت و تمامی محلول‌ها با استفاده از آب مقطر آماده شدند. برای تعیین ترکیب شیمیایی زئولیت از روش فلورسانس پرتو ایکس (X-Ray Fluorescence (XRF))، جهت بررسی ساختار کریستالی از تکنیک پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction (XRD))، برای تعیین سایز نانو ذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission electron (TEM))، و جهت تشخیص عامل دار شدن زئولیت با سورفکتانت از روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسوخ (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)) استفاده شد. همچنین از روش پراکندگی نور دینامیکی (Dynamic Light Scattering (DLS)) برای بررسی توزیع اندازه ذرات استفاده شده است.

آزمایشات جذب نیترات

به دلیل این که آنیون‌های نیترات به تنهایی مورد آزمایش قرار می‌گیرد، بنابراین برای تهیه آب حاوی نیترات بایستی محلول استوک تهیه گردد. به همین جهت ۵۰۰ mg/L محلول استوک نیترات پتاسیم با حل کردن مقدار ۰/۳۶ گرم از KNO₃ در آب

² Clinoptilolite

مقطر تهیه شد. همچنین محلول های مورد استفاده، جهت بررسی تأثیر غلظت اولیه نیترات در غلظت های ۵، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ mg/L، از طریق رقیق سازی محلول مادر تهیه شدند. به منظور تنظیم pH نیز از افزودن محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید (HCl) و محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) به حجم مورد استفاده با استفاده از دستگاه pH متر استفاده شد. جهت سنجش تأثیر pH در فرآیند جذب نیترات، نمونه هایی با pH برابر ۲، ۶ و ۸ و با ثابت در نظر گرفتن غلظت، ارتفاع ستون، و شدت جریان تهیه شدند.

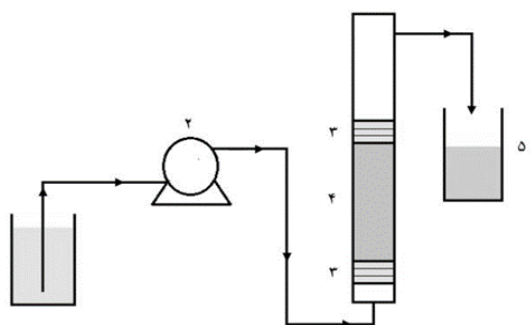


شکل ۱- A: آسیاب بال میل ساچمه ای با قابلیت تولید ذرات در سایز نانو، **B:** سایزهای مختلف ساچمه در آسیاب بال میل جهت تولید ذرات در سایز نانو، **C:** فرآیند اصلاح نانو زئولیت توسط سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید، و **D:** گرانول نانو زئولیت HD-Clinoptilolite

برای مطالعه اثر ارتفاع ستون بر میزان حذف نیترات، ستون های با ارتفاع ۱۸، ۳۶، و ۵۴ آماده شد. ضمن این که غلظت، شدت جریان، و pH ثابت در نظر گرفته شد. همچنین جهت بررسی تأثیر شدت جریان در فرآیند حذف از دبی ۱/۵ و ۲/۵ لیتر در دقیقه استفاده شد و پارامترهای غلظت، ارتفاع ستون، و pH ثابت در نظر گرفته شد. در هر مرحله از آزمایش یکی از پارامترها متغیر و بقیه ثابت نگه داشته شد.

نصب و راه اندازی ستون

نمونه ها با استفاده از پمپ پریستالتیک مدل AQ508A از ستون شیشه ای به قطر ۳ سانتی متر، ارتفاع ۵۴ سانتی متر، و حجم ۱۰۰ ml با جریان رو به بالا از ستون با بستر ثابت حاوی جاذب گرانول نانو زئولیت اصلاح شده گرفته شد. جهت جلوگیری از خروج گرانول های نانو زئولیت اصلاح شده از ستون، در قسمت بالا و پایین بستر از پشم شیشه استفاده شد و نمونه ها در فواصل زمانی ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، و ۷۵ دقیقه از پساب خروجی ستون گرفته شدند (شکل ۲).



شکل ۲- نمودار شماتیک ستون با بستر ثابت: ۱- محلول آلوده به نیترات ۲- پمپ پریستالتیک ۳- پشم شیشه ۴- جاذب گرانول شده نانو زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت، و ۵- پساب خروجی.

در ستون با بستر ثابت، عملکرد ستون حاوی جاذب توسط منحنی شکست (منحنی S شکل)، مشخص می‌شود. زمانی که غلظت پساب خروجی از ستون به ۱۰ درصد از غلظت اولیه خود برسد، نقطه شکست روی منحنی S شکل ایجاد می‌شود. همچنین زمانی که غلظت پساب خروجی از ستون به ۹۰ درصد از غلظت اولیه خود برسد، نقطه تخلیه بستر ایجاد می‌شود. منحنی شکست (C_t/C_0) تابعی از زمان یا حجم پساب برای ارتفاع بستر است. جهت محاسبه حجم پساب (v_{eff}) بر حسب میلی لیتر از رابطه (۱)، فضای زیر منحنی شکست جریان، بیانگر یون های فلزی جذب شده توسط ستون جاذب (q_{total}) بر حسب میلی گرم از رابطه (۲)، حداکثر جذب یون نیترات توسط جاذب (q_{eq}) بر حسب میلی گرم بر گرم از رابطه (۳)، مقدار کل یون های وارد شده به ستون (m_{total}) بر حسب میلی گرم توسط رابطه (۴)، درصد حذف کامل یون نیترات (R) توسط رابطه (۵)، و زمان تماس با بستر خالی EBCT بر حسب دقیقه از رابطه (۶) به دست می‌آید. روابط مذکور در جدول ۱ درج شده اند.

جدول ۱- روابط مورد استفاده در ستون جذب پیوسته

رابطه	شماره
$v_{eff} = Q t_{total}$	(۱)
$\int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q_A}{1000}$	(۲)
$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m}$	(۳)
$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000}$	(۴)
$Total\ removal\ \% = \frac{q_{total}}{m_{total}}$	(۵)
$EBCT\ (min) = \frac{bed\ volume\ (mL)}{flow\ rate\ (mL/min)}$	(۶)

که در این رابطه‌ها Q سرعت جریان (mL/min)، t_{total} کل زمان جریان سپری شده برای رسیدن به اشباع ۹۰ درصدی جاذب (min)، A فضای زیر منحنی شکست، میزان غلظت جذب شده (mg/L)، t زمان کل جریان (min)، و m وزن خشک کل جاذب (g) در ستون می‌باشد. برای تجزیه و تحلیل داده‌های خروجی از ستون جذب با بستر ثابت و همچنین جهت پیش بینی رفتار ستون حاوی جاذب نانو زئولیت گرانول شده از مدل های بوهارت-آدامز (Bohart-Adam model)، توماس (Thomas model)، و یون نلسون (Yoon-Nelson model) به منظور کاربردهای صنعتی و در مقیاس آزمایشگاهی، استفاده شده است (جدول ۲).

جدول ۲- مدل‌ها و پارامترهای سینتیک جذب (بوهارت-آدامز، توماس، و یون نلسون)

مدل‌های سینتیک جذب				
مدل یون-نلسون: $\ln\left(\frac{C_t}{C_0-C_t}\right) = K_{YN}t - K_{YN}t_{50}$		مدل توماس: $K_{Th}C_0t - \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \frac{K_{Th}q_{max}M}{F}$		مدل بوهارت-آدامز: $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB}C_0t - \left(\frac{K_{AB}N_0Z}{U}\right)$
تعریف	نام پارامتر	تعریف	نام پارامتر	تعریف
ثابت نرخ یون-نلسون	K_{YN}	ضریب سینتیک یا ثابت نرخ جذب توماس (mL/mg.min)	K_{Th}	ثابت میزان جذب مدل بوهارت آدامز (L/mg.min)
زمان مورد نیاز برای دستیابی به جذب ۵۰ درصد (min)	t_{50}	ظرفیت جذب (mg/g)	q_{max}	زمان انجام فرآیند (min)
زمان شکست (min)	t	مقدار جاذب در ستون	m	ظرفیت جذب (mg/L)
		دبی حجمی (mL/min)	F	ارتفاع بستر ستون (cm)
		کل زمان جریان (min)	t	سرعت سطحی (cm/min) (تقسیم دبی جریان بر سطح مقطع بستر)

نتایج و بحث

ویژگی‌های نانوزئولیت سنتز شده

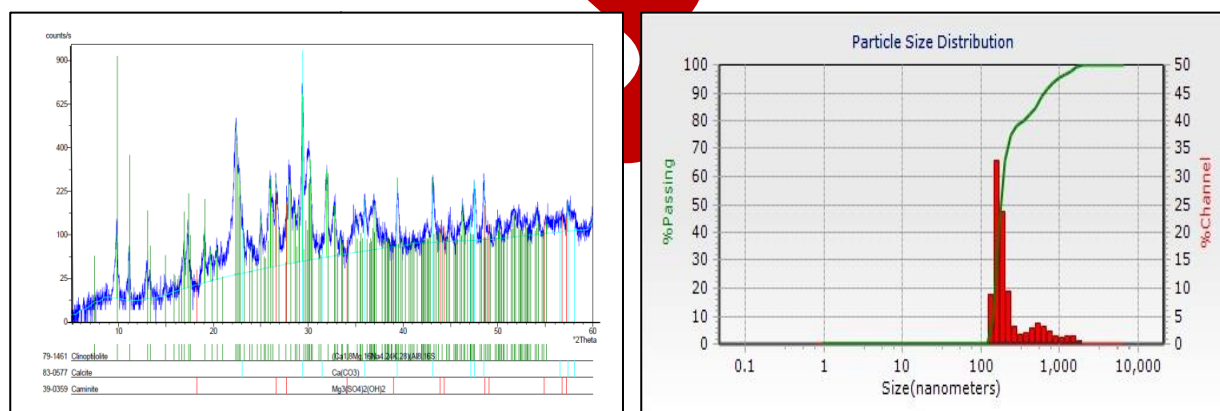
طبق بررسی طیف فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، زئولیت کلینوپتیلولیت از ترکیبات شیمیایی SiO_2 , TiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , Na_2O , CaO , MnO , Al_2O_3 گروه‌های عاملی به سطح این جاذب جذب شود و آلاینده‌ها توسط این گروه‌ها جدا شود. نتایج نشان دهنده این است که نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر ۶/۵۵ و درصد ترکیبات فرار نمونه ۱۵/۶۲ درصد می‌باشد. بیشترین ترکیب موجود در ساختار زئولیت کلینوپتیلولیت، کوارتز با فرمول شیمیایی SiO_2 می‌باشد که تقریباً ۶۳ درصد ساختار جاذب را تشکیل داده است. جدول ۳ درصد‌های ترکیب شیمیایی (XRF) زئولیت منطقه سبزوار را نشان می‌دهد.

جدول ۳- درصد‌های ترکیب شیمیایی (XRF) زئولیت منطقه سبزوار

ترکیب درصد	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O	TiO_2	MnO	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3	SO_3	LOI^*
	۶۲/۶۸	۹/۵۷	۲/۴۳	۰/۷۷	۱/۷۶	۰/۱۷	۰/۰۹	۵/۵۱	۰/۰۳	۱/۰۴	۰/۰۰	۱۶/۵۲

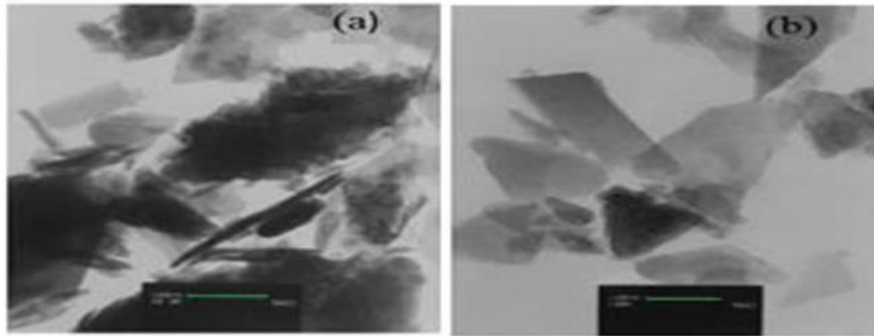
* افت حرارتی برابر است با مقدار مواد فراری که در طی یک ساعت در حرارت ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد از یک ماده متصاعد می‌گردد.

بر اساس آنالیز XRD ساختار زئولیت مورد بررسی قرار گرفت که پیک‌های حاصل از این آنالیز در شکل ۳ نشان داده شده است. طبق نتایج جنس غالب زئولیت، از کلینوپتیلولیت با ۷۶٪ و بقیه آن از کلسیت ساخته شده است. قوی‌ترین ناحیه در محدوده ۲۹/۵ و مقدار ۲θ می‌باشد. روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) روشی فیزیکی است که اغلب برای اندازه‌گیری و توزیع اندازه ذرات استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود اکثر ذرات در محدوده ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر هستند.



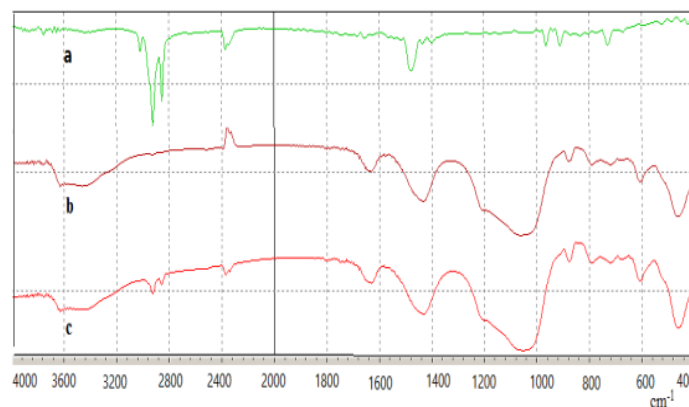
شکل ۳- نتایج الگوی طیف پراش پرتو ایکس (XRD) زئولیت منطقه سبزوار (سمت چپ) و توزیع اندازه ذرات با روش DLS (سمت راست)

جهت بررسی مورفولوژی ذرات و اندازه نمونه‌های پودری و نانو ساختار، از میکروسکوپ الکترونی TEM با دقت چند دهیم نانومتر، استفاده شد. طبق نتایج بدست آمده از آنالیز TEM شکل و ابعاد ذرات زئولیت در شکل ۴ ارائه شده است. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده این است که ذرات نانو زئولیت در محدوده ۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۴- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی (TEM) نانو زئولیت HD-Clinoptilolite: (a) با ابعاد ۲۰۰ نانومتر و (b) با ابعاد ۱۰۰ نانومتر

جهت بررسی ساختار و نوع گروه های عاملی، که بیشتر از آلومینوسیلیکات تشکیل شده است، از طیف FTIR در دامنه طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ توسط دستگاه طیفسنجی تبدیل فوریه فرسوخ استفاده شد. زئولیت دارای دو پیک اصلی می باشد. الف) پیک Si-O-Si و Si-O-Al در محدوده $1200-400 \text{ cm}^{-1}$ که در محدوده 1070 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si با ارتعاشات کششی Si-O-Al همپوشانی دارد و ب) پیک H_2O موجود در زئولیت در محدوده $3700-1500 \text{ cm}^{-1}$ که در محدوده 3320 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاشات کششی پیوند هیدروژن آب موجود در زئولیت می باشد. نتایج حاصل از آنالیز FTIR که در شکل ۵ نشان داده شده است. بیانگر عامل دار شدن نانو زئولیت در محدوده $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاشات مربوط به زنجیره هیدروکربن می باشد.

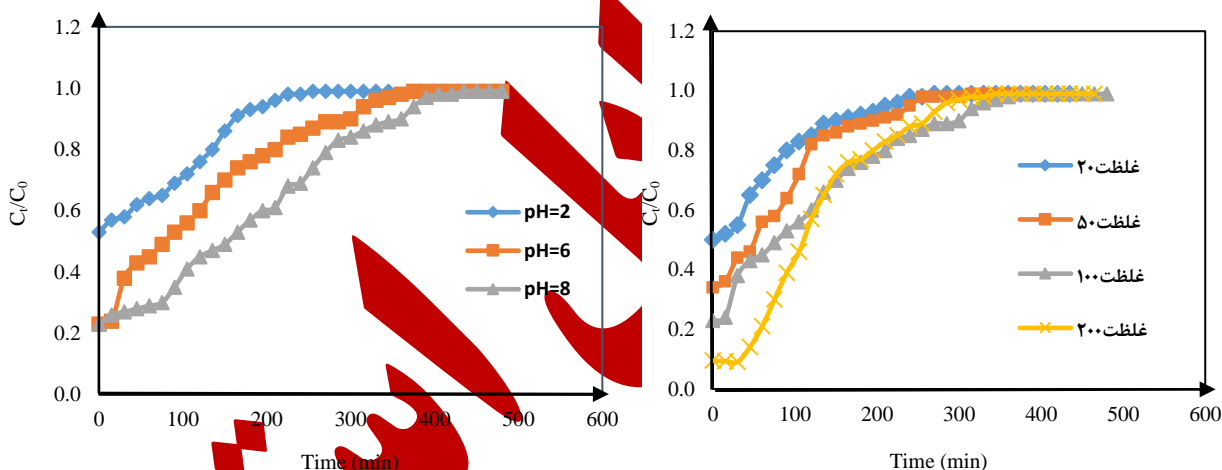


شکل ۵- نتایج آنالیز طیف (FTIR): (a) سولفوریک اسید، (b) نانوکلینوپتیلولیت، و (c) نانوکلینوپتیلولیت اصلاح شده توسط سولفوریک اسید

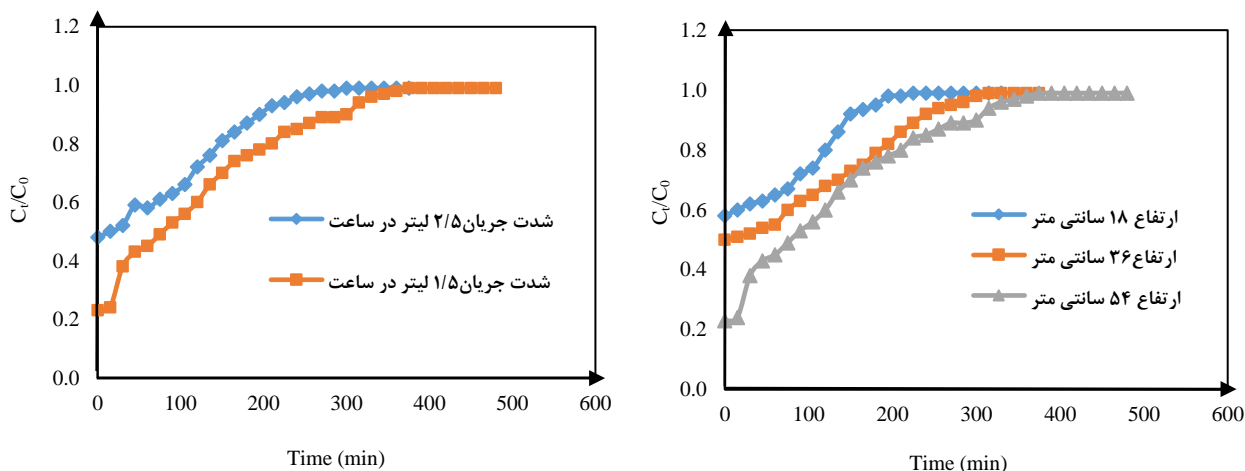
تأثیر شرایط مختلف بر جذب نیترات

در این مطالعه اثر غلظت اولیه نیترات بر فرآیند جذب در غلظت های ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ mg/L در شرایط آزمایشگاهی با سرعت جریان ۱/۵ L/min، ارتفاع ستون ۵۴ cm و pH برابر با ۶ مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت اولیه یکی از عوامل مؤثر در جذب نیترات می باشد. طبق شکل ۶ با افزایش غلظت اولیه نیترات، ظرفیت جذب افزایش می یابد. افزایش ظرفیت جذب به دلیل افزایش غلظت و میزان مکان های فعال موجود بر سطح جاذب می باشد. در واقع افزایش ظرفیت جذب، بستگی به رابطه بین غلظت نیترات و مکان های فعال موجود بر روی سطح نانو زئولیت دارد. Schick و همکاران در مطالعات خود به نتایج مشابهی دست پیدا کردند (Bergero et al., 1994). همچنین اثر pH بر فرآیند جذب در pH های ۲، ۶ و ۸ تحت شرایط آزمایشگاهی با سرعت جریان ۱/۵ L/min، ارتفاع ستون ۵۴ cm، و غلظت ۱۰۰ mg/L مورد آزمایش قرار گرفت (شکل ۶). باید توجه داشت که pH برابر ۲ که اسیدی هست در صنعت قابل استفاده نیست زیرا سبب خوردگی فلزات و از بین رفتن تجهیزات می شود. نتایج نشان داد که یکی از پارامترهای مهم و مؤثر در طراحی یک ستون جذب (نانوزئولیت)، pH می باشد که بر خصوصیات سطحی و بار سطحی جاذب و ساختار نیترات در فرآیند جذب تأثیر می گذارد. با افزایش میزان pH از

اسیدی به قلیایی ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. اما طبق مطالعات با گذشت زمان در pH های بالاتر از ۸، به دلیل افزایش OH⁻ و رقابت بین یون‌های آنیونی نیترات با OH⁻ اضافی برای جذب روی مکان‌های فعال موجود بر روی جاذب و اشغال برخی جایگاه‌های نانو زئولیت توسط OH⁻، میزان جذب نیترات کاهش می‌یابد (نیسی و همکاران، ۱۳۹۵). این یافته‌ها با مطالعه عربی و عسگری در سال ۱۳۹۲ همخوانی دارد. اثر ارتفاع ستون بر فرآیند جذب در ارتفاع‌های ۱۸، ۳۶، ۵۴ cm تحت شرایط آزمایشگاهی با سرعت جریان ۱/۵ L/min، pH برابر با ۶ و غلظت ۱۰۰ mg/L مورد آزمایش قرار گرفت. بر اساس شکل ۷ و جدول ۳ نتایج نشان می‌دهد که با افزایش ارتفاع ستون حاوی جاذب نانوزئولیت، ظرفیت جذب از ۵۴/۰۴ به ۶۳/۳۸ mg/g افزایش می‌یابد. با افزایش ارتفاع زمان تماس بین نیترات و زئولیت و تعداد مکان‌های فعال موجود افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد با افزایش ارتفاع از ۱۸ به ۵۴ cm، به ترتیب زمان تخلیه ستون از ۱۴۵ به ۳۰۰ min و حجم پساب خروجی از ستون از ۳۶۲۵ به ۷۵۰۰ mL افزایش می‌یابد. اثر شدت جریان بر فرآیند جذب با سرعت جریان ۱/۵ و ۲/۵ L/min، تحت شرایط آزمایشگاهی با ارتفاع ۵۸ cm، pH برابر با ۶ و غلظت ۱۰۰ mg/L مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد سرعت جریان یکی از پارامترهای مهم در فرآیند حذف نیترات از محلول‌های آب می‌باشد. طبق شکل ۷ و جدول ۲ با افزایش شدت جریان به دلیل کاهش زمان تماس بین یون‌های نیترات و جاذب و عدم تماس کافی محلول حاوی نیترات با نانوزئولیت موجود در ستون بستر ثابت و عدم جذب نیترات در مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب، ظرفیت جذب از ۶۳/۳۸ به ۴۴/۶۲ mg/g کاهش می‌یابد.



شکل ۶- تأثیر غلظت اولیه (سمت راست) و pH (سمت چپ) بر راندمان حذف نیترات توسط نانو زئولیت گرانولی HD-Clinoptilolite



شکل ۷- تأثیر ارتفاع ستون (سمت راست) و شدت جریان (سمت چپ) بر راندمان حذف نیترات با نانو زئولیت گرانولی HD-Clinoptilolite

پژوهشی توسط Tyagi و همکاران در سال ۲۰۱۸، پیرامون استراتژی های حذف نیترات از آب با استفاده از فناوری نانو، انجام شد. در این پژوهش از نانو موادی نظیر نانوذرات، نانولوله ها، نانوخوشه ها، و نانوکامپوزیت ها استفاده شده است. مشخص شد که پارامترهایی همچون pH، مقدار نانومواد، دما، زمان تماس، و غلظت اولیه روی کارایی این نانوذرات تأثیر می گذارند. برای مطالعه حاضر حجم پساب (V_{eff}) بر حسب میلی لیتر، یون های فلزی جذب شده توسط ستون جاذب (q_{total}) بر حسب میلی گرم، حداکثر جذب یون نیترات توسط جاذب (q_{eq}) بر حسب میلی گرم بر گرم، مقدار کل یون های وارد شده به ستون (m_{total}) بر حسب میلی گرم، درصد حذف کامل یون نیترات R، و زمان تماس با بستر خالی EBCT بر حسب دقیقه در جدول ۴ نشان داده شده است. در پژوهش نیتون و همکاران در سال ۱۴۰۲ نانوکامپوزیت ساخته شده با نانوذرات Fe_3O_4 و زئولیت در حذف نیترات از پساب واقعی استفاده و پژوهش با جریان مستمر انجام شد. بررسی ظرفیت جذب جاذب های مورد استفاده نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده توانایی زیادی در جذب نیترات از پساب دارد و سبب افزایش قابلیت جذب زئولیت در حذف نیترات می شود. بیشترین میزان جذب نیترات در جاذب نانوکامپوزیت (۲۷ درصد) و کمترین میزان در تیمار زئولیت (۱۴ درصد) پس از ۸ ساعت به دست آمد.

جدول ۴- پارامترهای موثر در جذب نیترات توسط نانو زئولیت اصلاح شده در ستون بستر ثابت

H (cm)	C_0 (mg/L)	Q (L/h)	pH	T_{total} (min)	V_{eff} (mL)	m_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{eq} (mg/g)	R (%)	EBCT (min)
۱۸	۱۰۰	۱/۵	۶	۱۴۵	۳۶۲۵	۳۶۲/۵	۵۲۵/۶۲۵	۵۴/۴	۱۳۵	۳/۸۱۴
۳۶	۱۰۰	۱/۵	۶	۲۳۰	۵۷۵۰	۵۷۵	۱۳۲۲/۵	۵۸/۶۳۴	۲۲۰	۳/۸۱۴
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۶	۳۰۰	۷۵۰۰	۷۵۰	۲۲۵۰	۶۳/۳۸	۲۹۰	۳/۸۱۴
۵۴	۲۰	۱/۵	۶	۱۵۰	۳۷۵۰	۷۵	۱۱۲/۵	۳/۱۶	۱۴۰	۳/۸۱۴
۵۴	۵۰	۱/۵	۶	۱۹۵	۴۸۷۵	۲۴۲/۷۵	۴۷۵/۳۱۲۵	۱۳/۳۸	۱۸۵	۳/۸۱۴
۵۴	۲۰۰	۱/۵	۶	۲۶۰	۶۵۰۰	۱۳۰۰	۳۳۸۰	۹۵/۲۱	۲۵۰	۳/۸۱۴
۵۴	۱۰۰	۲/۵	۶	۱۹۵	۸۱۲۴/۸۲	۸۱۲/۴۸۷	۱۵۸۴/۳۴۹۶	۴۴/۶۲	۱۸۵	۲/۵
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۲	۱۶۵	۴۱۲۵	۲۱۲/۵	۶۸۰/۶۲۵	۱۹/۱۵	۱۵۵	۳/۸۱۴
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۸	۳۶۰	۹۰۰۰	۹۰۰	۳۳۴۰	۹۱/۲۶	۳۵۰	۳/۸۱۴

سینتیک جذب نانو زئولیت گرانولی HD-Clinoptilolite

در این مطالعه پارامترهای ثابت بوهارت-آدامز (K_{AB} (L/mg.min))، حداکثر ظرفیت جذب (N_0 (mg/L)) و سرعت سطحی (U (cm/min)) از طریق نمودار خطی ($\ln(C_t/C_0)$) در مقابل زمان (Time (min)) به دست آمد که در جدول ۵ ارائه شده است. طبق نتایج، با افزایش ارتفاع ثابت بوهارت-آدامز از ۰/۱۸۳ به ۰/۰۷۲ L/mg.min کاهش یافته و حداکثر ظرفیت جذب نیترات افزایش می یابد. افزایش غلظت ورودی یون نیترات به ستون ثابت بوهارت-آدامز از ۱/۹ به ۰/۰۱۹ mg/L کاهش و حداکثر ظرفیت جذب افزایش می یابد. با افزایش سرعت جریان، ثابت بوهارت-آدامز از ۰/۰۷۲ به ۰/۲۱ L/mg.min افزایش و حداکثر ظرفیت جذب نیز کاهش می یابد. همچنین با افزایش pH، ثابت بوهارت-آدامز از ۰/۲۰ به ۰/۰۴۳ L/mg.min کاهش می یابد و حداکثر ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می کند. با توجه به جدول ۴ مقادیر ضریب همبستگی مدل بوهارت-آدامز (R^2) در محدوده ۰/۹۴۶۱ تا ۰/۹۹۸۶ می باشد. توجه به ضریب همبستگی خوب به دست آمده از این مدل نشان می دهد که مدل بوهارت-آدامز قابلیت تفسیر داده های این بررسی را دارد. نتایج این تحقیق با نتایج Wang و همکاران (۲۰۱۰)، مطابقت دارد.

جدول ۵- پارامترهای مدل بوهارت آدامز برای جذب نیترات توسط نانوزئولیت اصلاح شده در ستون بستر ثابت

H (cm)	C ₀ (mg/L)	Q (L/h)	pH	K _{AB} 10 ⁻⁶ (L/mg.min)	N ₀ (mg/L)	R ²
۱۸	۱۰۰	۱/۵	۶	۰/۲۲	۱۱۷۱۴	۰/۹۴۶۱
۳۶	۱۰۰	۱/۵	۶	۰/۱۱۷	۱۵۸۰۰۰۰	۰/۹۵۵۱
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۶	۰/۰۶۰	۲۴۸۲۴۵۶	۰/۹۸۶۳
۵۴	۲۰	۱/۵	۶	۱/۹	۱۶۹۴۴	۰/۹۶۲۱
۵۴	۵۰	۱/۵	۶	۰/۳۳	۴۳۵۰۰۰	۰/۹۷۳۱
۵۴	۲۰۰	۱/۵	۶	۰/۰۱۹	۱۰۰۲۷۳۹۷	۰/۹۹۸۶
۵۴	۱۰۰	۲/۵	۶	۰/۲۱	۲۹۳۷۵۰	۰/۹۷۶۸
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۲	۰/۲۰	۴۰۲۸۴۶	۰/۹۶۳۴
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۸	۰/۰۳۶	۵۶۹۳۴۳۰	۰/۹۸۸۲

پارامترهای به دست آمده از مدل توماس برای جذب نیترات از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی ($\ln C_0/C_t$) در مقابل زمان (Time (min)) در جدول ۶ آورده شده است. مطابق جدول ۶ با افزایش ارتفاع بستر ثابت توماس (K_{Th} (mL/mg.min)) از ۰/۰۵ به ۰/۱۲ cm کاهش و حداکثر میزان جذب توسط جاذب، q_{max} (mg/g) افزایش می یابد. با افزایش غلظت اولیه، ثابت توماس از ۰/۲۳ به ۰/۰۴ کاهش می یابد و حداکثر ظرفیت جذب افزایش می یابد. در مقابل با افزایش سرعت جریان به سبب کاهش مقاومت انتقال جرمی، ثابت توماس از ۰/۱۲ به ۰/۰۲۱ افزایش یافته و حداکثر ظرفیت جذب نیز کاهش پیدا می کند. همچنین با افزایش pH، ثابت توماس از ۰/۲۸ به ۰/۰۵۳ کاهش و حداکثر ظرفیت جذب افزایش می یابد. این امر بدان معناست که میزان pH، ارتفاع، و غلظت اولیه به میزان بیشتر و شدت جریان به میزان کمتر سبب افزایش حداکثر میزان جذب نیترات در ستون بستر ثابت حاوی جاذب نانو زئولیت می گردد. براساس نتایج به دست آمده و ظریب همبستگی بسیار خوب، مدل توماس از توانایی بالایی برای توصیف داده های ستون بستر ثابت، برخوردار می باشد.

جدول ۶- پارامترهای مدل توماس برای جذب نیترات توسط نانوزئولیت اصلاح شده در ستون بستر ثابت

H (cm)	C ₀ (mg/L)	Q (L/h)	pH	K _{TH} 10 ⁻⁴ (mL/mg.min)	q _{max} (mg/g)	R ²
۱۸	۱۰۰	۱/۵	۶	۰/۰۶۸	۱۱۷۵۰۰۰	۰/۹۴۳۰
۳۶	۱۰۰	۱/۵	۶	۰/۰۲۳	۲۶۲۲۶۴۷	۰/۹۶۰۷
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۶	۰/۰۱۰	۵۷۸۳۰۹۸	۰/۹۷۴۰
۵۴	۲۰	۱/۵	۶	۰/۲۳	۷۴۰۷۵	۰/۹۴۷۲
۵۴	۵۰	۱/۵	۶	۰/۰۴۵	۷۴۳۵۲۲	۰/۹۶۴۷
۵۴	۲۰۰	۱/۵	۶	۰/۰۰۴	۱۴۸۱۲۵۰۰	۰/۹۹۴۷
۵۴	۱۰۰	۲/۵	۶	۰/۰۲۱	۲۸۲۹۴۵۰	۰/۹۵۲۵
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۲	۰/۲۸	۱۵۷۴۷۵	۰/۹۳۴۹
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۸	۰/۰۰۴۴	۱۵۶۳۹۱۰۲	۰/۹۹۸۱

ثابت یون-نلسون (K_{YN} (L/min)) و زمان مورد نیاز برای حذف ۵۰ درصدی (t_{50} (min)) توسط جاذب نانو زئولیت اصلاح شده در ستون بستر ثابت، با استفاده از نمودارهای خطی ($\ln (C_0/C_t)$) در مقابل زمان (Time (min)) در غلظت اولیه، ارتفاع جاذب، سرعت جریان و pH، متفاوت مطابق با جدول ۷ محاسبه گردید. براساس نتایج به دست آمده از جدول ۷ مشخص شد که با افزایش ارتفاع جاذب، ثابت یون-نلسون از ۳/۷ به ۱/۱۷ cm کاهش یافته و در مقابل t_{50} افزایش می یابد. همچنین با افزایش غلظت اولیه نیترات ثابت یون-نلسون از ۳/۶۰ به ۰/۴۴ mg/L کاهش یافته و در مقابل t_{50} افزایش می یابد. با افزایش سرعت

جریان ثابت یون-نلسون از ۱/۱۷ به ۱/۹۷ L/h، افزایش می‌یابد و در مقابل t_d کاهش می‌یابد. با افزایش pH، ثابت یون-نلسون از ۲/۵۲ به ۰/۵۸ کاهش می‌یابد و سبب افزایش زمان مورد نیاز برای جذب ۵۰ درصدی یون نیترات شده است. با توجه به تطابق خوب ضریب همبستگی (R^2) مدل یون-نلسون با داده های حاصله از ستون جذب پیوسته، مدل یون-نلسون مدلی مناسب برای تفسیر داده های به دست آمده از ستون بستر ثابت مورد استفاده در این پژوهش می‌باشد.

جدول ۷- پارامترهای یون نلسون برای جذب نیترات توسط نانوذولیت اصلاح شده در ستون بستر ثابت

H (cm)	C ₀ (mg/L)	Q (L/h)	pH	K _{YN} 10 ⁻⁴ (L.min)	t ₅₀ (min)	R ²
۱۸	۱۰۰	۱/۵	۶	۴/۶	۱۰	۰/۹۳۳۳
۳۶	۱۰۰	۱/۵	۶	۱/۹۳	۲۵	۰/۹۵۵۴
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۶	۰/۹۸	۹۰	۰/۹۷۴۱
۵۴	۲۰	۱/۵	۶	۳/۶۰	۱۰	۰/۹۳۳۴
۵۴	۵۰	۱/۵	۶	۱/۶۶	۵۵	۰/۹۵۳۵
۵۴	۲۰۰	۱/۵	۶	۰/۴۴	۱۲۰	۰/۹۸۹۳
۵۴	۱۰۰	۲/۵	۶	۱/۹۷	۳۰	۰/۹۵۶۹
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۲	۲/۵۲	۱۰	۰/۹۳۳۴
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۸	۰/۴۸	۱۵۵	۰/۹۸۲۶

موسوی و اسدی در سال ۱۳۹۰، مطالعه ای در مورد حذف نیترات از آب زیرزمینی با استفاده از ستون جاذب حاوی رزین PuroliteA-400 انجام دادند. نتایج نشان داد که مدل توماس، بوهارت-آدامز، لین-وانگ و ولبورسکا توانسته در تمام مسیر فرآیند با دقت بسیار خوبی غلظت نرمال شده نیترات در جریان خروجی از ستون ها را پیش بینی کند.

نتیجه گیری

در این مطالعه تأثیر پارامترهایی نظیر غلظت اولیه نیترات، pH، ارتفاع ستون، و شدت جریان بر عملکرد جذب نیترات در ستون پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۲۰ به ۲۰۰ mg/L، ظرفیت جذب از ۳/۱۶ به ۹۵/۲۱ mg/g (بیش از ۳۰ برابر) افزایش می‌یابد. در واقع افزایش ظرفیت جذب، بستگی به رابطه بین غلظت نیترات و مکان های فعال موجود بر روی سطح نانو ذئولیت دارد. با افزایش میزان pH از اسیدی به قلیایی (۲ تا ۸)، ظرفیت جذب از ۱۹/۱۵ به ۹۱/۳۶ mg/g افزایش می‌یابد. استفاده از pH های اسیدی در صنایع به مرور موجب خوردگی تجهیزات فلزی مورد استفاده در سیستم های تصفیه کننده و مجدداً انتقال حجم بالایی از فلزات به درون آب می‌شود. با افزایش ارتفاع زمان تماس بین نیترات و ذئولیت و تعداد مکان های فعال موجود افزایش می‌یابد، بنابراین ظرفیت جذب از ۵۴/۰۴ به ۳۸/۶۳ mg/g افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد با افزایش ارتفاع زمان تخلیه ستون و حجم پساب خروجی از ستون افزایش پیدا می‌کند. در حالی که با افزایش شدت جریان به دلیل کاهش زمان تماس بین یون های نیترات و جاذب و عدم تماس کافی محلول حاوی نیترات با نانوذولیت موجود در ستون بستر ثابت و عدم جذب نیترات در مکان های فعال موجود بر سطح جاذب، ظرفیت جذب از ۶۳/۳۸ به ۴۴/۶۲ کاهش پیدا می‌نماید. نهایتاً این که گرانول های نانوذولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با لیگاند آمونیوم بروماید قابلیت حذف نیترات از آب آشامیدنی را به میزان بالایی دارد. پیشنهاد می‌شود این مطالعه در مقیاس بزرگتر و در ستون های بستر شناور جهت مقایسه نتایج انجام شود.

منابع

- اسماعیلی ساری، عباس؛ ذوالفقاری، قاسم؛ قاسمپوری، سید محمود؛ شائق، سید شجاع الدین؛ و حسنی طباطبایی، معصومه. (۱۳۸۶). بررسی تأثیر سن، جنس، سابقه شغلی، تخصص و تعداد دندانهای پر شده با آمالگام بر غلظت جیوه ناخن در دندانپزشکان تهران. *مجله دندانپزشکی جامعه اسلامی دندانپزشکان*، ۱۹(۱)، ۹۷-۱۰۴.
- اکبری بیناباج، مریم؛ نوعی، سید مصطفی؛ و رمضانین، نوید. (۱۳۹۴). مروری بر روش‌های نوین تصفیه فاضلاب‌های آلوده به کروم در یک دهه گذشته. *نشریه مهندسی شیمی ایران*، ۱۴(۷۹)، ۶۱-۷۹.
- بانسی، محمد مهدی. (۱۳۸۱). بررسی عملکرد رزین آنیونی و حذف همزمان آلاینده های آلی و معدنی از آب. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران.
- بنفشه افشان، سارا؛ جنیدی جعفری، احمد؛ اسرافیلی، علی؛ و رضایی کلانتری، روشنگر. (۱۳۹۵). روش سالم‌سازی پساب‌های صنعتی با حذف کروم شش ظرفیتی. *نشریه سلامت اجتماعی*، ۳(۳)، ۲۱۹-۲۲۷.
- ترابی انگجی، محمد؛ و مخاطب، سعید. (۱۳۷۸). اصول طراحی رآکتورهای شیمیایی. چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی، واحد دانشگاه صنعتی امیرکبیر.
- جاهد خانیکی، غلامرضا؛ مهدوی، مختار؛ قصری، آذر؛ و سعید نیا، سعیده. (۱۳۸۷). بررسی مقادیر نیترات در تعدادی از آب های بطری شده شهر تهران. *مجله سلامت و محیط*، ۱(۱)، ۴۵-۵۰.
- ذوالفقاری، قاسم؛ اسماعیلی ساری، عباس؛ قاسمپوری، سید محمود؛ قربانی، فرشید؛ احمدی فرد، نصرا...؛ و شکر، زهرا. (۱۳۸۵). مقایسه ارتباط طول، سن، جنسیت و وزن با غلظت جیوه در اندام های مختلف ماهی شاه کولی (*Chalcalburnus chalcalburnus*) تالاب انزلی، ایران. *مجله علوم و فنون دریایی ایران*، ۵(۳-۴)، ۳۱-۳۳.
- رحمانی، علیرضا؛ سلیمانی امین آباد، مهری؛ عسگری، قربان؛ و برجسته عسگری، فاطمه. (۱۳۸۹). حذف نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم و منیزیم صفر ظرفیتی از محلول های آبی. *مجله سلامت و محیط*، ۳(۴)، ۴۶۱-۴۷۴.
- عربی، فاطمه؛ و عسگری، قربان. (۱۳۹۲). بررسی فرایند حذف نیترات از محلول آبی از طریق ژئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید. *شانزدهمین همایش ملی بهداشت محیط ایران*، تبریز.
- فاطمی، کاظم؛ سیاری، رسول؛ مهاجرانی، حمیدرضا؛ رضوانیان زاده، محمدرضا؛ قاسمی، محمدرضا؛ شفیعی، رضا؛ و قیصری، امید. (۱۳۸۹). جداسازی یون های UO_2^{2+} و F^- توسط گاما آلومینا از محلول های حاوی NO_3^- و F^- . *مجله علوم و فنون هسته‌ای*، ۱(۵۴)، ۳۶-۲۵.
- کاشکی، ثریا؛ حسنی، امیر حسام؛ و بیاتی، آیدا. (۱۳۹۶). بررسی عملکرد ژئولیت های اصلاح شده در کاهش نیترات از چاه آب آشامیدنی، کارخانه قند کرج. *علوم و تکنولوژی محیط زیست*، ۱۹(۵)، ۱-۱۰.
- موسوی، سید علی؛ و اسدی، حسین. (۱۳۹۰). حذف نیترات از آب زیرزمینی با استفاده از ستون جاذب حاوی رزین PuroliteA-400. *نشریه دانش آب و خاک*، ۲۱(۴)، ۱۷-۳۴.
- نائیج، ام البنین؛ محسنی بندپی، انوشیروان؛ جنیدی جعفری، احمد؛ اسرافیلی، علی؛ و رضایی کلانتری، روشنگر. (۱۳۹۲). حذف نیترات از آب با استفاده از نانو ذرات آهن صفر نشانده شده بر ژئولیت. *مجله سلامت و محیط*، ۵(۳)، ۳۴۳-۳۵۴.
- نپتون، محمد؛ نحوی نیا، محمد جواد؛ مظفری، جواد؛ و زنده دل، مژگان. (۱۴۰۲). بررسی کارایی ژئولیت در حذف نیترات از پساب شهری توسط ذرات نانو Fe_3O_4 در مقیاس صنعتی. *مجله پژوهش آب ایران*، ۱۷(۲)، ۱۱۱-۱۲۰.
- نیسی، عبدالکاظم؛ بابایی، علی اکبر؛ وثوقی، مهدی؛ مظفری، صفیه. (۱۳۹۰). بررسی کارایی ژئولیت های کلینوپتیلولایت اصلاح شده با سورفاکتانت های هگزا دسیل تری متیل آمونیوم کلراید و n ستیل پیریدینیوم بروماید در حذف نیترات از محلول های آبی. *مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان*، ۱۵(۴)، ۳۴۳-۳۵۴.

References

- Akbari Binabaj, M., Nowee, S.M., & Ramezani, N. (2015). An overview of new method for removing hexavalent chromium from industrial wastewater in the last decade. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 14(79):61-79 (In Persian).
- Arabi, F., & Askari, G. (2003). Investigation of nitrate removal process from aqueous solution by zeolite modified with surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide. *16th National Environmental Health Conference Iran*, Tabriz University of Medical Sciences (In Persian).

- Atabati, A., Adab, H., Zolfaghari, G., & Nasrabadi, M. (2022). Modeling groundwater nitrate concentrations using spatial and non-spatial regression models in a semi-arid environment. *Water Science and Engineering*, 15 (3), 218-227.
- Banafsheafshan, S., Jonidi Jafari, H., Rezaei Kalantary, R., & Esrafil, A. (2016). Purification method of industrial waste water with hexavalent chromium removal. *Commonity Health*, 3(3):219-227 (In Persian).
- Banshi, M. Evaluation of the performance of anionic resins and simultaneous removal of organic and inorganic pollutants from water. Master's thesis, 2002, Faculty of Health, University of Tehran (In Persian).
- Bhatnagar, A., & Sillanpaa, M. (2011). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168, 493–504.
- Chatterjee, S., Lee, D.S., Lee, M.W., & Woo, S.H. (2009). Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1):508-13.
- Cho, D.W., Chon, C.M., Jeon, B.H., Kim, Y., Khan, M.A., & Song, H. (2010). The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere*, 81(5):611-6.
- Esmaili Sari, A., Zolfaghari, G., Ghasempouri, S. M., Shayegh, S. S, & Hasani Tabatabaei, M. (2007). Effect of age, gender, years of practice, specialty and number of amalgam restorations on mercury concentration in nails of dentists practicing in Tehran. *Journal of Iranian Dental Association*, 19(1), 97-104 (in Persian).
- Fatemi, K., Sayyari, R., Mohajerani, H., Rezvaniyanzadeh, M., Ghasemi, M., Shafiei, R., & Gheysari, O. (2011). Separation of UO_2^{2+} and F^- by γ -Alumina from aqueous solutions containing NO_3^- and F^- . *Journal of Nuclear Science and Technology (JONSAT)*, 31(4): 25-36 (In Persian).
- Jahed Khaniki, G.R, Mahdavi M., Ghasri, A., & Saeednia, S. (2088). Investigation of nitrate concentration in some bottle water available in Tehran. *Iranian Journal of Health and Environment*, 1(1):45-50 (In Persian).
- Karpuzcu, M.E., & Stringfellow, W.T. (2012). Kinetics of nitrate removal in wetlands receiving agricultural drainage. *Ecological Engineering*, 42: 295-303.
- Arulkumar, M., Thirumalai, K., Sathishkumar, P., & Palaman, T. (2012). Rapid removal of chromium from aqueous solution using shell activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 185-186:178- 186.
- Sarioglu, M. (2005). Removal of ammonium from municipal water using natural Turkish (Dogantepe) Solute. *Separation and Purification Technology*, 41, 1-11.
- Malakootian, M., Fatehizadeh, A., & Ehrampoush, M.H. (2011). Nitrate removal from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination and Water Treatment*, 29(1-3): 326-30.
- Malakootian, M., Yousefi, N., & Fatehizadeh, A. (2011). Survey efficiency of electrocoagulation on nitrate removal from aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(1): 107-14.
- Misiti, T.M., Hajaya, M.G., & Pavlostathis, S.G. (2011). Nitrate reduction in a simulated free-water surface wetland system. *Water research*, 45(17): 5587-98.
- Moussavi, S., & Asadi, H. (2011). Nitrate removal from groundwater by Purolite A-400 resin in a fixed bed column. *Water and Soil Science*, 21(4): 17-34 (In Persian).
- Naeef, O.B., Mohseni Bandpi, A., Jonidi Jafari, A., Esrafil, A., & Rezaei Kalantary, R. (2012). Removal of Nitrate from Water using Supported Zero-Valent Nano Iron on Zeolite. *Iranian Journal of Health and Environment*, 5(3) : 343-354. (In Persian).
- Nepton, M., Nahvinia, M. J., Mozaffari, J., & Zende del, M. (2023). Investigation of zeolite efficiency in nitrate removal from urban wastewater by Fe_3O_4 nano particles in industrial scale. *Iranian Water Researches Journal*, 17(2): 111-120. doi: 10.22034/iwrj.2023.14219.2490 (In Persian).
- Neisi, A., Babaei, A., Vosoughi, M., & Mozaffari, S. (2016). Performance evaluation of hexadecyltrimethyl ammonium chloride (HDTMA-CL) and cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite clinoptilolite in removal of nitrates from aqueous solutions. *The Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 15 (4): 343-354 (In Persian).
- Rahmani, A.R, Solaimany, Aminabad, M, Asgari, G., & Barjasteh Askari, F. (2011). Removal of nitrate by $MgCl_2$ - modified pumice and zero-valent magnesium from aqueous solution. *Iranian Journal of Health and Environment*, 3(4):461-74 (In Persian).
- Rodríguez-Maroto, J., García-Herruzo, F., García-Rubio, A., Gómez-Lahoz, C., & Vereda-Alonso, C. (2009). Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron. *Chemosphere*, 74(6):804-9.
- Torabi, M. and Mokhtab, S. Principles of designing chemical reactors (Volume 1). Publications of Jihad University Industrial Unit Amir Kabir. First Edition, 1999, Page 111-150 (In Persian).
- Tyagi, S., Rawtani, D., Khatri, N., & Tharmavaram, M. (2018). Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 21, 84–95.
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1):11-24
- Zolfaghari, G. (2018a). Risk assessment of mercury and lead in fish species from Iranian international wetlands. *MethodsX*, 5, 438–447.
- Zolfaghari, G., Akhgari Sang Atash, Z., & Sazgar, A. (2018b). Baseline heavy metals in plant species from some industrial and rural areas: Carcinogenic and non-carcinogenic risk assessment. *MethodsX*, 5, 43-60.

- Zolfaghari, G., Delsooz, M., & Rajaei, S. (2016). Study of mercury pollution in water, sediments, and fish from Hamoon international wetland. *Journal of Water and Wastewater*, 27 (5), 25-37 (in Persian).
- Zolfaghari, G., Esmaili Sari, A., Ghasempouri, S. M., Ghorbani, F., Ahmadifard, N., & Shokri, N. (2006). Relationship between age, gender and weight with mercury concentration in different organs of *Chalcalburnus chalcalburnus* from Anzali wetland. *Iranian Journal of Marine Science and Technology*, 5(3-4), 23-31 (in Persian).
- Zolfaghari, G., Esmaili-Sari, A., & Younesi, H. (2011). Surface modification of ordered nanoporous carbons CMK-3 via a chemical oxidation approach and its application in removal of lead pollution from water. *Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IPCBEE*, 6, 174-178.
- Zolfaghari, G., & Kargar, M. (2019). Nanofiltration and microfiltration for the removal of chromium, total dissolved solids, and sulfate from water. *MethodsX*, 6, 549–557.

پایان کار

فاطمه اسفندیار

Synthesis of clinoptilolite nanozeolite granules modified with ammonium bromide ligand to investigate the efficiency of nitrate removal from water in a continuous reactor

Abstract

Due to participation in the process of eutrophication, nitrate has caused a lot of damage to the environment. In this research, Clinoptilolite nanozeolite granules modified by hexadecyltrimethylammonium bromide surfactant named HD-Clinoptilolite were synthesized. The clinoptilolite zeolite of Sabzevar region was converted into nanozeolite by ball mill and then its granules were prepared. In this study, a continuous reactor with a fixed bed equipped with a peristaltic pump has been used to provide the necessary flow to remove nitrate from polluted water. For adsorption process, a continuous flow reactor with a diameter of 3 cm and a height of 54 cm, for investigation of pH parameters, flow intensity, initial concentration, and column height have been fabricated. A Uv-vis Array spectrophotometer was used to measure nitrate. Also, Thomas, Bohart-Adams, and Yoon-Nelson models have been used to predict column behavior. According to the results, with increasing nitrate concentration, the adsorption capacity increased from 3.16 to 95.21 due to the increased presence of nitrate ions. Also, with increasing pH and column height, the adsorption capacity increased, while with increasing flow intensity, the adsorption capacity decreased due to the reduction of contact time. The highest adsorption capacity occurred at a concentration of 200, pH equal to 8 and a column height of 54 cm. At a column height of 54 cm, the adsorption capacity is equal to 91.26 mg/g. The results indicate that the clinoptilolite nanozeolite granules modified with ammonium bromide ligand has the ability to remove nitrate from drinking water to a high extent.

Keywords: *Bohart Adams model, Continuous reactor, Modified nanozeolite, Nitrate, Thomas model, Yoon-Nelson model*

Synthesis of clinoptilolite nanozeolite granules modified with ammonium bromide ligand to investigate the efficiency of nitrate removal from water in a continuous reactor

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Nitrate is one of the most common chemical pollutants in underground water in the world. Factors such as nitrate fertilizers are the most important source of nitrate pollution in surface and underground waters (Atabati et al. 2022). The disposal of untreated urban and industrial wastewaters into surface and underground waters and the discharge of waste water treatment plants and the excessive use of nitrogenous fertilizers in agriculture have caused an increase in the concentration of nitrates in water environments. Today, there are various methods for water purification that can be used in this field (Zolfaghari et al., 2011; Zolfaghari and Kargar, 2019). Among the methods that have been used so far to remove nitrate from water resources, we can mention chemical reduction, surface adsorption, ion exchange, sedimentation, membrane-based separation, denitrification, chemical precipitation, and reverse osmosis. Natural zeolite adsorbent has fine pores and consists of aluminosilicate. Also, high ion exchange capability, high efficiency, quick and complete removal of pollutants, easy access, and low cost are other features that make this adsorbent one of the best adsorbents for nitrate removal from water sources.

Material and Methodes

In this research, Clinoptilolite nanozeolite granules modified by hexadecyltrimethylammonium bromide surfactant named HD-Clinoptilolite were synthesized. For this purpose, natural clinoptilolite zeolite from Sabzevar region was first prepared and Ball mill was used to reduce the size of zeolite particles to nano dimensions. In this study, a continuous reactor with a fixed bed equipped with a peristaltic pump has been used to provide the necessary flow to remove nitrate from polluted water. For adsorption process, a continuous flow reactor with a diameter of 3 cm and a height of 54 cm, for investigation of pH parameters, flow intensity, initial concentration, and column height have been fabricated. A Uv-vis Array spectrophotometer was used to measure nitrate. To determine the chemical composition of zeolite from X-Ray Fluorescence (XRF), to check the crystal structure from X-Ray Diffraction (XRD), to determine the size of nanoparticles from Transmission Electron Microscopy (TEM), and to detect the functionalization of zeolite with surfactant from Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) method was used.

Results and Disscusion

The images obtained from the electron microscope show that the nano zeolite particles are in the range of 50 to 400 nm. The results showed that with the increase in nitrate concentration, the adsorption capacity increases from 3.16 to 21.95 (more than 30 times) due to the increase in the presence of nitrate ions. The results show that by increasing the height of the column containing nanozeolite adsorbent, the adsorption capacity increases from 54.04 to 63.38 mg/g. As the height increases, the contact time between nitrate and zeolite and the number of available active sites increase. The highest adsorption capacity occurred at a concentration of 200, pH equal to 8 and a column height of 54 cm. At a column height of 54 cm, the adsorption capacity was equal to 91.26 mg/g.

Conclusion

The results indicate that the clinoptilolite nanozeolite granules modified with ammonium bromide ligand has the ability to remove nitrate from drinking water to a high extent. It is suggested that this study be done on a larger scale and in fluidized bed columns to compare the results.

Keywords: Bohart Adams model, Continuous reactor, Modified nanozeolite, Nitrate, Thomas model, Yoon-Nelson model