



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

Zahra Rashid¹  | **Ghasem Zolfaghari**² 

1. Department of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran. E-mail: ZahraaRashidd@gmail.com
2. Corresponding Author, Department of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran. E-mail: ghr_zolfaghari@yahoo.com, g.zolfaghari@hsu.ac.ir

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Oct. 5, 2023

Revised: Jan. 20, 2024

Accepted: Jan. 28, 2024

Published online: April. 2024

Keywords:

Bohart Adams Model,
Continuous Reactor,
Modified Nanozeolite,
Nitrate,
Thomas Model,
Yoon-Nelson Model.

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.

Cite this article: Rashid, Z., & Zolfaghari, G. (2024). Synthesis of clinoptilolite nanozeolite granules modified with ammonium bromide ligand to investigate the efficiency of nitrate removal from water in a continuous reactor, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 55 (2), 297-311. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.366245.669588>

© The Author(s).

Publisher: The University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.366245.669588>



سنتر گرانول‌های نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده با لیگاند آمونیوم بروماید برای بررسی کارایی حذف نیترات از آب در رآکتور پیوسته بستر ثابت

زهرا رشید^۱ | قاسم ذوالفقاری^۲^۱. گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، ایران. رایانامه: rashid.zahra2017@gmail.com^۲. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، ایران. رایانامه: g.zolfaghari@hsu.ac.ir

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۷/۱۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۱۰/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۸

تاریخ انتشار: فروردین ۱۴۰۳

واژه‌های کلیدی:

نانو زئولیت اصلاح شده،

رآکتور پیوسته،

نیترات،

مدل توماس،

مدل بوهارت آدامز،

مدل یون نلسون.

نیترات به دلیل حلالیت بالا در آب، غنی‌سازی 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 هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMABr) به نام HD-Clinoptilolite سنتز شد. ابتدا زئولیت کلینوپتیلولیت منطقه سبزواری 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 3 cm و ارتفاع 54 cm، برای مطالعه pH، شدت جریان، غلظت اولیه، و ارتفاع ستون برای حذف نیترات از آب آلوده ساخته شده است. برای تعیین مشخصات جاذب از آنالیزهای UV-Vis Array spectrophotometer، FTIR، TEM، SEM، XRD 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 پیش‌بینی رفتار ستون بهره گرفته شده است. طبق نتایج با افزایش غلظت نیترات، ظرفیت جذب به دلیل افزایش حضور یون نیترات از ۳/۱۶ به ۹۵/۲۱ 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 54 cm رخ داده است. در ارتفاع 54 cm ظرفیت جذب برابر 26/91 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.

استناد: رشید، زهرا؛ و ذوالفقاری، قاسم. (۱۴۰۲). سنتر گرانول‌های نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با لیگاند آمونیوم بروماید جهت بررسی کارایی حذف نیترات از آب

در رآکتور پیوسته بستر ثابت، *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۵ (۲)، ۲۹۷-۳۱۱. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.366245.669588>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.366245.669588>

مقدمه

حضور آلاینده‌ها در محیط زیست مشکلات متعددی را برای اکوسیستم به وجود آورده و سلامت انسان را به مخاطره انداخته است (Esmaili et al., 2007). گسترش سریع شهرها یکی از مهم‌ترین عوامل مرتبط با آلودگی آب می‌باشد که نتایج سنجش آلاینده‌ها این مسئله را در اکوسیستم‌های آبی ثابت می‌کند (Zolfaghari et al., 2016; Zolfaghari et al., 2006; Zolfaghari, 2018a,b). نیترات جزء شایع‌ترین آلاینده‌های شیمیایی در آب‌های زیرزمینی جهان محسوب می‌شود. نیتروژن عنصری ضروری برای سنتز پروتئین در گیاهان بوده و در چرخه هوازی به شکل یون پایدار قرار می‌گیرد. نیترات در نتیجه اکسیداسیون طبیعی نیتروژن ایجاد می‌شود و به مقدار زیاد در محیط زیست یافت می‌شود (Malakootian et al., 2011; Misiti et al., 2011). نیترات به طور طبیعی توسط فعالیت‌های باکتری در خاک، تولید می‌شود 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، مهم‌ترین منبع آلودگی نیترات در آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌باشد (Atabati et al., 2022). دفع فاضلاب‌های شهری و صنعتی تصفیه نشده به آب‌های سطحی و زیرزمینی و تخلیه پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب و استفاده بیش از حد از کودهای نیتروژن‌دار در کشاورزی، سبب افزایش غلظت نیترات در محیط‌های آبی شده است. همچنین نیترات به دلیل حالیت بالا در آب، غنی‌سازی منابع آب و شرکت در فرآیند یوتروفیکاسیون^۱ (پرغذایی)، سبب آسیب‌های زیادی به محیط زیست و موجودات زنده شده است. آلوده شدن آب توسط نیترات می‌تواند یکی از پراهمیت‌ترین 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 می‌باشد که در غلظت‌های بالاتر از استاندارد سبب سرطان گوارش بر اثر تشکیل نیتروزوآمین‌ها می‌گردند. همچنین نیتروزوآمین‌ها باعث تومورهای معده، مغز، سیستم عصبی، پوست، و استخوان می‌شوند (Jahed Khaniki, 2008). علاوه بر آن بیماری گواتر، تولد نوزاد نارس، فشارخون بالا و بیماری متهموگلوبینما، که بر اثر احیاء نیترات معدنی به نیتريت می‌باشد، در سیستم گوارشی اتفاق می‌افتد (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 میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. مؤسسه استاندارد تحقیقات صنعتی ایران، حداکثر مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۴۵ میلی‌گرم 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 زیست تجزیه‌پذیر بودن، حذف آن از محیط‌های آلوده به خصوص منابع آبی کار بسیار دشواری می‌باشد. بنابراین پیدا کردن راه حل مؤثر برای حذف این آلاینده از محیط زیست، امری ضروری می‌باشد (بانسی، ۱۳۸۱).

امروزه روش‌های مختلفی برای تصفیه آب وجود دارد که می‌تواند در این زمینه به کار گرفته شود (Zolfaghari et al., 2011; Zolfaghari and Kargar, 2019). از جمله روش‌هایی که تاکنون برای حذف نیترات از منابع آبی مورد استفاده قرار گرفته است، می‌توان به احیای شیمیایی، جذب سطحی، تبادل یونی، ته نشینی، جداسازی مبتنی بر غشاء، دینتریفیکاسیون، ترسیب شیمیایی، و اسمز معکوس اشاره کرد (رضایی کلانتری و همکاران، ۱۳۹۱). برخی از روش‌های 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 می‌باشند در صورتی که جذب سطحی یک فناوری مؤثر با راندمان بالا، هزینه پایین، آسان بودن انجام فرآیند و انعطاف‌پذیر بودن، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی، عدم تولید آلاینده ثانویه یا محصول جانبی به‌منظور حذف فلزات سنگین می‌باشد که از طریق چسبندگی فلزات از یک محیط روی یک سطح جامد ایجاد شده و سبب تجمع فلزات در فصل مشترک بین دو فاز می‌شود که شامل جاذب و جذب شونده می‌باشد (بنفشه افشان و همکاران، ۱۳۹۵). از جمله جاذب‌هایی که برای حذف نیترات در فرآیند جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته است، می‌توان به آلومینای فعال، سیلیکاژل، مولکولارسیوها یا الک‌های مولکولی، زئولیت‌ها، گاما و آلفا آلومینا، زغال سنگ، و آهن با ظرفیت صفر اشاره کرد (اکبری بیناباج و همکاران، ۱۳۹۴). یکی از مهم‌ترین جاذب‌های مورد استفاده در فرآیند جذب سطحی، کربن فعال است، که از سوختن برخی مواد از قبیل زغال سنگ، چوب، استخوان، و غیره به دست می‌آید. این جاذب غیر قطبی بوده و تمایل کمی به جذب آب داشته و در مقابل از 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، میکروب‌ها 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 برای 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 ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت^۱ 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.

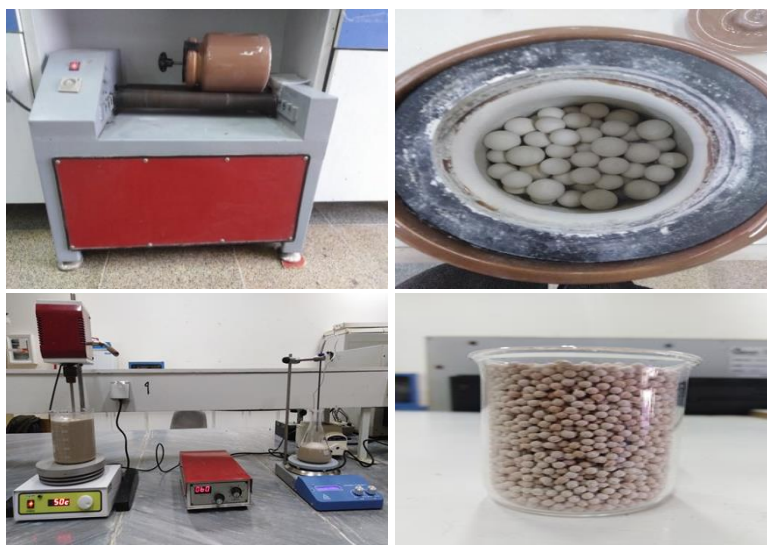
مواد و روش‌ها

سنتز نانو ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده گرانولی

ژئولیت کلینوپتیلولیت از منطقه چاه تلخ واقع در جنوب شهرستان سبزوار تهیه شد. برای تبدیل ژئولیت به نانو ژئولیت 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 نانوجئولیت به این شرح است که ۱۰۰ گرم نانو ژئولیت با ۱۰ گرم سورفکتانت در ارلن ۱۰۰۰ میلی‌لیتری 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 ژئولیت اصلاح شده جداسازی و توسط آون خشک گردید (کاشکی و همکاران، ۱۳۹۶). در ادامه مواد نانوجئولیت 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 دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ مدل GF1000 استفاده گردید. به منظور سنجش pH از دستگاه pH متر شرکت Ionometer MS، ساخت کشور چک، استفاده شد. نیترات پتاسیم برای تهیه محلول‌های آزمایش، از شرکت سیگما آلدریج 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 ژئولیت از روش فلورسانس پرتو ایکس (X-Ray Fluorescence (XRF))، برای بررسی ساختار کریستالی از تکنیک پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction (XRD))، برای تعیین سایز ذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission electron (TEM) microscopy)، و برای تشخیص عامل‌دار شدن ژئولیت 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 منظور ۵۰۰ mg/L محلول استوک نیترات پتاسیم با حل کردن مقدار ۰/۳۶ گرم از KNO_3 در آب مقطر تهیه شد. همچنین محلول‌های مورد استفاده، برای بررسی تأثیر غلظت اولیه نیترات در غلظت‌های 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. برای سنجش تأثیر pH در فرآیند جذب نیترات، نمونه‌هایی با pH برابر ۲، ۶ و ۸ و با ثابت در نظر گرفتن غلظت، ارتفاع ستون، و شدت جریان تهیه شدند.

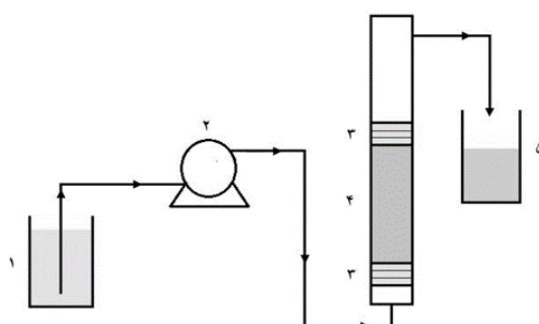


شکل ۱- A: آسیاب بال میل ساچمه‌ای با قابلیت تولید ذرات در سایز نانو، B: سایزهای مختلف ساچمه در آسیاب بال میل برای تولید ذرات در سایز نانو، C: فرآیند اصلاح نانوزئولیت توسط سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید، و D: گرانول نانو زئولیت HD-Clinoptilolite

برای مطالعه اثر ارتفاع ستون بر میزان حذف نیترات، ستون‌های با ارتفاع ۱۸، ۳۶، و ۵۴ آماده شد. ضمن این که غلظت، شدت جریان، و pH ثابت در نظر گرفته شد. همچنین برای 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 راه‌اندازی ستون

نمونه‌ها با استفاده از پمپ پریستالتیک مدل AQ508A از ستون شیشه‌ای به قطر ۳ سانتی متر، ارتفاع ۵۴ سانتی متر، و حجم ۱۰۰ml با جریان رو به بالا از ستون با بستر ثابت حاوی جاذب گرانول نانو زئولیت اصلاح شده گرفته شد. برای جلوگیری از خروج گرانول‌های نانوزئولیت اصلاح شده از ستون، در قسمت بالا و پایین بستر از پشم شیشه استفاده شد و نمونه‌ها 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/C_0) تابعی از زمان یا حجم پساب برای ارتفاع بستر است. برای محاسبه حجم پساب (V_{eff}) بر حسب میلی‌لیتر از رابطه (۱)، فضای زیر منحنی شکست جریان، بیانگر یون‌های فلزی جذب شده توسط ستون جاذب (q_{total}) بر حسب میلی‌گرم از رابطه (۲)، حداکثر جذب یون نیترات توسط

جاذب (q_{eq}) بر حسب میلی‌گرم بر گرم از رابطه (۳)، مقدار کل یون‌های وارد شده به ستون (m_{total}) بر حسب میلی‌گرم 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 شده‌اند.

جدول ۱- روابط مورد استفاده در ستون جذب پیوسته

شماره	رابطه
(۱)	$v_{eff} = Q t_{total}$
(۲)	$\int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{QA}{1000}$
(۳)	$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m}$
(۴)	$m_{total} = \frac{c_0 Q t_{total}}{1000}$
(۵)	$Total\ removal\ \% = \frac{q_{total}}{m_{total}}$
(۶)	$EBCT\ (min) = \text{bed volume (mL)} / \text{flow rate (mL/min)}$

که در این رابطه‌ها Q سرعت جریان (mL/min)، t_{total} کل زمان جریان سپری شده برای رسیدن به اشباع ۹۰ درصدی جاذب (min)، فضای زیر منحنی شکست، C_{ad} 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 برای پیش‌بینی رفتار ستون حاوی جاذب نانو زئولیت گرانول شده از مدل‌های بوهارت-آدامز (Bohart-Adams 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: $K_{Th}C_0t - \ln\frac{C_t}{C_0} = \frac{K_{Th}q_{max}M}{F}$		مدل بوهارت-آدامز: $=K_{AB}C_0t - \left(\frac{K_{AB}N_0Z}{U}\right) \ln\frac{C_t}{C_0}$	
تعریف	نام پارامتر	تعریف	نام پارامتر	تعریف	نام پارامتر
ثابت نرخ یون-نلسون	K_{YN}	ضریب سینتیکی یا ثابت نرخ جذب توماس (mL/mg.min)	K_{Th}	ثابت میزان جذب مدل بوهارت آدامز (L/mg.min)	K_{AB}
زمان مورد نیاز برای دستیابی به جذب ۵۰ درصد (min)	t_{50}	ظرفیت جذب (mg/g)	q_{max}	زمان انجام فرآیند (min)	t
زمان شکست (min)	t	مقدار جاذب در ستون	m	ظرفیت جذب (mg/L)	N_0
		دبی حجمی (mL/min)	F	ارتفاع بستر ستون (cm)	Z
		کل زمان جریان (min)	t	سرعت سطحی (cm/min) (تقسیم دبی جریان بر سطح مقطع بستر)	U

نتایج و بحث

ویژگی‌های نانوزئولیت سنتز شده

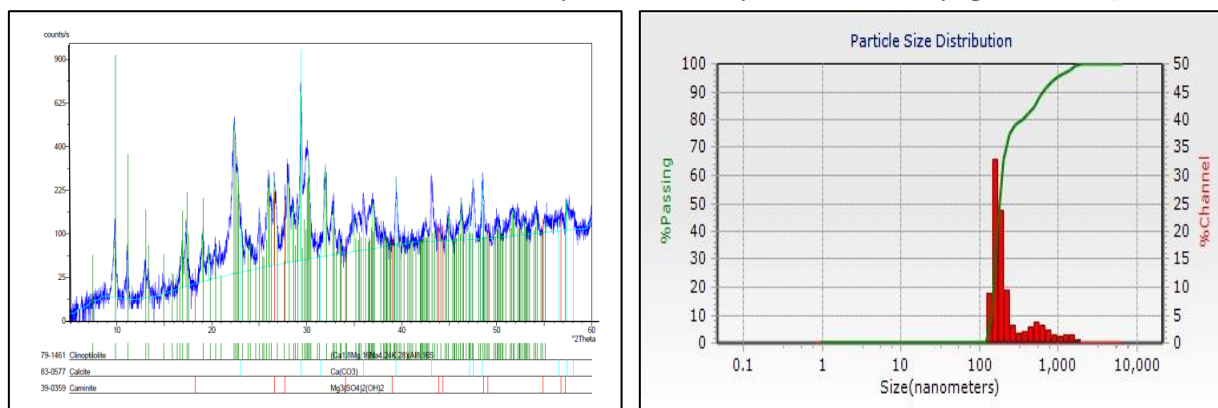
طبق بررسی طیف فلورسانس پرتوایکس (XRF)، زئولیت کلینوپتیلولیت از ترکیبات شیمیایی SiO_2 , TiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , Na_2O , CaO , MnO , Al_2O_3 تشکیل شده است. ترکیب شیمیایی زئولیت سبب می‌شود که آلاینده‌ها توسط گروه‌های عاملی به سطح این جاذب جذب شود و آلاینده‌ها توسط این گروه‌های عاملی از آب 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

LOI*	SO ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ترکیب
۱۶/۵۲	۰/۰۰	۱/۰۴	۰/۰۳	۵/۵۱	۰/۰۹	۰/۱۷	۱/۷۶	۰/۷۷	۲/۴۳	۹/۵۷	۶۲/۶۸	درصد

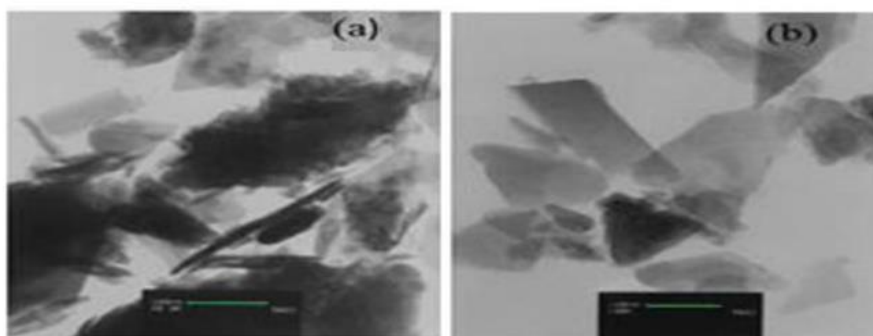
*افزایش حرارتی برابر است با مقدار مواد فراری که در طی یک ساعت در حرارت ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد از یک ماده متصاعد می‌گردد.

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.



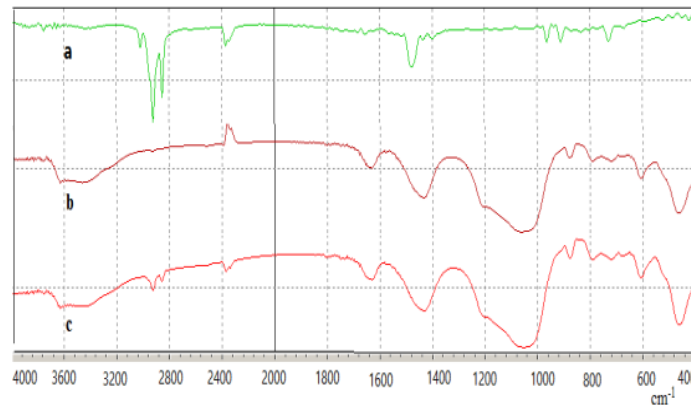
شکل ۳- نتایج الگوی طیف پراش پرتو ایکس (XRD) زئولیت منطقه سبزوار (سمت چپ) و توزیع اندازه ذرات با روش DLS (سمت راست)

برای بررسی مورفولوژی ذرات و اندازه نمونه‌های پودری و نانو ساختار، از میکروسکوپ الکترونی TEM با دقت چند ده 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

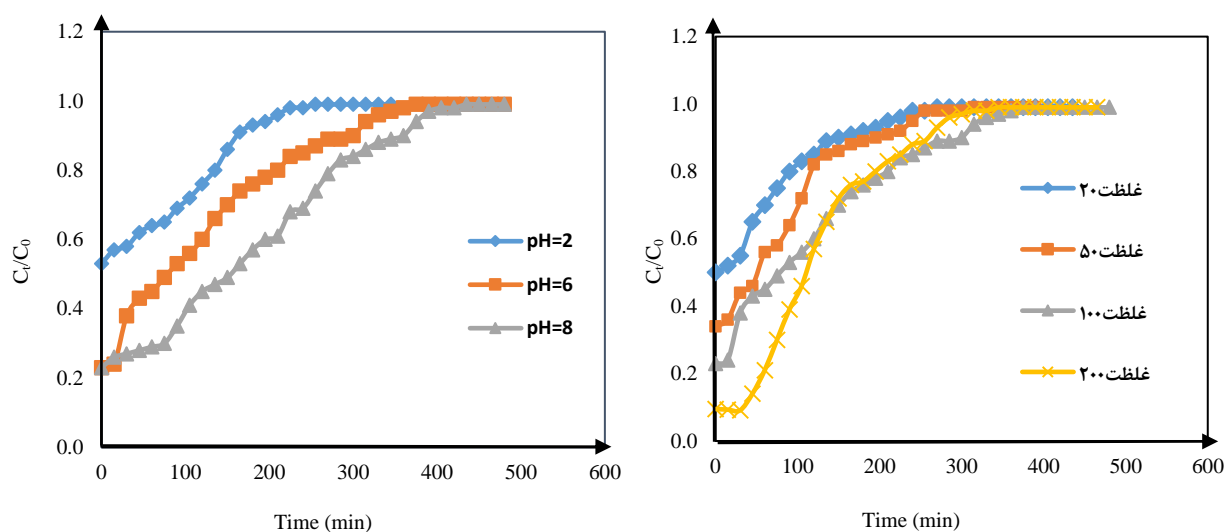
برای بررسی ساختار و نوع گروه‌های عاملی، که بیشتر از آلومینوسیلیکات تشکیل شده است، از طیف FTIR در دامنه طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ توسط دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسوخ استفاده شد. زئولیت دارای دو پیک اصلی می‌باشد. الف) پیک Si-O-Si و Si-O-Al در محدوده $1200-400 \text{ cm}^{-1}$ که در محدوده 1070 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 می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیز FTIR که در شکل ۵ نشان داده شده است. بیانگر عامل دار شدن نانوزئولیت در محدوده $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاشات مربوط به زنجیره هیدروکربن می‌باشد.



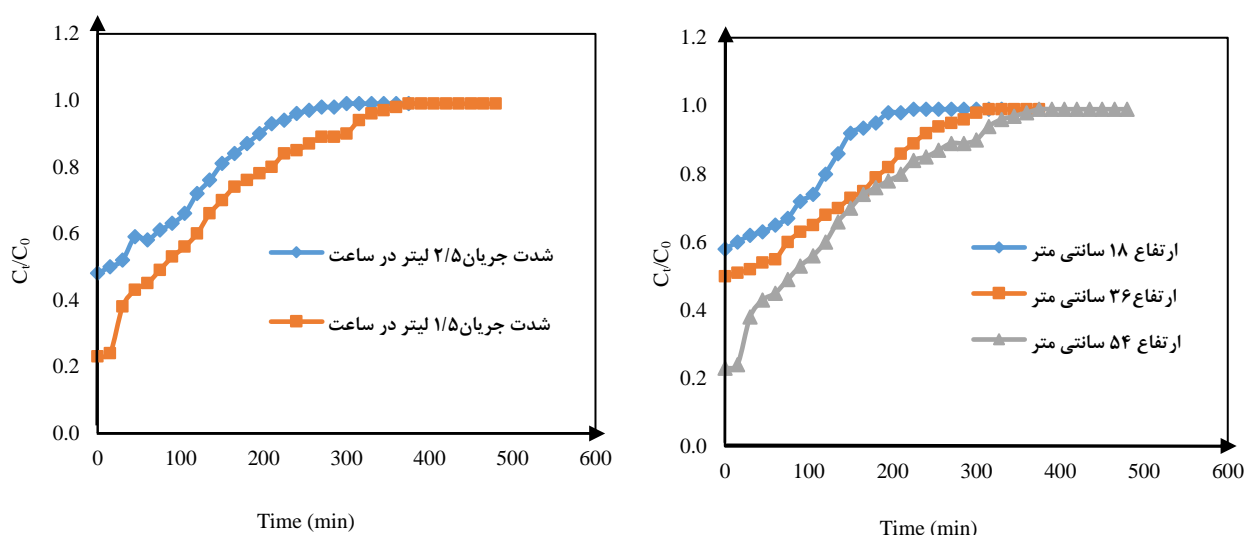
شکل ۵- نتایج آنالیز طیف (FTIR): (a) سورفکتانت، (b) نانوکلینوپتیلولیت، و (c) نانوکلینوپتیلولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت

تأثیر شرایط مختلف بر جذب نیترات

در این مطالعه اثر غلظت اولیه نیترات بر فرآیند جذب در غلظت‌های 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 می‌باشد. طبق شکل ۶ با افزایش غلظت اولیه نیترات، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. افزایش ظرفیت جذب به دلیل افزایش غلظت و میزان مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب می‌باشد. در واقع افزایش ظرفیت جذب، بستگی به رابطه بین غلظت نیترات و مکان‌های 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 می‌شود. نتایج نشان داد که یکی از پارامترهای مهم و مؤثر در طراحی یک ستون جذب (نانوزئولیت)، pH می‌باشد که بر خصوصیات سطحی و بار سطحی جاذب و ساختار نیترات در فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد. 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، و 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 که 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 که 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 استراتژی‌های حذف نیترات از آب با استفاده از فناوری نانو، انجام شد. در این پژوهش از نانو موادی نظیر نانوذرات، نانولوله‌ها، نانوخوشه‌ها، و نانوکامپوزیت‌ها استفاده شده است. مشخص شد که پارامترهایی همچون pH، مقدار نانومواد، دما، زمان تماس، و غلظت اولیه روی کارایی این نانوذرات تأثیر می‌گذارند. برای مطالعه حاضر حجم پساب (v_{eff}) بر حسب میلی‌لیتر، یون‌های فلزی جذب شده توسط ستون جاذب (q_{total}) بر حسب میلی‌گرم، حداکثر جذب یون نیترات توسط جاذب (q_{eq}) بر حسب میلی‌گرم بر گرم، مقدار کل یون‌های وارد شده به ستون (m_{total}) بر حسب میلی‌گرم، 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 نپتون 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 جاذب‌های 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 می‌شود. 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	۵۴/۰۴	۱۳۵	۳/۸۱۴
۳۶	۱۰۰	۱/۵	۶	۲۳۰	۵۷۵۰	۵۷۵	۱۳۳۲/۵	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	۲۴۳/۷۵	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	۸۱۲۴/۸۷	۸۱۲/۴۸۷	۱۵۸۴/۳۴۹۶	۴۴/۶۲	۱۸۵	۲/۵
۵۴	۱۰۰	۱/۵	۲	۱۶۵	۴۱۲۵	۴۱۲/۵	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 ($\ln(C_0/C_t)$) در مقابل زمان (Time (min)) به دست آمد که در جدول ۵ ارائه شده است. طبق نتایج، با افزایش ارتفاع ثابت بوهارت-آدامز از ۱۸۳/۰ به ۷۲۰/۰ L/mg.min کاهش یافته و حداکثر ظرفیت جذب نیترات افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ورودی یون نیترات به ستون ثابت بوهارت-آدامز از ۱/۹ به ۱۹ mg/L کاهش و حداکثر ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با افزایش سرعت جریان، ثابت بوهارت-آدامز از ۷۲۰/۰ به ۲۱۰/۰ L/mg.min افزایش و حداکثر ظرفیت جذب نیز کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش pH، ثابت بوهارت-آدامز از ۲۰/۰ به ۴۳۰/۰ L/mg.min کاهش می‌یابد و حداکثر ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می‌کند. با توجه به جدول ۴ مقادیر ضریب همبستگی مدل بوهارت-آدامز (R^2) در محدوده ۰/۹۴۶۱ تا ۰/۹۹۸۶ می‌باشد. توجه به ضریب همبستگی خوب به دست آمده از این مدل نشان می‌دهد که مدل بوهارت-آدامز قابلیت تفسیر داده‌های 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 نانو زئولیت 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	۱۵۸۰۰۰	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	۴۰۳۸۴۶	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 می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه، ثابت توماس از ۲۳/۰ به ۰/۰۴ کاهش می‌یابد و حداکثر ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در مقابل با افزایش سرعت جریان به سبب کاهش مقاومت انتقال جرمی، ثابت توماس از ۱۲/۰ به ۲۱/۰ افزایش یافته و حداکثر ظرفیت جذب نیز کاهش پیدا می‌کند. همچنین با افزایش pH، ثابت توماس از ۲۸/۰ به ۰/۰۵۳ کاهش و حداکثر ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. 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 می‌گردد.

براساس نتایج به دست آمده و ظریب همبستگی بسیار خوب، مدل توماس از توانایی بالایی برای توصیف داده‌های ستون بستر ثابت، برخوردار می‌باشد.

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 ($\ln(C_i/C_0 - C_i)$) 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 می‌یابد. 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 می‌یابد. با افزایش سرعت جریان ثابت یون-نلسون از ۱/۱۷ به L/h ۱/۹۷، افزایش می‌یابد و در مقابل t_{50} 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 داده‌های حاصله از ستون جذب پیوسته، مدل یون-نلسون مدلی مناسب برای تفسیر داده‌های به دست آمده از ستون بستر ثابت مورد استفاده در این پژوهش می‌باشد.

جدول ۷- پارامترهای یون نلسون برای جذب نیترات توسط نانوزئولیت 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	۰/۹۵۴۵
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	۰/۹۴۲۴
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 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 زئولیت 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 pHهای اسیدی در صنایع به مرور موجب خوردگی تجهیزات فلزی مورد استفاده در سیستم‌های تصفیه‌کننده و مجدداً انتقال حجم بالایی از فلزات به درون آب می‌شود. با افزایش ارتفاع زمان تماس بین نیترات و زئولیت و تعداد مکان‌های فعال موجود افزایش می‌یابد، بنابراین ظرفیت جذب از ۵۴/۰۴ به 38/63 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 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 پیدا می‌نماید. نهایتاً این که گرانول‌های نانوزئولیت 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 ستون‌های بستر شناور برای مقایسه نتایج انجام شود.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

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 رضانیان، نوید. (۱۳۹۴). مروری بر روش‌های نوین تصفیه فاضلاب‌های آلوده به کروم در یک دهه گذشته. نشریه مهندسی شیمی ایران، ۱۴(۷۹)، ۶۱-۷۹.
- بانوشی، محمد مهدی. (۱۳۸۱). بررسی عملکرد رزین آنیونی و حذف همزمان آلاینده‌های 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 آب‌های بطری شده شهر تهران. مجله سلامت و محیط، ۱۱(۱)، ۴۵-۵۰.
- ذوالفقاری، قاسم؛ اسماعیلی ساری، عباس؛ قاسمپوری، سید محمود؛ قربانی، فرشید؛ احمدی فرد، نصرا...؛ و شکری، زهرا. (۱۳۸۵). مقایسه ارتباط طول، سن، جنسیت و وزن با غلظت جیوه در اندام‌های مختلف ماهی شاه کولی (*Chalcalburnus chalcalburnus*) تالاب انزلی، ایران. مجله علوم و فنون دریایی ایران، ۵(۳-۴)، ۲۳-۳۱.
- رحمانی، علیرضا؛ سلیمانی امین آباد، مهتری؛ عسگری، قربان؛ و برجسته عسگری، فاطمه. (۱۳۸۹). حذف نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم و منیزیم صفر ظرفیتی از محلول‌های آبی. مجله سلامت و محیط، ۳(۴)، ۴۶۱-۴۷۴.
- عربی، فاطمه؛ و عسگری، قربان. (۱۳۹۲). بررسی فرایند حذف نیترات از محلول آبی از طریق زئولیت 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؛ شیعی، رضا؛ و قیصری، امید. (۱۳۸۹). جداسازی یون‌های UO_2^{2+} و F^- توسط گاما آلومینا از محلول‌های حاوی NO_3^- و F^- . مجله علوم و فنون هسته‌ای، ۱(۵۴)، ۲۵-۳۶.
- کاشکی، ثریا؛ حسنی، امیر حسام؛ و بیاتی، آیدا. (۱۳۹۶). بررسی عملکرد زئولیت‌های 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.

ناتیج، ام البنین؛ محسنی بندپی، انوشیروان؛ جنیدی جعفری، احمد؛ اسرافیلی، علی؛ و رضایی کلاتتری، روشنگر. (۱۳۹۱). حذف نیترات از آب با استفاده از نانو ذرات آهن صفر نشانده شده بر زئولیت. *مجله سلامت و محیط*، ۵(۳)، ۳۴۳-۳۵۴.

نپتون، محمد؛ نحوی نیا، محمد جواد؛ مظفری، جواد؛ و زنده دل، مژگان. (۱۴۰۲). بررسی کارایی زئولیت در حذف نیترات از پساب شهری توسط ذرات نانو Fe_3O_4 در مقیاس صنعتی. *مجله پژوهش آب ایران*، ۱۷(۲)، ۱۱۱-۱۲۰.

نیسی، عبدالکازم؛ بابایی، علی اکبر؛ وثوقی، مهدی؛ مظفری، صفیه. (۱۳۹۰). بررسی کارایی زئولیت‌های کلینوپتیلولایت اصلاح شده با سورفکتانت‌های هگزا دسیل تری متیل آمونیوم کلراید و n ستیل پیریدینیوم بروماید در حذف نیترات از محلول‌های 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. *Community 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., & Palannan, 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).
- Naej, 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., & Zendehtdel, M. (2023). Investigation of zeolite efficiency in nitrate removal from urban wastewater by Fe₃O₄ 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 MgCL₂- 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 Mokhatab, 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.

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 fluidize bed columns to compare the results.

Keywords: Bohart Adams Model, Continuous Reactor, Modified Nanozeolite, Nitrate, Thomas Model, Yoon-Nelson Model.