

ارزیابی کارایی زئولیت اصلاح شده در حذف نیترات زه آب کشاورزی با استفاده از ستون‌های با بستر ثابت

زهرا باقری خلیلی، محمدعلی غلامی سفیدکوهی^{۱*}، مجتبی خوش‌روش و جمال عباس پلنگی

دانش آموخته کارشناسی ارشد رشته مهندسی آبیاری و زهکشی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری، ایران.

zahrabagheri587@gmail.com

دانشیار گروه مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری، ایران.

magholamis@yahoo.com

استادیار گروه مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری، ایران.

khoshravesh_m24@yahoo.com

دانشجوی دکتری رشته آبیاری و زهکشی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری، ایران.

jamalpalangi@yahoo.com

چکیده

نیترات از گسترده‌ترین آلاینده‌های آب‌های زیرزمینی و سطحی است که مقدار بیش‌ازحد آن در منابع آبی بر سلامت انسان و دام تأثیری گذارد. در میان روش‌های مختلف حذف نیترات، روش جذب سطحی، به علت سادگی، به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی و کارایی مورد توجه است. در پژوهش حاضر اثر متغیرهای pH (چهار، شش و هشت)، نرخ جریان (۸، ۱۱ و ۱۶ میلی‌لیتر بر دقیقه)، ارتفاع بستر (۴۰، ۵۰ و ۶۰ سانتی‌متر) و قطر ستون (۴۵، ۵۷ و ۶۷ میلی‌متر) در حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از ستون‌های زئولیت اصلاح شده بررسی شد. برای تعیین سطح ویژه و قطر خلل و فرج از آنالیز BET استفاده شد. مورفولوژی و ساختار کانی زئولیت مورد مطالعه با استفاده از آنالیزهای تعیین پراش پرتو ایکس (XRD)، اسپکتروسکوپی اشعه ایکس انرژی متفرق (EDS) و عکس‌برداری میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برای اصلاح سطح زئولیت‌ها، از محلول هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم برآمید به غلظت ۲۵ میلی‌مولار استفاده شد. زه آب کشاورزی با غلظت ۸۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، به صورت مصنوعی با حل کردن نمک پتاسیم نیترات در آب مقطر در آزمایشگاه تهیه شد. نتایج آنالیزها نشان داد که نمونه زئولیت از نوع کلینوپتیلولایت به ترتیب با سطح ویژه و میانگین قطر خلل و فرج ۱۱/۹۸۴ مترمربع در گرم و ۱۵/۲۹۵ نانومتر است. یافته‌ها نشان داد که تغییرات pH، نرخ جریان، ارتفاع بستر و قطر ستون بر شاخص‌های مختلف منحنی رخنه اثر معنی‌دار (در سطح پنج درصد) دارد. حداکثر مقدار جذب در pH=۶ رخ داد، در حالی که حداکثر راندمان جذب (۶۵/۲۴ درصد) در pH=۸ حاصل شد. کاهش نرخ جریان باعث افزایش راندمان حذف نیترات شد، اما بیشترین مقدار جذب (۰/۲ میلی‌گرم بر گرم) در نرخ جریان ۱۱ میلی‌لیتر در دقیقه رخ داد. بیشترین مقدار جذب و راندمان حذف به ترتیب در ارتفاع بستر ۶۰ سانتی‌متر و قطر ستون ۶۷ میلی‌متر رخ داد.

واژه‌های کلیدی: ارتفاع بستر، راندمان حذف نیترات، قطر ستون، نرخ جریان، منحنی رخنه

۱- آدرس نویسنده مسئول: گروه مهندسی آب، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری

* - دریافت: بهمن ۱۳۹۶ و پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۷

مقدمه

نیترات از گسترده‌ترین آلاینده‌های آب‌های زیرزمینی و سطحی است. استفاده بیش‌ازحد کودهای شیمیایی در کشاورزی، آبی‌پروری، فاضلاب‌های شهری، فضولات انسانی و حیوانی، مخازن سپتیک، تولید مواد شوینده و فرآوری مواد معدنی و صنعتی از منابع اصلی ورود نیترات به محیط‌های آبی است (ویسمن و هامر، ۲۰۰۵). مکان‌هایی که کشاورزی در آنجا تراکم فراوان دارد، خطر زیادی برای آلودگی نیتراتی آب‌های زیرزمینی و سطحی ایجاد می‌کنند (مک‌ایتتایر و ویتز ۲۰۰۴؛ مک‌ایتتایر و همکاران، ۲۰۰۳). مقدار و زمان استفاده از نهاده‌ها در مرحله رشد گیاهان، زمان آبیاری، عملیات زهکشی و اقدامات حفاظتی تعیین‌کننده تأثیر کودها، آفت‌کش‌ها و مواد اصلاح‌کننده بر کیفیت زه آب است. به‌عنوان مثال در پژوهشی حداکثر مقدار نیترات خروجی در زمان کشت کلزا از زهکشی با عمق ۹۰ سانتی‌متر و فاصله ۳۰ متر، ۵۷ میلی‌گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد، این در حالی است که این مقدار برای زهکشی با عمق ۶۵ سانتی‌متر و فاصله ۳۰ متر، دو میلی‌گرم در لیتر بود (دوستی و همکاران، ۱۳۹۶). نیترات و نیتريت واردشده به منابع آب می‌تواند بر سلامتی انسان و دام تأثیرگذار باشد. مقدار بالای یون نیترات در آب آشامیدنی باعث بروز مشکلات و بیماری‌های متعدد از جمله مت‌هموگلوبینیا^۱ یا سندروم نوزاد کبود^۲ در نوزادان شده و پتانسیل ایجاد ترکیبات سرطان‌زا نیتروزآمین^۳ در بزرگسالان را دارد (سلیمانی و همکاران، ۱۳۸۷). استاندارد ایران حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب نیترات و یا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب نیتروژن تعیین نموده است (استاندارد ایران، ۱۹۹۷).

از مهم‌ترین روش‌ها برای حذف نیترات جذب سطحی، تبادل یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز و رسوب‌گذاری است. در بین روش‌های حذف نیترات، جذب

سطحی به‌دلیل سهولت عملیات، سادگی طراحی و به‌صرفه بودن از لحاظ اقتصادی (در صورت استفاده از جاذب ارزان‌قیمت) موردتوجه است (باتنگر و سیلینا، ۲۰۱۱؛ خان و همکاران، ۲۰۱۱).

ژئولیت یک جاذب قوی، تبادلگر یون با ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد گزینش‌پذیری کاتیون و راندمان بالای جذب است (ژینگ و همکاران، ۲۰۰۸). ژئولیت از یک شبکه وسیع سه‌بعدی دارای واحدهای TO_4 چهاروجهی (Al یا Si) تشکیل شده است. یون‌های آلومینیوم موجود در اسکلت ژئولیت، یک شبکه بار منفی ایجاد می‌کند که مانع از تبادل نیترات و دیگر یون‌های منفی می‌شود، به همین دلیل برای حذف آنیون‌هایی مثل نیترات، اصلاح این کانی‌ها با استفاده از سورفکتانت‌ها ضروری است (سلیمانی و همکاران، ۱۳۸۷؛ ماسوکوم و همکاران، ۲۰۱۱؛ نیسی و همکاران، ۱۳۹۵).

در اکثر پژوهش‌های جذب سطحی، حذف هر آلاینده مورد مطالعه، به‌صورت منقطع مورد بررسی قرار می‌گیرد، اما آنچه در عمل در خصوص فرایند جذب سطحی با جاذب صورت می‌گیرد، استفاده از ستون‌های جاذب است (کیانی و همکاران، ۱۳۹۲). آزمایش ستون‌های جاذب، دارای مزایای قابل‌توجهی، مانند، تصفیه حجم زیادی از پساب، سهولت در افزایش مقیاس نسبت به مقیاس آزمایشگاهی، عملیات ساده و کاهش نیاز به جاذب است (هی و همکاران، ۲۰۱۶؛ نگوین و همکاران، ۲۰۱۵). طراحی ستون بستر ثابت، نیازمند درک وابستگی عملکرد ستون به پارامترهای عملیاتی از قبیل ارتفاع بستر و یا توده، غلظت محلول و میزان جریان است. در پژوهش ماسوکوم و همکاران (۲۰۱۱) عملکرد ستون‌های ژئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت^۴ (SMZ) با کاهش ارتفاع بستر و غلظت اولیه نیترات، افزایش یافت و تغییر در سطح مقطع جریان در جرم یکسان جاذب تأثیری در جذب نداشت. در پژوهشی دیگر، ظرفیت جذب ژئولیت اصلاح‌شده به‌وسیله نمک‌طعام

³ Nitrosamine

⁴ Surfactant Modified Zeolite

¹ Methemoglobinemia

² Blue Baby

ژئولیت مورد استفاده و همچنین تعیین نوع عناصر موجود در جاذب، از آنالیزهای تعیین پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) و اسپکتروسکوپی اشعه ایکس انرژی متفرق^۳ (EDS)، برای تعیین سطح ویژه از آنالیز^۴ BET با استفاده از نمودار جذب و واجذب گاز نیتروژن (N₂) و برای تعیین مورفولوژی سطحی از عکس برداری میکروسکوپی الکترونی روبشی^۵ (SEM) استفاده شد. به منظور بررسی خواص جذبی ژئولیت طبیعی، ظرفیت تبادل کاتیونی^۶ (CEC) به روش استات سدیم (چاپمن، ۱۹۶۵) محاسبه شد.

به منظور افزایش جذب نیترات با استفاده از ژئولیت، از ماده هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمایید^۷ (HDTMABr) به عنوان اصلاح کننده استفاده شد. در این صورت، با در نظر گرفتن غلظت حد بحرانی میسل شدن^۸ (CMC) ماده HDTMA⁺ که برابر با ۱/۸ میلی مول بر لیتر است، برای اصلاح ژئولیت از غلظت ۲۵ میلی مول در لیتر استفاده شد (نیسی و همکاران، ۱۳۹۵). برای این منظور ۴۰۰ گرم از ژئولیت خام با ۱/۲ لیتر محلول اصلاحی (غلظت ۲۵ میلی مولار) در ارلن دو لیتری به مدت ۱۲ ساعت روی شیکر قرار گرفت. ژئولیت حاصل با آب مقطر به خوبی شسته و در هوا خشک شد.

آزمایش های ستونی

به منظور ارزیابی قابلیت ژئولیت اصلاح شده در حذف نیترات در فرم آزمایش های پیوسته، از لوله های پی وی سی و پلی اتیلن به عنوان ستون های بستر ثابت استفاده شد. پشم شیشه برای جلوگیری از خروج جاذب، در ابتدا و انتهای ستون به کار گرفته شد. در تمامی آزمایش ها با در نظر گرفتن حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی (۱۰ میلی گرم در لیتر برحسب نیتروژن)، محلول نیترات به صورت مصنوعی با غلظت ۸۰ میلی گرم در لیتر با حل کردن نمک پتاسیم نیترات در آب مقطر در آزمایشگاه تهیه شد. برای

حرارتی لانتان کلرید^۱، با افزایش عمق بستر و غلظت ورودی و کاهش دبی جریان پساب برای هر دو آلاینده فسفات و آمونیوم افزایش یافته است (هی و همکاران، ۲۰۱۶). آزمایش های کیانی و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد که جذب سطحی منگنز در ستون بستر ثابت با استفاده از ماسه، به شدت به دبی جریان، غلظت و ارتفاع بستر وابسته است. مهدوی و همکاران (۱۳۹۰) طی آزمایش های ناپیوسته ثابت و متحرک نشان دادند که ژئولیت اصلاح شده کارایی خوبی در جذب نیترات از محلول های آزمایشگاهی و زه آب کشاورزی دارد. در پژوهشی دیگر ژئولیت های اصلاح شده با استفاده از دو نوع سورفکتانت به عنوان جاذب نیترات در آزمایش های ناپیوسته آزمایش شد. نتایج نشان داد که حداکثر راندمان حذف نیترات برای هر دو ژئولیت اصلاح شده در pH برابر هفت بود (نیسی و همکاران، ۱۳۹۵). با توجه به پژوهش های انجام شده، انجام آزمایش به منظور بررسی تأثیر پارامترهایی مانند pH، نرخ جریان، ارتفاع بستر، قطر بستر و در ستون های جاذب در مقیاس بزرگ آزمایشگاهی، ضروری به نظر می رسد. از این رو این پژوهش با هدف بررسی پارامترهای عملیاتی در ستون های جذب (نرخ جریان، ارتفاع بستر و قطر بستر) در عملکرد ژئولیت اصلاح شده در جذب نیترات از زه آب کشاورزی انجام شد.

مواد و روش

آماده سازی جاذب

ژئولیت های مورد استفاده در این پژوهش، از معادن استان سمنان تهیه شد. بعد از جداسازی ژئولیت ها به اندازه ۰/۵ تا یک میلی متر، برای حذف گردوغبار و یون های موجود در سطح ژئولیت، با استفاده از آب مقطر در چندین نوبت شسته و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای مشخص کردن نوع

⁵ Scanning Electron Microscope

⁶ Cation Exchange Capacity

⁷ Hexadecyltrimethylammonium

⁸ Critical Micelle Concentration

¹ NaCl-Thermal-LaCl₃

² X-Ray Diffractometer

³ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

⁴ Brunauer, Emmett and Teller

و باقی نمونه‌ها تا زمان اشباع با فاصله زمانی دو ساعت) نمونه‌برداری شد. نمونه‌های خروجی در سل‌های ۱۵ میلی-لیتری ریخته و سپس غلظت نیترات با استفاده از روش استاندارد NO₃⁻(B)-4500 و دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Cary-Eclipse اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری، غلظت نیترات در طول موج‌های ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر قرائت شد (نائیج و همکاران، ۱۳۹۱).

منحنی رخنه

در فرایند جذب در ستون جاذب با بستر ثابت، عملکرد ستون به وسیله منحنی رخنه توصیف می‌شود. زمان رخنه و شکل منحنی رخنه از ویژگی‌های مهم برای مدل-سازی دینامیکی فرایند جذب و طراحی ستون بستر ثابت است، زیرا آن‌ها به طور مستقیم در امکان‌سنجی اقتصادی در فرایند جذب تأثیر گذارند (گلی و یوپادحیایولا، ۲۰۱۶). یک منحنی رخنه، نشان‌دهنده نحوه بارگذاری یون موجود در محلول بر بستر ستون جاذب است که در آن تغییرات غلظت خروجی نرمال شده (C_t/C₀)، به صورت توابعی از زمان یا حجم جریان خروجی ارائه می‌شود.

در این پژوهش، زمانی که غلظت نیترات خروجی به ۴۵ (با توجه به حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی در ایران که معادل ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برحسب نیتروژن، استاندارد ملی ایران، ۱۹۹۷) و ۷۲ میلی‌گرم بر لیتر رسید، به ترتیب زمان رخنه^۱ و زمان اشباع^۲ در نظر گرفته شد. ظرفیت جذب نیترات در نقطه رخنه، ظرفیت جذب در نقطه اشباع و راندمان کل حذف نیترات به ترتیب در رابطه (۱) تا (۳) ارائه شد (گلی و یوپادحیایولا، ۲۰۱۶):

$$q_b = \frac{QC_0 \int_0^{t=b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{M} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{QC_0 \int_0^{t=t} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{M} \quad (2)$$

$$R(\%) = \frac{QC_0 \int_0^{t=t_{total}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{QC_{0t_e}} \times 100 \quad (3)$$

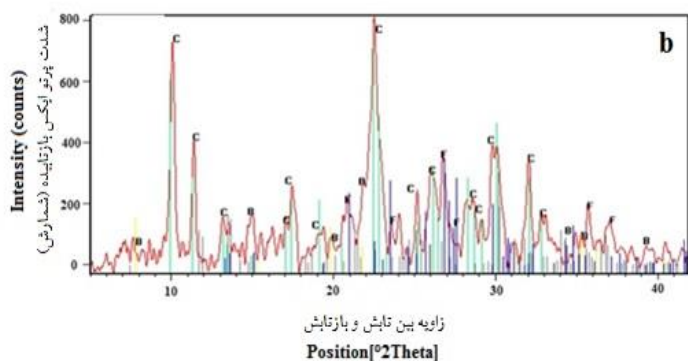
که در آن‌ها:

کاهش خطاهای احتمالی ناشی از وجود گردوغبار در بستر، ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه آب مقطر به داخل ستون پمپاژ شد. در این پژوهش اثر هر یک از متغیرهای pH، نرخ جریان، ارتفاع بستر و قطر بستر ستون در حذف نیترات با استفاده از زئولیت‌های اصلاح شده به صورت مستقل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تیمار و سه تکرار آزمایش شد. از آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه برای مقایسه واریانس تیمارها و از آزمون دانکن برای بررسی وجود و یا عدم وجود اختلاف معنادار بین میانگین تیمارها در سطح پنج درصد استفاده شد. برای بررسی تأثیر pH بر جذب نیترات با بستر زئولیت، محلول یون نیترات با غلظت‌های اسیدی (pH) چهار، شش و هشت با نرخ جریان هشت میلی‌لیتر در دقیقه در ستون‌هایی از بستر زئولیت اصلاح شده با ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۵۷ میلی‌متر تزریق شد. برای تنظیم pH از محلول‌های یک نرمال NaOH و HCl استفاده شد. برای بررسی اثر نرخ جریان، با ثابت نگه‌داشتن ارتفاع و قطر بستر زئولیت اصلاح شده و pH محلول نیترات (به-ترتیب در ۵۰ سانتی‌متر، ۵۷ میلی‌متر و هشت)، از سه نرخ جریان هشت، ۱۱ و ۱۶ میلی‌لیتر در دقیقه استفاده شد. همچنین، برای بررسی اثر ارتفاع بستر جاذب، محلول نیترات با غلظت اسیدی (pH) برابر هشت و نرخ جریان هشت میلی‌لیتر در دقیقه به داخل ستون‌هایی با قطر ثابت ۵۷ میلی‌متر با ارتفاع‌های متفاوت از زئولیت اصلاح شده (۴۰، ۵۰ و ۶۰ سانتی‌متر به ترتیب با جرم جاذب ۹۲۰، ۱۱۰۰ و ۱۳۵۰ گرم) تزریق شد. به منظور بررسی اثر تغییر قطر بستر جاذب در جذب نیترات، از لوله‌هایی با قطر داخلی ۴۵، ۵۷ و ۶۷ میلی‌متر (به ترتیب با جرم جاذب ۶۹۰، ۱۱۰۰ و ۱۵۵۰ گرم) استفاده شد. در این آزمایش pH محلول، نرخ جریان و ارتفاع بستر زئولیت اصلاح شده به ترتیب در ۸، ۸ میلی‌لیتر بر دقیقه و ۵۰ سانتی‌متر ثابت نگه‌داشته شد. در تمام آزمایش‌ها، از خروجی ستون در فواصل زمانی معین (نمونه اول در زمان صفر و نمونه دوم به فاصله یک ساعت

²Exhaustion time

¹Breakthrough time

این عکس از زئولیت طبیعی قبل از اصلاح تهیه شد. ملاحظه می‌شود با وجود این‌که زئولیت‌ها با آب مقطر به خوبی شسته شده‌اند، اما ناخالصی روی سطح وجود دارد. نتایج آنالیز EDS وجود گوگرد در نمونه زئولیت را تأیید می‌کند (جدول ۱). با توجه به نتایج آنالیز EDS، نمونه زئولیت مورد مطالعه با داشتن Si/Al بزرگتر از چهار از نوع کلینوپتیلولایت است (ترابیان و همکاران، ۲۰۱۰). این داده‌ها، نتایج آنالیز XRD را نیز تأیید می‌کند که بخش عمده از فاز کریستالی زئولیت مورد مطالعه از کلینوپتیلولایت تشکیل شده است. سطح ویژه و میانگین قطر خلل و فرج برای زئولیت مورد مطالعه با توجه به آنالیز BET به ترتیب ۱۱/۹۸۴ مترمربع در گرم و ۱۵/۲۹۵ نانومتر و همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی برای زئولیت طبیعی ۸۶/۹۵ سانتی-مول بر کیلوگرم تعیین شد.

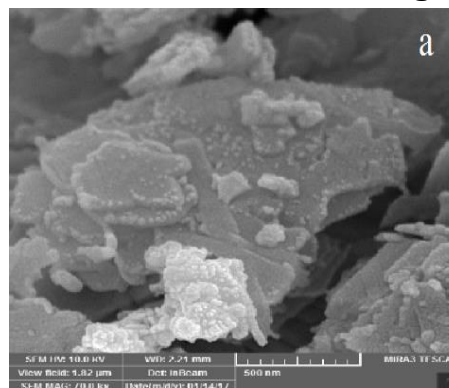


t_a و t_b به ترتیب زمان فرارسیدن نقطه رخنه و اشباع برحسب ساعت، q_b ظرفیت جذب در نقطه رخنه برحسب میلی‌گرم در گرم، q_e ظرفیت جذب نیترات در نقطه اشباع برحسب میلی‌گرم در گرم، M مقدار جاذب در ستون برحسب گرم، Q نرخ جریان برحسب لیتر در ساعت، C_0 غلظت ورودی نیترات برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_t غلظت نیترات در خروجی ستون در زمان t برحسب میلی‌گرم در لیتر و همچنین R راندمان کل حذف نیترات برحسب درصد است.

نتایج و بحث

مشخصات جاذب

شکل (۱) عکس میکروسکوپی روبشی (SEM) و نتایج آنالیز XRD زئولیت استفاده‌شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱- عکس SEM از سطح زئولیت طبیعی (a)، نتایج آنالیز XRD (C: کلینوپتیلولایت، B: بنتونیت و F: فلدسپار) (b)

جدول ۱- تجزیه عنصری نمونه زئولیت استفاده‌شده در پژوهش

عنصر	O	Na	Al	Si	S	K	Ca
مقدار (%)	۳۷/۸۹	۱/۹۷	۶/۱۱	۳۵/۳۸	۴/۲۸	۵/۸۲	۸/۵۵

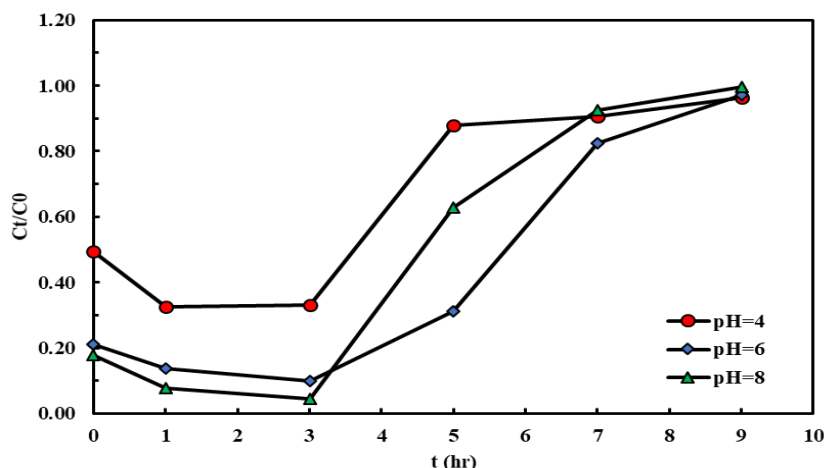
به آزمون تجزیه واریانس، تیمارهای مختلف از pH بر زمان رخنه، زمان اشباع، ظرفیت جذب در نقطه رخنه، ظرفیت جذب در نقطه اشباع و درصد حذف در سطح پنج درصد اثر معنی‌دار دارد. بر اساس آزمون دانکن میانگین زمان رخنه، ظرفیت جذب در نقطه رخنه و ظرفیت جذب در نقطه اشباع در سه pH چهار، شش و هشت باهم اختلاف معنی‌داری دارند، این در حالی است که میانگین زمان اشباع

اثر pH

به منظور بررسی اثر pH بر میزان حذف نیترات در ستون‌های بستر ثابت از زئولیت اصلاح‌شده، با ثابت نگه داشتن ارتفاع بستر، قطر ستون و نرخ جریان (به ترتیب ۵۰ سانتی‌متر، ۵۷ میلی‌متر و هشت میلی‌لیتر در دقیقه)، غلظت pH در سه مقدار چهار، شش و هشت تغییر داده شد. همان‌گونه که در جدول (۲) نمایش داده‌شده، با توجه

ظرفیت جذب در نقطه رخنه به ۴/۷ ساعت و ۰/۱۴ میلی-گرم بر گرم کاهش یافت. بیش‌ترین راندمان حذف در pH برابر با هشت با ۶۵/۲۴ درصد اتفاق افتاد (جدول ۳). بر این اساس این pH، به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. اثر pH روی جذب نیترات با استفاده از جاذب‌های مختلف معمولاً به‌صورت ناپیوسته مشخص می‌شود و معمولاً جاذب‌های اصلاح‌شده در ناحیه خنثی از جذب بیش‌تری برخوردارند. نتایج آزمایش نشان داد که حداکثر حذف نیترات با SMZ در محدوده خنثی از pH رخ می‌دهد که نتایج پژوهش‌های پیشین را تأیید می‌کند (فراستی و همکاران، ۱۳۹۲؛ نیسی و همکاران، ۱۳۹۵؛ سینگ و همکاران، ۲۰۱۵؛ ژو و همکاران، ۲۰۱۳).

و درصد حذف نیترات در pH های شش و هشت اختلاف معنی‌دار ندارد (جدول ۳). با توجه به شکل (۲) و جدول (۳)، با افزایش pH از چهار تا شش، زمان رخنه از ۳/۸ تا ۵/۹ ساعت و ظرفیت جذب در نقطه رخنه از ۰/۰۹ به ۰/۱۶ میلی‌گرم در گرم افزایش یافت. این افزایش نشان داد که با افزایش pH تا محدوده خنثی، غلظت یون هیدروژن، به‌عنوان رقیب جاذب در محلول برای مولکول‌های سورفکتانت در جاذب با بار مثبت، کاهش می‌یابد و یون نیترات با قدرت کمتری در محلول نگه‌داشته می‌شود و راحت‌تر در سطح ژئولیت جذب می‌شود؛ اما با افزایش pH از شش تا هشت، به‌دلیل افزایش یون هیدروکسید در محلول به‌عنوان رقیب نیترات برای جذب، زمان رخنه و



شکل ۲- اثر pH بر میزان حذف نیترات در ستون بستر ثابت ژئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس پارامترهای منحنی رخنه در حذف نیترات تحت تأثیر شرایط مختلف آزمایش

میانگین مربعات					درجه آزادی	منبع تغییر
R%	q _e	t _e	q _b	t _b		
pH						
۱۱۴/۵۴۳*	۰/۰۰۶*	۷/۳۸۱*	۰/۰۰۵*	۳/۵۳۴*	۲	تیمار
۱۳/۳۹۹	۰/۰۰۰	۰/۴۶۴	۰/۰۰۰	۰/۰۰۷	۶	خطا
نرخ جریان						
۱۲۸/۰۳۳*	۰/۰۰۲*	۸/۳۲۱*	۰/۰۰۳*	۵/۴۶۸*	۲	تیمار
۵/۷۴۹	۰/۰۰۰	۰/۲۱۰	۰/۰۰۰	۰/۱۰۰	۶	خطا
ارتفاع بستر						
۴۴/۳۵۸*	۰/۰۰۲*	۱۹/۱۵۴*	۰/۰۰۱*	۱۲/۶۹۸*	۲	تیمار
۵/۱۲۲	۰/۰۰۰	۰/۱۴۳	۰/۰۰۰	۰/۰۰۴	۶	خطا
قطر بستر						
۵۸۸/۰۹۴*	۰/۰۰۳*	۲۱/۸۲۷*	۰/۰۰۵*	۲۸/۱۴۱*	۲	تیمار
۷/۲۹۷	۰/۰۰۰	۰/۱۶	۰/۰۰۰	۰/۰۰۳	۶	خطا

جدول ۳- پارامترهای منحنی رخنه برای جذب نیترات با ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت در شرایط مختلف عملیاتی

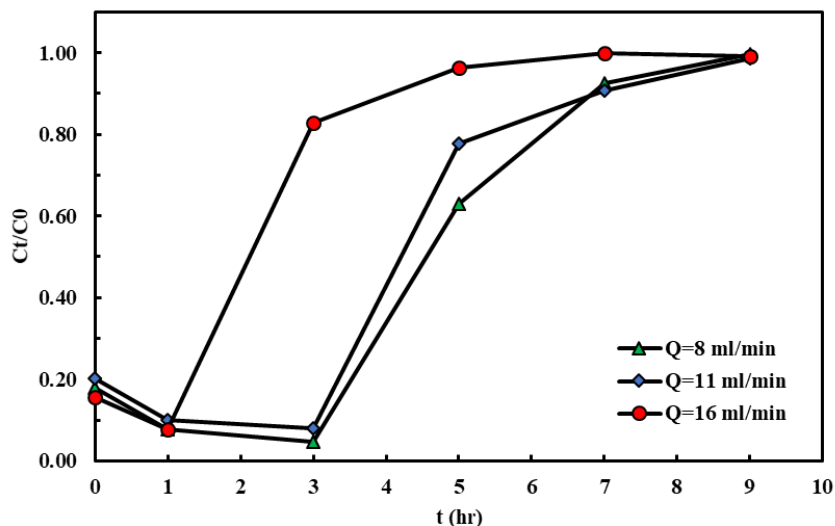
R%	q _e (mg/g)	t _e (hr)	q _b (mg/g)	t _b (hr)	
pH					
۵۴/۳۷ ^a	۰/۱۰ ^a	۵/۰ ^a	۰/۰۹ ^a	۳/۸ ^a	۴
۶۴/۹۰ ^b	۰/۱۸ ^b	۸/۱ ^b	۰/۱۶ ^b	۵/۹ ^b	۶
۶۵/۲۴ ^b	۰/۱۶ ^c	۷/۰ ^b	۰/۱۴ ^c	۴/۷ ^c	۸
نرخ جریان (ml/min)					
۶۵/۲۴ ^a	۰/۱۶ ^a	۷/۰ ^a	۰/۱۴ ^a	۴/۷ ^a	۸
۶۰/۱۵ ^a	۰/۲۰ ^b	۶/۸ ^a	۰/۱۸ ^b	۴/۴ ^b	۱۱
۵۲/۲۷ ^b	۰/۱۵ ^a	۴/۰ ^b	۰/۱۲ ^c	۲/۳ ^c	۱۶
ارتفاع بستر (cm)					
۵۸/۵۵ ^a	۰/۱۵ ^a	۶/۱ ^a	۰/۱۴ ^a	۴/۳ ^a	۴۰
۶۵/۲۴ ^b	۰/۱۶ ^a	۷/۰ ^b	۰/۱۴ ^a	۴/۷ ^b	۵۰
۶۵/۱۸ ^b	۰/۲۰ ^b	۱۰/۹ ^c	۰/۱۸ ^b	۸/۰ ^c	۶۰
قطر بستر (mm)					
۴۷/۴۰ ^a	۰/۱۴ ^a	۵/۳ ^a	۰/۱۰ ^a	۲/۳ ^a	۴۵
۶۵/۲۴ ^b	۰/۱۶ ^b	۷/۰ ^b	۰/۱۴ ^b	۴/۷ ^b	۵۷
۷۵/۰۱ ^c	۰/۲۰ ^c	۱۰/۶ ^c	۰/۱۸ ^c	۸/۷ ^c	۶۷

در جدول ۳، t_b و t_e به ترتیب زمان فرارسیدن نقطه رخنه و اشباع برحسب ساعت، q_b ظرفیت جذب در نقطه رخنه برحسب میلی گرم در گرم، q_e ظرفیت جذب نیترات در نقطه اشباع برحسب میلی گرم در گرم و همچنین R راندمان کل حذف نیترات برحسب درصد است

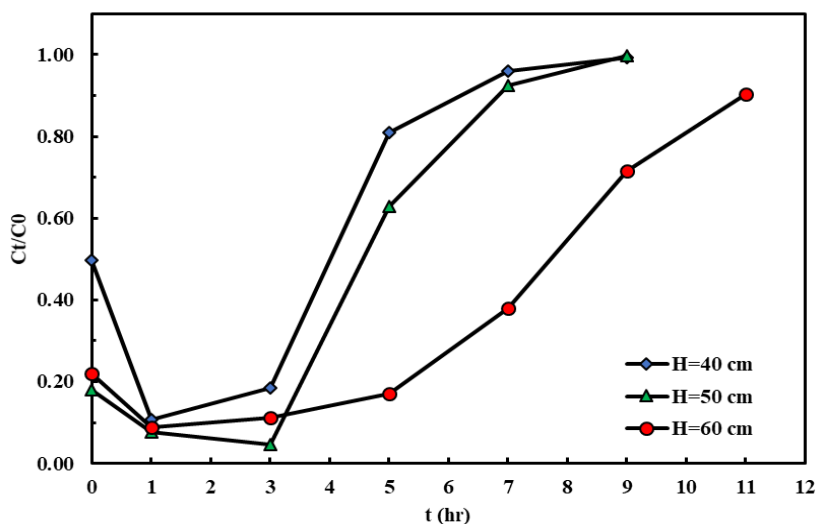
اثر نرخ جریان

نرخ جریان یکی از پارامترهای مهم برای بررسی عملکرد ستون‌های بستر ثابت با جریان مداوم است. به منظور بررسی این مهم، با ثابت نگه داشتن ارتفاع بستر، قطر ستون و pH (به ترتیب ۵۰ سانتی متر، ۶۳ میلی متر و هشت) اثر نرخ جریان در حذف نیترات با استفاده از ژئولیت اصلاح شده در نرخ جریان‌های مختلف (هشت، ۱۱ و ۱۶ میلی لیتر در دقیقه) بررسی شد. نتایج تجزیه واریانس در سطح پنج درصد نشان می‌دهد که تغییرات نرخ جریان در پارامترهای منحنی رخنه اثر معنی‌دار دارد (جدول ۲). شکل (۳) نشان می‌دهد که با افزایش نرخ جریان، ستون با شیب تندتری به اشباع می‌رسد و زمان رخنه و اشباع برای نرخ جریان‌های هشت، ۱۱ و ۱۶ میلی لیتر بر دقیقه به ترتیب در ۴/۷، ۴/۴ و ۲/۳ ساعت و ۷، ۶/۸ و ۴ ساعت اتفاق افتاد. با

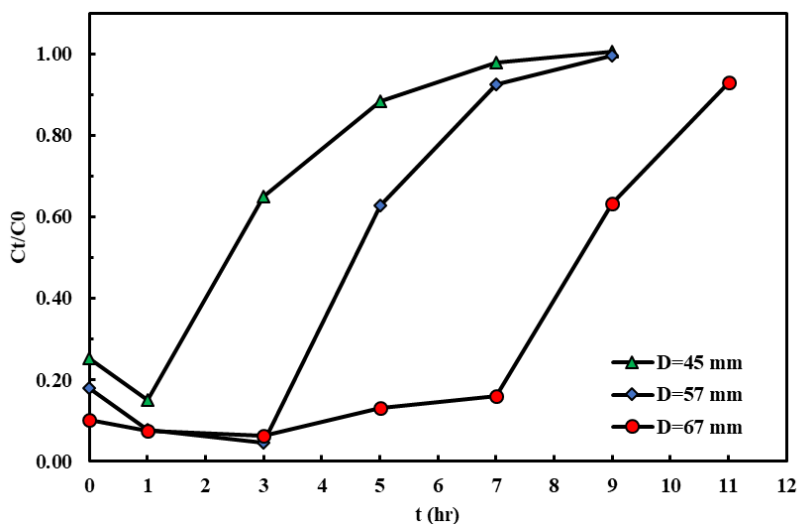
توجه به جدول (۲)، بیشترین ظرفیت جذب در نقطه رخنه برای ستون بستر ثابت در نرخ جریان ۱۱ میلی لیتر در دقیقه اتفاق افتاد و با کاهش و افزایش نرخ جریان، ظرفیت جذب کاهش پیدا کرد که نتایج مشابهی توسط برخی پژوهشگران نیز گزارش شده است (ماسکوم و همکاران، ۲۰۱۱؛ کشتکار و همکاران ۱۳۹۲؛ سیمها و همکاران، ۲۰۱۷). دلیل کم شدن ظرفیت جذب در نرخ جریان کمتر را می‌توان به افزایش مقاومت در مقابل انتقال جرم مطرح نمود. به دلیل زیاد شدن سرعت جریان و کم شدن زمان تماس در نرخ جریان ۱۶ میلی لیتر بر دقیقه، ظرفیت جذب در نقطه رخنه کاهش یافت. با کاهش دبی، راندمان حذف نیترات افزایش پیدا کرد، به طوری که در نرخ جریان هشت میلی لیتر در دقیقه ستون از بیشترین راندمان حذف برخوردار بوده که نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است (گلی و یوپادحیایولا، ۲۰۱۶).



شکل ۳- اثر نرخ جریان بر میزان حذف نیترات در ستون با بستر ثابت زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت



شکل ۴- اثر ارتفاع بستر بر میزان حذف نیترات در ستون بستر ثابت زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت



شکل ۵- اثر قطر ستون بر میزان حذف نیترات در ستون بستر ثابت زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت

اثر ارتفاع بستر

مقدار کل نیترات جذب شده در یک ستون بستر ثابت، به مقدار جاذب درون ستون بستگی دارد. اثر ارتفاع-های مختلف از بستر زئولیت اصلاح شده بر روی منحنی رخنه در شرایط بهینه از نرخ جریان و pH (به ترتیب هشت میلی لیتر در دقیقه و هشت) در ستونی به قطر داخلی ۵۷ میلی متر در شکل (۵) نشان داده شد. به نظر می رسد که شیب منحنی های رخنه برای ارتفاع های ۴۰ و ۵۰ سانتی متر تفاوت چندانی ندارد و همچنین مقدار جذب در نقطه رخنه و اشباع در این ارتفاع ها از هم اختلاف معناداری ندارند (جدول ۳) ولی منحنی رخنه در ارتفاع ۶۰ سانتی متر با شیب ملایم تری به اشباع می رسد (شکل ۴).

با افزایش ارتفاع بستر از ۴۰ به ۶۰ سانتی متر، زمان رخنه و اشباع افزایش معناداری پیدا کرد. به طوری که با توجه به جدول (۳)، میزان جذب نیترات در نقطه رخنه و اشباع به ترتیب از ۰/۱۴ تا ۰/۱۸ و ۰/۱۵ تا ۰/۲۰ میلی گرم در گرم افزایش یافت. از سویی، راندمان جذب برای ارتفاع-های ۴۰، ۵۰ و ۶۰ سانتی متر به ترتیب ۵۸/۵۵، ۶۵/۲۴ و ۶۵/۱۸ درصد به دست آمد. نتایج نشان داد که با وجود افزایش ظرفیت جذب در نقطه اشباع با افزایش ارتفاع از ۵۰ تا ۶۰ سانتی متری (به ترتیب ۰/۱۶ و ۰/۲۰) راندمان جذب نیترات در این ارتفاع ها تفاوت معنی داری از هم ندارند. افزایش جذب در ارتفاع های بیشتر از ستون نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب در ستون، مکان های بیش تری برای جذب نیترات در دسترس خواهد بود. علاوه بر این زمان ماند محلول در ستون افزایش پیدا خواهد کرد و در نتیجه باعث پخش عمیق تر نیترات روی جاذب خواهد شد. این یافته ها با نتایج برخی از پژوهش های صورت گرفته مطابقت دارد (موسوی و اسدی، ۱۳۹۰؛ کیانی و همکاران، ۱۳۹۲؛ هی و همکاران، ۲۰۱۶ و گلی و یوپادحیاویلا، ۲۰۱۶).

اثر قطر بستر

استفاده از ابعاد مختلف ستون های جذب در مقیاس صنعتی به خصوص سامانه های تصفیه آب امری گریزناپذیر بوده و برای طراحی بهینه لازم است تا تأثیر ابعاد در عملکرد ستون بررسی شود. به منظور تعیین اثر قطر بستر بر راندمان حذف نیترات در ستون های بستر ثابت، محلول نیترات با غلظت اولیه ۸۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر با هشت با نرخ جریان هشت میلی لیتر بر دقیقه به ستون هایی به قطر داخلی ۴۵، ۵۷ و ۶۷ میلی متر و ارتفاع ۵۰ سانتی متر پمپاژ شد. در شکل (۵) منحنی رخنه برای قطرهای مختلف از ستون ارائه شده است. شیب منحنی های رخنه با افزایش قطر بستر کاهش یافت که نشان دهنده گسترده تر شدن ناحیه انتقال جرم در قطرهای بزرگتر است. با توجه به جدول (۳) برای قطرهای ۴۵، ۵۷ و ۶۷ میلی متر ظرفیت جذب در نقطه رخنه به ترتیب ۰/۱، ۰/۱۴ و ۰/۱۸ میلی گرم بر گرم و راندمان حذف ۴۷/۴۰، ۶۵/۲۴ و ۷۵/۰۱ درصد محاسبه شد. همچنین، با افزایش قطر بستر زمان رخنه و اشباع دیرتر رخ داد که می تواند به دلیل افزایش جرم جاذب و افزایش سطح تماس بین محلول و جاذب باشد. برای مطالعه اثر قطر ستون بر فرآیند جذب سطحی مطالعات کمی صورت گرفته است. پژوهش ماسکوم و همکاران (۲۰۱۱) نشان داد که تغییر در ابعاد ستون برای یک جرم برابر از جاذب بر عملکرد ستون تأثیرگذار نیست.

نتیجه گیری

نتایج پژوهش نشان داد که جذب سطحی نیترات در ستون بستر ثابت حاوی زئولیت اصلاح شده به شدت به pH، نرخ جریان و ارتفاع بستر و قطر ستون وابسته است. یافته ها نشان داد که حداکثر کارایی زئولیت اصلاح شده در محدوده خنثی از pH (شش تا هشت) بوده، به طوری که حداکثر بازده جذب نیترات در ستون در pH معادل هشت رخ داده است. با کاهش نرخ جریان و افزایش ارتفاع بستر و قطر ستون، زمان رخنه و اشباع و همچنین راندمان حذف افزایش می یابد. نتایج نشان داد که با افزایش ارتفاع بستر و قطر ستون در ستون های زئولیت اصلاح شده زمان رخنه،

زمان اشباع، ظرفیت جذب و راندمان حذف افزایش یافت. به طوری که بیشترین مقدار جذب و راندمان حذف به ترتیب در ارتفاع بستر و قطر ستون ۶۰ سانتی‌متر و ۶۷ میلی‌متر رخ داد. با افزایش نرخ جریان، ستون با شیب تندتری به زمان اشباع می‌رسد. به طور کلی می‌توان مطرح نمود حذف نترات از محیط‌های آبی با استفاده از ستون‌های

با بستر ثابت SMZ، در جریان کم‌تر، ارتفاع بستر بلندتر و قطر بیش‌تر، کارآمدتر است. نتایج پژوهش نشان داد که زئولیت اصلاح شده قابلیت خوبی برای حذف نترات از زه آب کشاورزی دارد و می‌توان از این ستون‌ها به عنوان فیلتر برای کاهش نترات از زه آب کشاورزی استفاده کرد.

فهرست منابع

۱. سلیمانی، م. انصاری، آ. حاج عباسی، م. ع. و عابدی کوپایی، ج. ۱۳۸۷. بررسی حذف نترات و آمونیم از آب‌های زیرزمینی با استفاده از فیلترهای کانساری. آب و فاضلاب، ۶۷: ۱۸-۲۶.
۲. فراستی، م. برومند نسب، س.، معاضد، ه.، جعفرزاده حقیقی فرد، ن.، سیدیان، م. ۱۳۹۲. حذف نترات از آب‌های آلوده با استفاده از نانوذرات نی اصلاح شده. آب و فاضلاب، ۲۴(۱): ۴۲-۳۴.
۳. کیانی، ه. شامحمدی، ش. هادی، م. ۱۳۹۲. بررسی منحنی‌های شکست بستر ستون برای حذف منگنز از محیط‌های آبی با استفاده از ماسه. محیط‌شناسی، ۳۹(۱): ۲۱-۳۰.
۴. مهدوی، ع. لیاقت، ع. و شیخ محمدی، ی. ۱۳۹۰. حذف نترات از زه آب کشاورزی با استفاده از زئولیت اصلاح شده. پژوهش آب ایران، ۵(۸): ۱۱۷-۱۲۴.
۵. موسوی، ع. و اسدی، ح. ۱۳۹۰. حذف نترات از آب زیرزمینی با استفاده از ستون جاذب حاوی رزین Purolite A-400. نشریه دانش آب و خاک، ۲۱(۴): ۱۷-۳۴.
۶. نائیج ا.، محسنی بندپی ا.، جنیدی جعفری ا.، اسرافیلی ع.، رضایی کلانتری ر. حذف نترات از آب با استفاده از نانوذرات آهن صفر نشانده شده بر زئولیت. ۱۳۹۱. مجله سلامت و محیط، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، ۵(۳): ۳۵۴-۳۴۳.
۷. نیسی، ع.، بابایی، و.، مظفری، ص. ۱۳۹۵. بررسی کارایی زئولیت‌های کلینوپتیلولایت اصلاح شده با سورفکتانت‌های هگزادسیل‌تری‌متیل آمونیوم کلراید و n ستیل پیریدینیوم بروماید در حذف نترات از محلول‌های آبی. مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان، ۱۵(۴): ۳۵۴-۳۴۳.
8. Bhatnagar, A. and Sillanpää, M. 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168(2): 493-504.
9. Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity, Black, C. A., edition. *Method of soil analysis*. SSSA, Madison, Wisc. PP. 891-901.
10. Golie, W. M. and Upadhyayula, S. 2016. Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite. *Journal of Water Process Engineering*, 12: 58-65.
11. He, Y., Lin, H., Dong, Y., Liu, Q. and Wang, L. 2016. Simultaneous removal of phosphate and ammonium using salt-thermal-activated and lanthanum-doped zeolite: fixed-bed column and mechanism study. *Journal of Desalination and Water Treatment*, 57(56): 27279-27293.
12. Jiang, X., Xie, H., and Wang, Y. 2008. Application of zeolite water treatment. *Journal of Water Science, Technology and Economy*, 14(9): 215-231.
13. Khan, M. A., Ahn, Y. T., Kumar, M., Lee, W., Min, B., Kim, G. and Jeon, B. H. 2011. Adsorption studies for the removal of nitrate using modified lignite granular activated carbon. *Journal of Separation Science and Technology*, 46(16): 2575-2584.

14. Masukume, M., Eskandarpour, A., Onyango, M.S., Ochieng, A. and Otieno, F. 2011. Treating high nitrate groundwater using surfactant modified zeolite in fixed bed column. *Journal of Separation Science and Technology*, 46(7): 1131-1137.
15. McIntyre, N.R. and Wheater, H.S. 2004. A tool for risk-based management of surface water quality. *Journal of Environmental Modeling and Software*, 19(12): 1131-1140.
16. McIntyre, N.R., Wagener, T., Wheater, H.S. and Chapra, S.C. 2003. Risk-based modelling of surface water quality: a case study of the Charles River, Massachusetts. *Journal of Hydrology*, 274(1): 225-247.
17. Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Pham, T.Q., Li, F.M., Nguyen, T.V. and Bui, X.T. 2015. Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): fixed-bed column study. *Journal of Science of the Total Environment*, 523: 40-49.
18. Onyango, M.S., Masukume, M., Ochieng, A. and Otieno, F. 2010. Functionalised natural zeolite and its potential for treating drinking water containing excess amount of nitrate. *Journal of Water SA*. 36(5): 655-662.
19. Singh, P.K., Banerjee, S., Srivastava, A.L., and Sharma, Y.C. 2015. Kinetic and equilibrium modeling for removal of nitrate from aqueous solutions and drinking water by a potential adsorbent, hydrous bismuth oxide. *Journal of RSC Advances*, 5(45): 35365-35376.
20. Standard Association of Iran. 1997. Characteristics of drinking water, 1053 Number Standard Method. Firth and fifth Ed., Tehran. (In Persian)
21. Torabian, A., Kazemian, H., Seifi, L., Bidhendi, G.N., Azimi, A.A. and Ghadiri, S.K. 2010. Removal of Petroleum Aromatic Hydrocarbons by Surfactant-modified Natural Zeolite: The Effect of Surfactant. *Journal of Clean-Soil, Air, Water*, 38(1): 77-83.
22. Viessman W., Hammer M.J., Perez E.M. and Chadik P.A. 2005. *Water supply and pollution control* (7th ed). New Jersey (NJ): Pearson Prentice Hall.
23. Xu, X., Gao, B., Tan, X., Zhang, X., Yue, Q., Wang, Y., and Li, Q. (2013). Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. *Chemical Engineering Journal*, 226, 1-6.

Evaluation of the Efficiency of Modified Zeolite in Nitrate Removal from Agricultural Drainage Water Using Fixed Bed Columns

Z. Bagheri Khalili, M. A. Gholami Sefidkouhi¹ *, M. Khoshravesh,
and J. Abbas Palangi

MSc. Irrigation and Drainage Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Iran.
Zahrabagheri587@gmail.com

Associate Professor, Department of Water Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Iran.

Magholamis@yahoo.com

Assistant Professor, Department of Water Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Iran.

Khoshravesh_m24@yahoo.com

PhD. Candidate in Irrigation and Drainage Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Iran.

Jamalpalangi@yahoo.com

Abstract

Nitrate is one of the worldwide pollutants of groundwater and surface water, which affects human and livestock health at high concentration levels in water resources. Among the different techniques of nitrate removal, adsorption method has attracted attention, due to simplicity, cost-effectiveness, and efficiency. In this research, the effect of variables pH (4, 6, and 8), flow rate (8, 11, and 16 mL/min), bed height (40, 50, and 60 cm), and column diameter (45, 57, and 67 mm) were investigated on nitrate removal from aqueous solutions by modified zeolites column. The BET analysis was used to determine the specific surface and diameter of the pores. Structure and morphology of zeolite was determined using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). For modification of zeolite levels, the hexadecyltrimethylammonium bromide solution with concentration of 25 mM was used. The agricultural drainage water with concentration of 80 mg L⁻¹ nitrate was artificially prepared by dissolving potassium nitrate salt in distilled water in the laboratory. The result of the analysis showed that the zeolite sample was from the clinoptilolite type, with specific surface area and mean pore diameter of 11.984 m²g⁻¹ and 15.295 nm, respectively. The results also showed that changes in pH, flow rate, bed height, and column diameter on different indexes of breakthrough curve were significant at 5% level. The maximum adsorption rate occurred at pH=6, while the maximum adsorption efficiency (65.24%) occurred at pH= 8. The reduction of the flow rate caused increase in nitrate removal efficiency, but the highest amount of adsorption (0.2 mg g⁻¹) occurred at a flow rate of 11 mL/min. The highest amount of absorption and removal efficiency occurred at the bed height and column diameter of 60 cm and 67 mm, respectively.

Keywords: Bed height, Nitrate removal efficiency, Column diameter, Flow rate, Breakthrough curve

¹ Corresponding author: Water Engineering Department, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari
*- Received: February 2018 and Accepted: May 2018