

تصفیه آب‌های آلوده به نیترات با استفاده از میکرو و نانوساختارهای جاذب پوشال نیشکر

معصومه فراستی^{۱*}، سعید برومندنسب^۲، جهانگیر عابدی کوپایی^۳، نعمت‌اله جعفرزاده^۴،
هادی معاضد^۲ و مرتضی سیدیان^۵

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۲/۵)

چکیده

در این بررسی اثر جاذب‌های میکرو و نانوساختار پوشال نیشکر اصلاح شده به منظور حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مختلفی از جمله زمان تعادل، pH، جرم جاذب، غلظت نیترات ورودی و وجود سایر یون‌های رقابتی روی جذب نیترات مورد آزمایش قرار گرفت. pH بهینه برابر ۶، زمان تعادل برابر ۳ ساعت برای جاذب میکرو و ۲ ساعت برای جاذب نانوساختار و جرم بهینه جاذب برابر ۰/۵ گرم به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه نیترات (۱۲۰-۵ میلی گرم بر لیتر)، بازدهی حذف در جاذب میکرو از ۷۸ به ۶۰ درصد و در جاذب نانوساختار از ۸۹ به ۷۰ درصد کاهش یافته است. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های جذب ناپیوسته از مدل سینتیک هوو تبعیت نمود. در آزمایش‌های پیوسته، برای جاذب‌های میکرو و نانوساختار با دبی ۲/۲۷ لیتر در ساعت در غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر نیترات، به ترتیب ظرفیت جذب برابر (۳/۵۱، ۱۰/۵۵ و ۱۷/۲۳ میلی گرم بر گرم) و (۶/۳۹، ۱۲/۷ و ۱۷/۲۸ میلی گرم بر گرم) به دست آمد. نتایج این مطالعه نشان داد که جاذب‌های میکرو و نانوساختار پوشال نیشکر اصلاح شده قابلیت حذف یون‌های نیترات را در حذف نیترات دارا بوده و از بین دو مقیاس، جاذب نانوساختار جذب بالاتری داشت.

واژه‌های کلیدی: ذرات نانوساختار، پوشال نیشکر، آب‌های آلوده به نیترات، حذف نیترات

۱. گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه

۲. گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز

۳. گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۴. دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

۵. گروه آب‌خیزداری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گنبد کاووس، گنبد

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: farasati2760@gmail.com

مقدمه

نیتروژن یکی از عناصر اصلی برای فعالیت‌های کشاورزی می‌باشد. از آنجا که این عنصر به حد کافی در خاک وجود ندارد، جهت تأمین نیاز گیاهان، کشاورزان مجبور به استفاده از کودهای ازته می‌باشند. چهار فرم اصلی نیتروژن در خاک شامل گاز نیتروژن، نیتروژن آلی، نترات آمونیوم و نترات می‌باشند. سرنوشت نترات بسیار پیچیده بوده و ممکن است قبل از ورود به آب‌های زیرزمینی دستخوش تغییرات شیمیایی متعددی گردد. نترات به دلیل قابلیت حلالیت بسیار بالا و عدم نگهداشت توسط خاک، در صورت کاربرد زیاد و هم‌چنین آبیاری بیش از حد به راحتی به خارج از ناحیه ریشه حرکت می‌کند. بنابراین نفوذ آب به خاک از طریق آبیاری و یا بارندگی، به راحتی نیتراتی را که توسط گیاه جذب نشده باشد به آب‌های زیرزمینی منتقل می‌کند. در نتیجه غلظت نترات آب‌های زیرزمینی در مناطق تحت کشت به سرعت افزایش می‌یابد. در صورتی‌که در این مناطق زه‌کش‌های زیرزمینی نصب گردند، نترات شسته شده از طریق زه‌کش‌های زیرسطحی به آب‌های سطحی انتقال می‌یابد (۳ و ۷).

در حذف نترات، تکنیک‌های مختلفی از جمله اسمز معکوس (۱۶)، دیتریفیکاسیون بیولوژیکی (۱۷)، الکترو دیالیز (۱۲) و تبادل یونی (۲) وجود دارد. از بین آنها روش تبادل یونی به عنوان یکی از روش‌های موثر برای حذف نترات از آب‌های آلوده شناخته شده است (۲۲). تاکنون مطالعات زیادی در زمینه حذف آلاینده‌ها با استفاده از جاذب‌های گیاهی صورت گرفته است، نتایج تحقیقات نشان داده است که جاذب‌های گیاهی مورد مطالعه قابلیت بالایی در حذف آلاینده‌ها دارند (۷، ۸، ۱۰، ۱۱، ۱۳ و ۱۴)، البته تاکنون از گیاه پوشال نیشکر برای حذف آلاینده‌ها استفاده نشده است. مواد جاذب ریز (نانو) به دلیل دارا بودن سطح ویژه بالاتر، مکان‌های جذب در سطح آنها بیشتر شده و میزان جذب افزایش می‌یابد. در حجم انبوه، ذرات نانو نسبت به مواد توده‌ای دارای سطوح بسیار بزرگتری می‌باشند. هنگامی‌که اندازه یا بعد یک ماده

به‌صورت پیوسته از یک مقدار بزرگ یا ماکروسکوپی به یک مقدار خیلی کوچک کاهش می‌یابد، در ابتدا خواص یکسان باقی می‌ماند سپس تغییرات کوچکی ظاهر می‌شود تا نهایتاً هنگامی‌که اندازه ذرات به نانومتر رسید، تغییرات اساسی در خواص ایجاد می‌شود (۱). با توجه به مطالب ذکر شده در پژوهش حاضر خصوصیت تبادل یونی جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر به‌صورت ذرات میکرو و نانوساختار به منظور تصفیه آب‌های آلوده به نترات مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

برای رسیدن به اهداف این تحقیق، آزمایش‌ها در دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز انجام گردید. برای آماده‌سازی ماده اولیه، گیاه پوشال نیشکر از مزارع توسعه نیشکر اطراف اهواز تهیه شده و پس از شستشو در هوای آزاد خشک گردید. این مواد پس از خشک شدن توسط آسیاب گلوله‌ای (لوس آنجلس) به اندازه‌های در حد میکرو (کمتر از ۳۳۰ میکرو) و نانوساختار (۳۲۷/۵ نانومتر) خرد گردیدند. برای تهیه ذرات میکرو، جاذب به مدت ۲ ساعت و برای تهیه ذرات نانوساختار، جاذب به مدت ۷ ساعت در دستگاه آسیاب گلوله‌ای قرارداد شد. پس از تهیه ذرات میکرو و نانو ساختار پوشال نیشکر، به منظور ایجاد خاصیت تبادل آنیونی، جاذب‌ها اصلاح گردید. اصلاح جاذب‌ها در دو مرحله انجام گردید. در مرحله اول ۷۸ میلی‌لیتر اپی‌کلروهیدرین (Epichlorohydrin)، ۱۵۲ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین (Triethylamine) و ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول متانول (Methano) را با هم ترکیب کرده و در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد تا با هم واکنش دهند. پس از گذشت زمان ذکر شده، ماده‌ای به‌دست آمد که در مرحله دوم مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله دوم، ۵ گرم از جاذب را با ۳۵ میلی‌لیتر از ماده به‌دست آمده از مرحله اول و ۵ میلی‌لیتر پیریدین (Pyridine) در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۵ درجه قرار داده شد. در نهایت محصول تولید شده را با آب مقطر زیادی

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

که در رابطه بالا: q_e (mg/ g)، ظرفیت جذب تعادلی؛ q_t (mg/ g)، مقدار نیترات جذب شده در زمان t و k_1 (1/min)، ثابت جذب است. مدل سینتیک مرتبه دوم هوو به صورت معادله زیر بیان می‌گردد (۶):

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

که در آن: k_2 (g/ (mg min))، ثابت معادله؛ q_e (mg/ g)، ظرفیت جذب تعادلی؛ q_t (mg/ g)، مقدار نیترات جذب شده در زمان t می‌باشد. هم‌چنین مدل انتشار درون ذره‌ای با استفاده از معادله زیر بیان می‌شود (۲):

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad [5]$$

در این رابطه: k_p ، ثابت معادله (g / (mg min^{0.5})) می‌باشد.

آزمایش‌های جذب پیوسته

جذب در ستون پیوسته با استفاده از ستون با بستر ثابت (قطر داخلی ۲/۸ سانتی متر و ۳۵ سانتی متر ارتفاع ستون) انجام گرفت (شکل ۱). با استفاده از آب شبیه‌سازی شده با غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر نیترات، سیستم تغذیه می‌شد. با استفاده از پمپ پرستالیتیک با دبی جریان ۲/۲۷ لیتر بر ساعت، آب به داخل ستون از طریق جریان رو به بالا پمپ می‌شد. از خروجی ستون در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه‌ای نمونه‌برداری شده و غلظت نیترات نمونه خروجی با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis (model Hach, DR 5000) تعیین گردید. به منظور بررسی اثر یون‌های رقابتی در محلول، با استفاده از ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر نیترات در حضور یون‌های خارجی موجود در آب رودخانه و چاه، حذف نیترات از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد. جدول ۱ مشخصات محلول‌های طبیعی مورد استفاده (آب چاه و آب رودخانه) برای بررسی حذف نیترات در حضور یون‌های خارجی آورده شده است.

شستشو داده تا باقی‌مانده مواد شیمیایی روی جاذب‌ها و ناخالصی‌ها حذف گردد. سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید (۲۲). تصاویر SEM از سطح جاذب‌ها در حالت خام و اصلاح شده تهیه و مورد بررسی قرار گرفت.

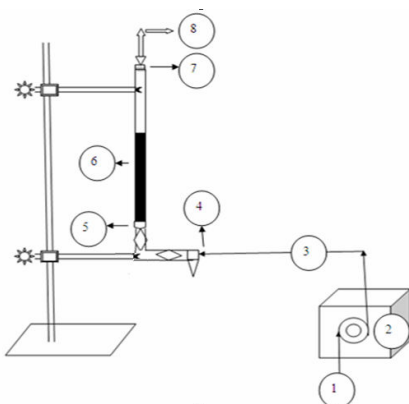
آزمایش‌های جذب ناپیوسته

آزمایش‌های ناپیوسته جذب نیترات از محلول تعادلی با استفاده از جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده در دو مقیاس میکرو و نانو ساختار، تحت شرایط: زمان تماس (۱۰-۲۱۰ دقیقه)، pH (۱۲-۲)، جرم جاذب (۱-۱۰ گرم) و غلظت اولیه نیترات (۱۲۰-۵ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند، سپس از کاغذ صافی عبور داده و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد آنالیز قرار گرفتند. درصد بازدهی حذف و میزان جذب نیترات به ترتیب از روابط (۱) و (۲) تعیین گردید:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad [1]$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad [2]$$

که در روابط بالا: q_e ، میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب (mg/g)؛ C_i ، غلظت اولیه ماده حل شونده (mg/ L)؛ C_f ، غلظت باقی‌مانده ماده حل شونده (mg/ L) پس از سپری شدن زمان تعادل؛ m ، مقدار جاذب (g) و V ، حجم محلول (L) می‌باشد. به منظور مطالعه مکانیزم‌های کنترل‌کننده فرآیند جذب، مدل‌های سینتیک مرتبه اول لاگ‌رگن (Lagergren's pseudo-first-order)، سینتیک مرتبه دوم هوو (Ho's pseudo-second-order)، و انتشار درون ذره‌ای (intra-particle diffusion) مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور انجام آزمایش‌های سینتیک از نیترات با غلظت ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر استفاده گردید. یکی از مدل‌های ساده سینتیک جذب، مدل سینتیک مرتبه اول لاگ‌رگن می‌باشد که معادله آن به صورت (۹):



شکل ۱. تصویر شماتیک ستون جذب در جریان رو به بالا

۱. تغذیه پمپ ۲. پمپ پرستالتیک ۳. ورودی به ستون ۴. شیر یکطرفه
۵. فیلتر شیشه‌ای (۴۰-۰ میکرون) ۶. ستون جذب ۷. فیلتر شیشه‌ای (۴۰-۰ میکرون) ۸. خروجی ستون

جدول ۱. غلظت‌های کاتیون‌ها و آنیون‌های آب رودخانه و آب چاه مورد استفاده (غلظت‌ها برحسب میلی گرم بر لیتر می‌باشند)

آلاینده‌ها	آب رودخانه	آب چاه
نیتрат	۱۲۰	۸۷/۱
کلراید	۴۷۲/۵	۷۰
سولفات	۲۲	۱۴
بیکربنات	۴۵۷/۵	۳۶۶
فسفات	۲/۵	۱/۵

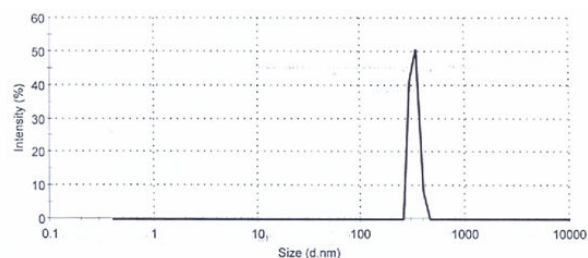
نتایج و بحث

اصلاح شده بیشتر گردیده که نشان‌دهنده تأثیر بیشتر جاذب در جذب نیترات می‌باشد. با توجه به شکل ۴، در حالت اصلاح شده (ب) سطح جاذب نانوساختار نرم‌تر گردیده و منافذ عمیق‌تر گردیده‌اند که نشان‌دهنده حذف ناخالصی‌های آن و قابلیت جذب بهتر نیترات توسط جاذب می‌باشد. نتایج مشابهی توسط وانگ و همکاران (۲۰) به‌دست آمده است. جدول ۱ خصوصیات فیزیکی جاذب مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

نتایج آزمایش‌های ناپیوسته

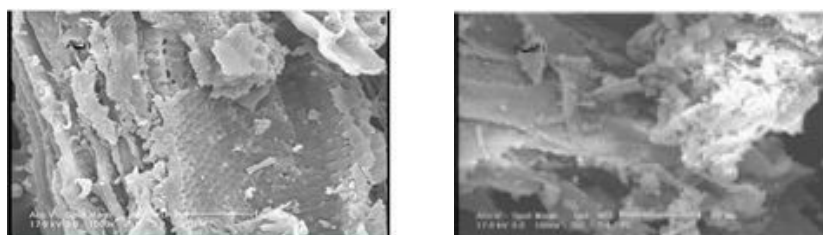
الف) نتایج تعیین pH بهینه: شکل ۵ تغییرات بازدهی حذف با pH را برای جاذب‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد در جاذب میکرو، با افزایش pH محلول از ۲ تا ۶، بازدهی حذف از ۳۸ درصد تا ۶۹ درصد افزایش یافته است

نتایج آنالیز دانه‌بندی ذرات برای جاذب پوشال نیشکر به صورت ذرات نانوساختار در شکل ۲ آورده شده است. با توجه به شکل ۲، منحنی دانه‌بندی از توزیع نرمالی برخوردار بوده و همه ذرات دارای قطر کمتر از ۳۲۷/۵ نانومتر می‌باشند. جاذب‌های میکرو نیز با عبور از الک ۵۰ (۳۳۰ میکرون) به‌دست آمد. جاذب‌های اصلاح شده به دلیل حضور گروه‌های آمونیوم در زنجیره پلیمر دارای واکنش‌پذیری بالا و پایداری شیمیایی بوده و پتانسیل جایگزینی به عنوان تبادل گر آنیونی را داشتند. نتایج اندازه‌گیری میکروسکپ الکترونی SEM نمونه‌های پوشال نیشکر قبل و بعد از اصلاح را در دو مقیاس میکرو و نانوساختار در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد، منافذ و خلل و فرج در جاذب

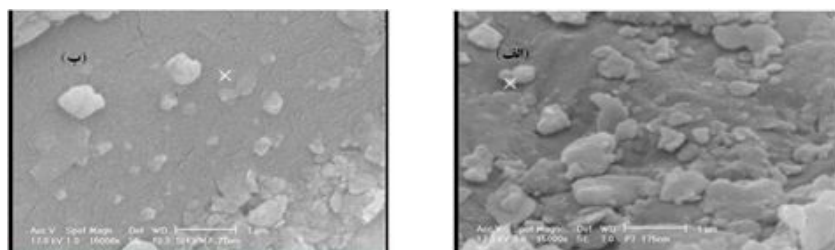


	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	327.5	100.0	30.50
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

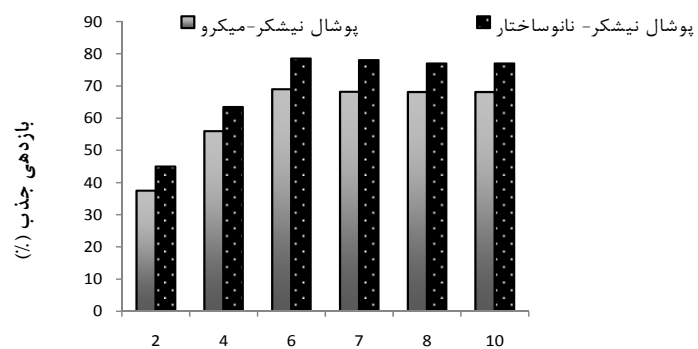
شکل ۲. توزیع اندازه ذرات نانوساختار جاذب پوشال نیشکر



شکل ۳. تصاویر SEM از جاذب میکرو ساختار قبل از اصلاح (الف) و پس از اصلاح (ب)



شکل ۴. تصاویر SEM از جاذب نانوساختار قبل از اصلاح (الف) و پس از اصلاح (ب)



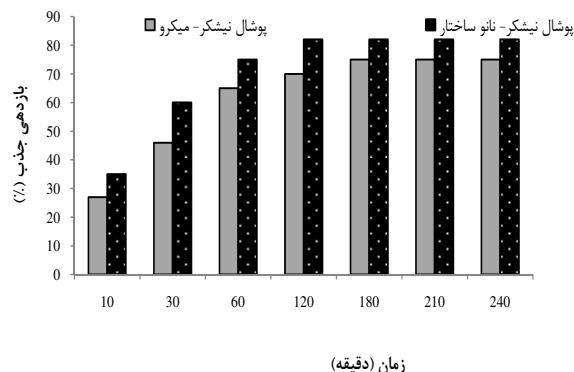
شکل ۵. تغییرات بازدهی جذب با تغییرات pH برای جاذب‌های مورد مطالعه

با توجه به نتایج به دست آمده، pH بهینه جذب برای همه جاذب‌های مورد مطالعه، ۶ به دست آمد. در $pH > 6$ به دلیل پر شدن مکان‌های جذب، دیگر جذبی صورت نگرفته و بازدهی جذب تقریباً ثابت مانده است. هم‌چنین افزایش میزان یون هیدروکسید در pHهای بالا باعث رقابت بین یون هیدروکسید با نیترات در جذب شده و مانع جذب بیشتر نیترات گردیده است. در جاذب نانوساختار پوشال نیشکر با افزایش pH محلول از ۲ تا ۶، بازدهی حذف از ۴۵ درصد تا ۷۹ درصد افزایش یافته است. با افزایش بیشتر pH محلول از ۶ تا ۱۰، بازدهی جذب تقریباً ثابت مانده است. در مقایسه جاذب پوشال نیشکر میکرو و نانوساختار، هر دو جاذب در $pH=6$ ، بالاترین جذب را داشته اند. البته جاذب نانوساختار دارای بازدهی جذب بیشتری بوده است که به دلیل سطح ویژه بیشتر آن نسبت به جاذب میکرو می‌باشد. در توجیه این مسئله می‌توان به بالا بودن سطح ویژه جاذب نانوساختار (به دلیل ریزتر شدن جاذب و افزایش میزان تخلخل) و افزایش تعداد گروه‌های عاملی در جاذب نانوساختار اشاره نمود که با نتایج به دست آمده توسط حمید و ال خیاری (۵) و تهرانی و همکاران (۱۵) مطابقت داشته است. ب) نتایج تعیین زمان تعادل: شکل ۶، تغییرات بازدهی جذب را با تغییرات زمان تماس برای جاذب‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد.

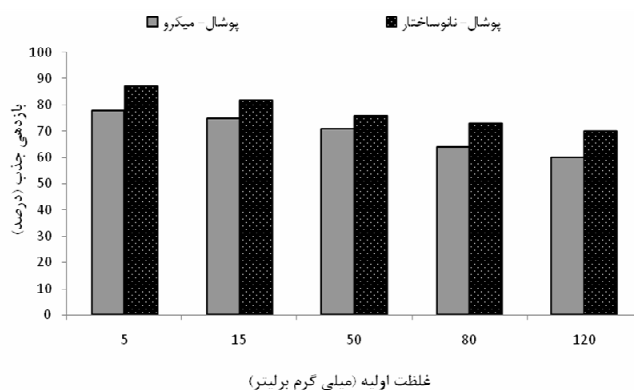
همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، برای جاذب میکرو پوشال نیشکر، در زمان‌های اولیه، سرعت جذب بسیار بالاست، با افزایش زمان تماس از ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه، بازدهی جذب از ۲۷ تا ۷۵ درصد افزایش یافت. با گذشت زمان، شدت جذب نیترات کاهش یافته به طوری که بعد از ۱۸۰ دقیقه، بازدهی جذب به حداکثر مقدار خود رسیده و پس از آن مقدار جذب ثابت گردیده است. برای جاذب نانوساختار، با افزایش زمان تماس از ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه، بازدهی حذف از ۳۵ به ۸۲ درصد افزایش یافت. با گذشت زمان، بازدهی نیترات افزایش یافته اما شدت جذب نیترات کاهش یافته به طوری که در زمان ۱۲۰ دقیقه به بعد، نرخ افزایش میزان

جذب روند تقریباً ثابتی پیدا نموده و بعد از گذشت این زمان، تغییرات محسوسی در میزان جذب مشاهده نگردید. نتایج آزمایش‌های تأثیر زمان تماس بر بازدهی جذب نیترات، بیانگر این نکته است که با افزایش زمان تماس و افزایش فرصت و شانس برخورد یون‌های نیترات با جاذب، مقدار جذب افزایش یافته و جاذب‌های نانوساختار دارای توانایی بیشتری در جذب نیترات بودند. در واقع رابطه‌ای معکوس بین اندازه ذرات و درصد حذف آلاینده‌ها وجود داشته و با کوچک‌تر شدن اندازه ذره‌های جاذب، به دلیل افزایش سطح ویژه و امکان تماس بیشتر یون نیترات با گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب (مکان‌های جذبی)، بازدهی افزایش یافته است. این نتایج مشابه نتایج به دست آمده در تحقیق گوپتا و همکاران (۴) بوده است.

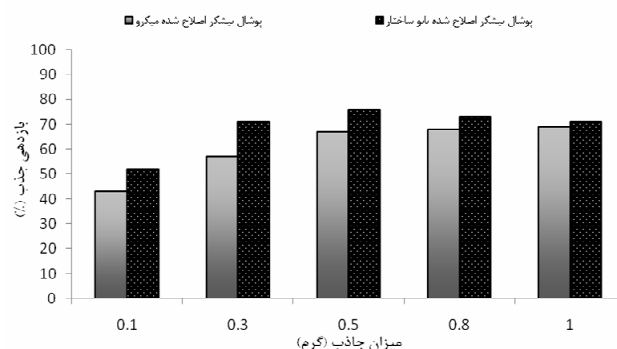
ج) نتایج بررسی اثر غلظت اولیه نیترات: شکل ۷ تغییرات بازدهی جذب نیترات با تغییر غلظت‌های اولیه از ۵ تا ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر را برای دو جاذب مورد مطالعه نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر، بازدهی جذب در جاذب میکرو از ۷۸ به ۶۰ درصد و در جاذب نانوساختار بازدهی جذب از ۸۹ به ۷۰ درصد کاهش یافته است. با توجه به شکل ۷ در همه جاذب‌های مورد مطالعه با افزایش غلظت اولیه نیترات، بازدهی جذب کاهش یافته که با نتایج به دست آمده توسط وهاب و همکاران (۱۸) مطابقت داشته است. د) نتایج تعیین جرم بهینه جاذب: شکل ۸ تغییرات بازدهی جذب نیترات را با افزایش میزان جاذب نشان می‌دهد. با افزایش میزان جاذب میکرو پوشال نیشکر از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، بازدهی جذب نیترات از ۴۳ تا ۶۷ درصد افزایش یافته اما از ۰/۵ تا ۱ گرم جاذب، بازدهی جذب از ۶۷ تا ۶۹ درصد افزایش یافته است. افزایش میزان جاذب از ۰/۵ تا ۱ گرم تأثیر چندانی بر بازدهی جذب نیترات نداشته است. افزایش ناچیز بازدهی جذب در جرم‌های بیشتر از ۰/۵ گرم احتمالاً به دلیل شیغلظت بین جاذب و ماده جذب‌شونده بوده است (۱۵). با افزایش میزان جاذب



شکل ۶. تغییرات بازدهی جذب با زمان برای جاذب‌های مورد مطالعه



شکل ۷. اثر غلظت اولیه نیترات بر بازدهی جذب برای جاذب‌های مورد مطالعه



شکل ۸. بازدهی جذب نیترات در مقادیر مختلف جاذب‌های میکرو و نانوساختار نی و پوشال نیشکر

مدل‌های جذب، منحنی $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t (مدل لاگرگرن)، t/q_t در برابر t (مدل هو) و q_t در برابر $t^{1/2}$ (مدل انتشار درون ذره‌ای) رسم گردید. با مقایسه R^2 و RMSE برای هر کدام، بهترین مدل جذب برای داده‌های آزمایش به‌دست آمد (جدول ۲).

نانوساختار از ۱/۵ تا ۵/۵ گرم، بازدهی جذب نیترات از ۵۲ تا ۷۶ درصد افزایش یافته اما از ۵/۵ تا ۱ گرم جاذب، بازدهی جذب به ۷۱ درصد کاهش یافته است. بنابراین جرم ۵/۵ گرم جاذب به عنوان جرم بهینه جذب نیترات انتخاب شد. به منظور بررسی

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر جذب یون نیتрат توسط جاذب میکرو پوشال نیشکراصلاح شده

مدل	معادله	RMSE	R ²
هوو	$q_e = 0.05 \frac{8/06^2 t}{1 + 0.05(8/06)t}$	0/097	0/99
لاگرگرن	$q_e = 5/09(1 - \exp(-0/06t))$	2/34	0/97
درون ذره‌ای	$q = 0/37t^{1/2} + 2/098$	0/59	0/88

برازش مدل‌های سینتیک جذب نیترات توسط جاذب پوشال نیشکراصلاح شده میکرو

جدول ۲ نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سینتیک یون نیترات توسط جاذب پوشال نیشکراصلاح شده میکرو را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۲، در مدل لاگرگرن، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۵/۰۹ میلی گرم بر گرم) با ظرفیت جذب داده های به دست آمده از آزمایش (۷/۲۴ میلی گرم بر گرم) مطابقت نداشته، اما در مدل هوو، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۸/۰۶ میلی گرم بر گرم) با ظرفیت جذب داده‌های به دست آمده از آزمایش همخوانی بیشتری داشته است. با توجه به جدول ۳، مدل هوو با RMSE کوچک‌تر و R² بزرگ‌تر، برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی داشته است. مدل هوو مقدار ظرفیت جذب شده توسط جاذب میکرو را ۹ میلی گرم بر گرم و مدل لاگرگرن ۶/۸۲ میلی گرم بر گرم تخمین زده است. در مدل لاگرگرن، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۶/۸۲ میلی گرم بر گرم) با ظرفیت جذب داده‌های به دست آمده از آزمایش (۸/۴۴ میلی گرم بر لیتر) تطابق نداشت. در مدل هوو، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۹ میلی گرم بر گرم) با ظرفیت جذب داده‌های به دست آمده از آزمایش همخوانی بیشتری داشت. معادلات رگرسیونی به دست آمده در مدل انتشار درون ذره‌ای همه جاذب‌های مورد مطالعه دارای عرض از مبدأ غیر صفر بودند. این نتیجه نشان می‌دهد که انتشار درون ذره‌ای مرحله کنترل‌کننده‌ای برای انتقال جرم در شروع آزمایش‌های جذب نبوده است. از بین جاذب میکرو و نانوساختار پوشال نیشکر، جاذب نانوساختار دارای ظرفیت جذب بیشتری در هر دو مدل هوو و همکاران و لاگرگرن، نسبت به جاذب میکرو بوده است.

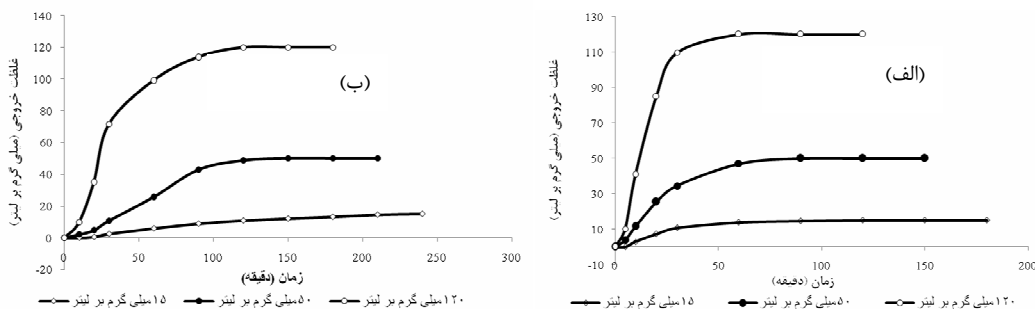
از بین مدل‌های مورد مطالعه، مدل هوو و همکاران مطابقت بیشتری با داده‌های آزمایشی داشت. نتایج مشابه توسط محققان دیگر گزارش شده است (۱۹ و ۲۰).

نتایج آزمایش‌های پیوسته

تغییرات غلظت خروجی نیترات با تغییرات زمان برای جاذب‌های مورد مطالعه با دبی ۲/۲۷ لیتر در ساعت در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۹ الف در غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر، در اولین خروجی از ستون به ترتیب غلظت خروجی ۲/۹، ۳/۹۹ و ۱۰/۳۴ میلی گرم بر لیتر و با گذشت زمان، غلظت خروجی افزایش یافته و از زمان ۹۰ دقیقه (غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر)، ۶۰ دقیقه (غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر) و ۳۰ دقیقه (غلظت ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر) به بعد جاذب توانایی جذب خود را از دست داده است. مطابق شکل ۹ ب در غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر، در اولین خروجی از ستون، غلظت خروجی ۰/۱، ۰/۷۵ و ۳ میلی گرم بر لیتر حاصل گردید و با گذشت زمان با افزایش غلظت خروجی روبه‌رو بود. از زمان ۲۴۰ دقیقه (غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر)، ۲۱۰ دقیقه (غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر) و ۱۸۰ دقیقه (غلظت ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر) به بعد جاذب توانایی جذب خود را از دست داده و راندمان جذب به سمت صفر میل پیدا کرد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت نیترات ورودی، جاذب زودتر پر شده و زمان فرسودگی کوتاه‌تر گردیده است. هم‌چنین در غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر نیترات، برای جاذب‌های میکرو و نانوساختار به ترتیب ظرفیت جذب برابر (۳/۵۱، ۱۰/۵۵ و ۱۷/۲۳ میلی گرم

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر جذب یون نیترات توسط جاذب نانوساختار پوشال نیشکر اصلاح شده

مدل	معادله	RMSE	R ²
هرو	$q_e = \frac{0.008 \cdot 9^2 t}{1 + 0.008(9)t}$	۰/۲۹	۰/۹۹
لاگ‌گرن	$q_e = 6/82(1 - \exp(-0/034t))$	۲/۹۰۹	۰/۹۸
درون ذره ای	$q = 0/353t^{1/2} + 3/705$	۲/۶۴	۰/۷۵



شکل ۹. غلظت خروجی با گذشت زمان توسط جاذب اصلاح شده (الف) جاذب میکرو (ب) جاذب نانوساختار

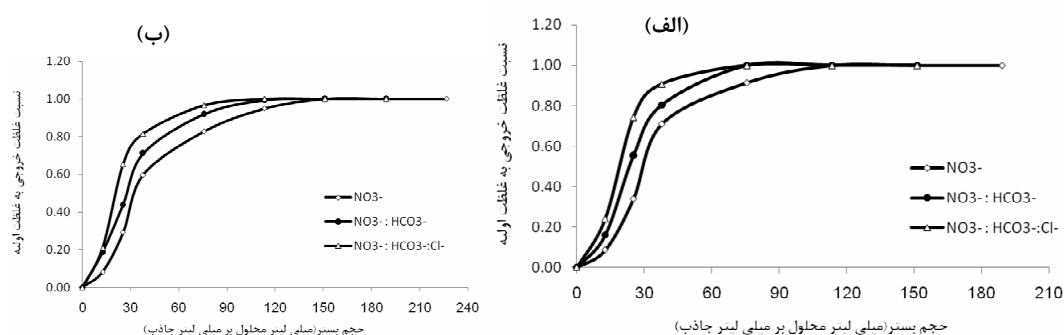
محلول ساخته شده از آب مقطر ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت آن در آب چاه ۸۷ میلی گرم بر لیتر بود. شکل ۱۰ تغییرات نسبت غلظت خروجی به غلظت اولیه با حجم بستر را در جاذب پوشال اصلاح شده میکرو برای دبی ۲/۲۷ لیتر بر ساعت نشان می‌دهد. ظرفیت‌های کل و نقطه شکست به‌دست آمده برای جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر میکرو و نانوساختار با دبی ۲/۲۷ لیتر بر ساعت در جدول ۴ و ۵ ارائه گردیده است.

با توجه به شکل ۱۰ و جدول‌های ۴ و ۵، برای محلول حاوی نیترات (NO_3^-)، آب چاه ($\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^-$) و آب رودخانه ($\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$) نقطه فرسودگی (Exhaustion) به‌ترتیب پس از ۱۱۳/۴، ۷۵/۶ و ۷۵/۶ برابر حجم بستر) و ۱۵۱/۲، ۱۵۱/۲ و ۷۵/۶ برابر حجم بستر) برای جاذب میکرو و نانوساختار به‌دست آمد. ظرفیت جذب برای آب ساختگی، آب رودخانه و آب چاه برای جاذب میکرو و نانوساختار به‌ترتیب برابر با ۹/۲۳، ۱۷/۲۸ و ۸/۲۸ میلی گرم بر گرم) و ۱۷/۷۸، ۹/۳۸ و ۹/۱۹ میلی گرم بر گرم) به‌دست آمد. در محلول حاوی نیترات، بالاترین ظرفیت جذب به‌دست آمد ولی هنگامی که از آب چاه

بر گرم) و (۶/۳۹، ۱۲/۷ و ۱۷/۲۸ میلی گرم بر گرم) به‌دست آمد. با افزایش غلظت نیترات ورودی، ظرفیت جذب بیشتر شده که احتمالاً ناشی از شیب غلظت می‌باشد که فرایند جذب را افزایش داده است، ولی به سرعت تمام مکان‌های جذب پر شده، بنابراین کل نیترات جذب شده کاهش یافت. نتایج مشابه در گزارش‌های سایر محققان به‌دست آمد (۱۹ و ۲۴). همان‌طور که مشاهده می‌شود جاذب نانوساختار نسبت به میکروساختار دارای ظرفیت جذب بیشتری بوده که نشان‌دهنده سطح ویژه بالا و افزایش مکان‌های جذب در جاذب نانوساختار می‌باشد.

نتایج بررسی اثر یون‌های رقابتی بر حذف نیترات توسط جاذب‌های مورد مطالعه

با توجه به این‌که آب رودخانه حاوی کلراید و بی‌کربنات با غلظت بالا (۴۷۲/۵ و ۴۵۷/۵ میلی گرم بر لیتر) و آب چاه دارای بی‌کربنات با غلظت ۳۶۶ میلی گرم بر لیتر و کلر با غلظت ۷۰ میلی گرم بر لیتر بود، بازدهی حذف نیترات در حضور این یون‌های رقابتی بررسی گردید. غلظت نیترات در آب رودخانه و



شکل ۱۰. اثر یون‌های کلراید و بیکربنات بر حذف نیتрат توسط جاذب پوشال نیشکر (الف) میکرو (ب) نانوساختار

جدول ۴. داده‌های ستون جذب برای حذف نیترات از محلول آبی توسط جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر میکرو

NO ₃ :HCO ₃ :Cl ⁻	NO ₃ :HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر میکرو
۱۲/۶	۱۲/۶	۱۲/۶	نقطه شکست (BV) (میلی لیتر جاذب / میلی لیتر)
			ظرفیت در نقطه شکست
۱/۱	۰/۸	۱/۳	میلی لیتر جاذب/میلی گرم نیترات
۶/۲	۴/۷	۷/۰	گرم جاذب/میلی گرم نیترات
۱۵۱/۲	۱۵۱/۲	۱۸۹	کل حجم بستر (میلی لیتر جاذب/میلی لیتر)
			ظرفیت کل
۱/۶	۱/۵	۳۰۱	میلی لیتر جاذب/میلی گرم نیترات
۹	۸/۳	۱۷/۲	گرم جاذب/میلی گرم نیترات

جدول ۵. داده‌های ستون جذب برای حذف نیترات از محلول آبی توسط جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر نانوساختار

NO ₃ :HCO ₃ :Cl ⁻	NO ₃ :HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر نانوساختار
۱۲/۶	۱۲/۶	۱۲/۶	نقطه شکست (BV) (میلی لیتر جاذب / میلی لیتر)
			ظرفیت در نقطه شکست
۱/۲	۸۶/۱	۱/۳	میلی لیتر جاذب/میلی گرم نیترات
۵/۲	۳/۹	۶/۰	گرم جاذب/میلی گرم نیترات
۱۸۹	۱۸۹	۲۲۶/۸	کل حجم بستر (میلی لیتر جاذب/میلی لیتر)
			ظرفیت کل
۲/۱	۲/۰	۳/۹	میلی لیتر جاذب/میلی گرم نیترات
۹/۴	۹/۲	۱۷/۸	گرم جاذب/میلی گرم نیترات

استفاده گردید، بین املاح موجود در آب چاه، غلظت یون بیکربنات نیز بالا بود، به دلیل افزایش برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین بار منفی بیکربنات و بار مثبت گروه آمونیوم، جذب بیکربنات افزایش یافت. بنابراین ظرفیت جذب نیترات در حضور بیکربنات کاهش یافته است. هنگامی که از آب رودخانه استفاده گردید علاوه بر نیترات، غلظت یون‌های کلر و بیکربنات نیز بالا بود به همین دلیل حذف نیترات تحت تأثیر این یون‌ها قرار گرفت. غلظت بالای کلر در آب باعث افزایش املاح محلول در آب شده که بازدهی حذف نیترات را کاهش داده‌اند. هم‌چنین بین یون‌های بیکربنات، نیترات و کلر، یون کلر دارای شعاع یونی کوچک‌تر و چگالی بار بیشتری بوده که باعث گردیده که در حضور این یون‌ها، کلر موجود در محلول با کلر موجود در ساختار جاذب جایگزین شده و ظرفیت جذب یون‌های نیترات را توسط گروه‌های آمونیوم موجود در جاذب کاهش داده است. یون بیکربنات نیز به دلیل غلظت خیلی بالای آن سریع‌تر از نیترات، توسط جاذب جذب گردیده است.

به‌دست آمده از آزمایش‌های جذب در فرآیند ناپیوسته از مدل سینتیک مرتبه دوم تبعیت نمود. از مزایای این مدل این است که ظرفیت جذب، ضرایب ثابت مدل و میزان جذب اولیه در هر زمان توسط مدل پیش‌بینی می‌گردد. هم‌چنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نیترات ورودی، تمام مکان‌های جاذب به سرعت پر شده، بنابراین زمان شکست و کل نیترات جذب شده کاهش یافت. با توجه به نتایج به‌دست آمده، جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده به‌صورت ذرات میکرو و نانوساختار به عنوان جاذب آنیونی دارای قابلیت بالایی در حذف نیترات از محلول آبی بوده و مقایسه دو مقیاس میکرو و نانوساختار نشان داد که جاذب با ذرات نانوساختار بهتر عمل نموده و بازدهی حذف نیترات بیشتری داشت که احتمالاً به دلیل ریزتر بودن ذرات جاذب و در نتیجه دارا بودن سطح ویژه بالاتر، مکان‌های جذب در سطح آن بیشتر شده و میزان جذب افزایش یافته است.

سپاسگزاری

این تحقیق بخشی از رساله دکتری بوده و قسمتی از هزینه‌های آن از طریق سازمان آب و برق خوزستان تأمین گردیده است. بدین وسیله از همکاری آنها کمال تشکر را داریم.

نتیجه‌گیری

با افزایش غلظت نیترات از بازدهی حذف کاسته شده و با افزایش غلظت ماده جاذب، بازدهی حذف بیشتر گردید. نتایج

منابع مورد استفاده

- آهن‌گروپور، آ. ۱۳۸۷. تولید نانولوله‌های کربنی در مقیاس زیاد و بررسی ساخت لایه‌های نازک آنها به روش رسوب بخار شیمیایی (cvd). پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز.
- Fernandez-Olmo, I., J.L. Fernandez and A. Irabien. 2007. Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins. Sep. Purif. Technol. 56: 118-125.
- Freeze, R. A. and J. A. Cherry. 1979. Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. 604 p.
- Gupta, V. K., C. K. Jain, I. Ali, M. Shahram and V. K. Saini. 2003. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. Water Res. 37(16): 4038-4044.
- Hamdi-Karaoglu, M., M. Dogan and M. Alkan. 2009. Removal of cationic dyes by kaolinite, Micropor. Mesopor. Mat. 122: 20-27.
- Ho, Y. S., D. A. J. Wase and C. F. Forster. 1996. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. Environ. Technol. 17:71-77.
- Kannan, N. and T. Veemaraj. 2010. Detoxification of toxic metal ions by sorption on to activated carbon from brasiliensis bark – a comparative study. Global NEST J. 10: 20-40.
- Kumar, U. and M. Bandypadhyay. 2006. Sorption of Cadmium from Aqueous Solution Using pretreated Rice Husk. Biores. Technol. 97: 104-109.

9. Lagergren, S. 1898. About the theory of so – called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24(4): 1-39.
10. Mishra, P.C. and R. K. Patel. 2009. Use of agricultural waste for the removal of nitrate- nitrogen from aqueous medium. *J. Environ. Manage.* 90: 519-522.
11. Mizuta, K., T. A. Matsumoto, Y. Hatate, K. Nishihara and T. Nakanishi. 2004. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresour. Technol.* 95:255–257.
12. Mohamed, A.M.O. 2002. Development of a novel electro-dialysis based technique for lead removal from silty clay polluted soil. *J. Hazard. Mater.* 90: 297–310.
13. Mohan, S. and R.Gandhimathi.2009. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 169: 351–359.
14. Tarley, C. R. T., S. L. C. Ferreira and M. A. Z. Arruda. 2004. Use of Modified Rice Husks as a Natural Soil Adsorbent of Traca Mrtals: Characterisation and Development of an On-line Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination by FASS. *J. Microchem.* 77: 163-175.
15. Tehrani-Bagha, A.R., H. Nikkar, N.M. Mahmoodi, M. Markazi and F.M. Menger. 2011. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination* 266: 274–280.
16. . Thorneby, L. and K. Persson. 1999. Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis. *J. Agric. Eng. Res.* 74: 159–170.
17. Uygur, A. and F.Karg. 2004. Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. *J. Environ. Manage.* 71: 9–14.
18. Wahab, M., S. Jellali and N. Jedidi. 2010. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresour. Technol.* 101: 5070-5075.
19. Wang, Y., B.Y. Gao, W.W. Yue and Q.Y. Yue. 2007. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids Surf. A* 308: 1-5.
20. Wang, F.Y., H. Wang and J. Wei Ma. 2010. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *J. Hazardous Materials* 177:300-306.
21. Wilhelm, S. R., S. L. Schiff and J. A. Cherry. 1994. Biogeochemical evolution of domestic wastewater in septic systems: I. Conceptual model. *Ground Water* 32:905-916.
22. Xing, X., B. Gao, Q. Yue and Q.Q. Zhong. 2010. Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresour. Technol.* 101: 8558–8564.