

بررسی کارایی حذف نیترات با استفاده از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده و اصلاح شده از محلول‌های آبی

منیرالسادات تبعیدیان^۱، میترا امین صدری^۱، امینه آقابابایی^۱، انسیه طاهری^۲، علی فاتحی زاده^۲، مختار مهدوی^۳، بیژن بینا^۳، محمد مهدی امین^۳، افشین ابراهیمی^۴

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: هدف از این مطالعه بررسی حذف نیترات با استفاده از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده و اصلاح نشده، از محلول‌های آبی می‌باشد. **روش‌ها:** در این مطالعه، با توجه به راندمان پایین حذف توسط ژئولیت اصلاح نشده، از کلرید روی و فرسولفات برای اصلاح جاذب استفاده شد. پارامترهای مورد مطالعه pH (۱۲-۱)، زمان تماس (۱۸۶-۲ دقیقه)، غلظت نیترات (۱۰۰-۵۰ mg/l) و دوز جاذب (۲۰-۵ g/l) بودند.

یافته‌ها: راندمان حذف نیترات توسط ژئولیت اصلاح نشده در حدود ۴۰٪ بود، بنابراین در آزمایشات بعدی، ژئولیت اصلاح شده به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. شرایط مطلوب حذف نیترات برای ژئولیت اصلاح شده با کلرید روی و فرسولفات در ۵ و ۳ pH، زمان تماس ۶۶ و ۶۶ دقیقه، دوز جاذب ۱۵ g/l و ۲۰ و غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ و ۵۰، به دست آمد. حداکثر حذف نیترات به ترتیب ۷۸/۸۲٪ و ۹۰/۸۲٪ به دست آمد. فرآیند جذب توسط ژئولیت اصلاح شده با کمک کلرید روی از ایزوترم فروندلیچ و با کمک فرسولفات از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که ژئولیت اصلاح شده به دلیل جایگاه‌های مختلف جذب، ساده بودن سیستم و کارایی بالای حذف نسبت به ژئولیت اصلاح نشده، در حذف نیترات از محلول‌های آبی کارآمدتر می‌باشد. بنابراین در غلظت‌های بالای نیترات مناسب‌ترین جاذب ژئولیت اصلاح شده با کلرید روی بوده، در حالی که در غلظت‌های کم نیترات، ژئولیت اصلاح شده با فرسولفات بالاترین کارایی حذف را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: ژئولیت کلینوپتیلولیت، نیترات، محلول‌های آبی، کلرید روی، فرسولفات

ارجاع: تبعیدیان منیرالسادات، امین صدری میترا، آقابابایی امینه، طاهری انسیه، فاتحی زاده علی، مهدوی مختار، و دیگران. **بررسی کارایی حذف نیترات با استفاده از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده و اصلاح نشده از محلول‌های آبی.** مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۴؛ ۱۱(۳): ۶۳۸-۶۴۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۵/۰۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۶/۰۹

۱. کارشناس مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
 ۲. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
 ۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط و مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماری‌های غیر واگیر، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
 ۴. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط و مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماری‌های غیر واگیر، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
- Email: a_ebrahimi@hlth.mui.ac.ir (نویسنده مسؤل)

از هر گونه طعم ناخوشایند، شاخص‌های میکروبی، مواد معدنی و آلی باشد (۱). مخاطرات بهداشتی ناشی از غلظت‌های زیاد نیترات در آب آشامیدنی شامل بیماری متهموگلوبین در نوزادان زیر ۶ ماه، تشکیل نیتروزآمین‌ها، احتمال بروز سقط

مقدمه

آب مانند هوا و غذا از مهم‌ترین ضروریات زندگی فراوان‌ترین ماده روی زمین است (۱). آب آشامیدنی باید بی‌رنگ و عاری

متداول‌ترین روش‌ها است. احیای نیترات توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی به دلیل واکنش سریع و بازده بالا، فراوانی، ارزانی در تجزیه یون‌های نیترات و نیتريت از منابع آبی رو به گسترش است (۱۴).

Huang و همکاران احیاء نیترات توسط آهن فلزی را مورد بررسی قرار دادند. داده‌های آزمایش آنان نشان داد که آهن فلزی در pH کمتر از ۴ که با اسید سولفوریک تنظیم شده بود نیترات را در مدت زمان یک ساعت کاملاً حذف نمود و احیای نیترات به طور مستقیم توسط آهن صفر و به طور غیر مستقیم توسط هیدروژن صورت گرفت (۱۵). نائیج و همکاران در مطالعه‌ای پیرامون جذب نیترات با استفاده از زئولیت و امکان افزایش قابلیت حذف آن به روش احیاء با استفاده از نانو ذره آهن نشانده شده بر روی زئولیت نشان دادند که زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر به علت داشتن جایگاه‌های فراوان جذب و به عنوان عامل احیاء می‌تواند توانایی زیادی در حذف نیترات از آب آشامیدنی داشته باشد (۸). از دیگر موارد کاربرد کلینوپتیلولیت جهت حذف نیترات می‌توان به مطالعه Masukume و همکاران اشاره کرد. در این مطالعه که حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی با استفاده از زئولیت طبیعی اصلاح شده کلینوپتیلولیت با سورفاکتانت انجام گرفت، گزارش شد که در ستونی با بستر ثابت با نرخ جریان ۵ ml/min، زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت، یک ماده بالقوه برای حذف نیترات می‌باشد (۱۶). در این راستا و با توجه به مشکلات بهداشتی ناشی از غلظت بالای نیترات در آب آشامیدنی، در این مطالعه کاهش نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت طبیعی و نوع اصلاح شده آن به روش آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت.

روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی بوده و تمامی آزمایشات در شرایط ناپیوسته (batch) انجام گرفته است. کلیه آزمایشات در ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری و در دمای اتاق (25 ± 3) درجه سلسیوس انجام شد. ابتدا کانی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت تهیه شده از معدن سمنان را در اندازه‌هایی با قطر ۴۰ تا ۵۰

جنین و ایجاد سرطان‌های دستگاه گوارش فوقانی می‌باشد (۲) و (۳). موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران و سازمان بهداشت جهانی (WHO یا World Health Organization) ، حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی را $50 \text{ mgNO}_3/\text{l}$ تعیین نموده است (۴). مطالعه‌ای پیرامون بررسی غلظت نیترات در آب‌های زیرزمینی استان اصفهان نشان داد که غلظت نیترات این منابع در مقایسه با استانداردهای جهانی بالا است (۵-۶). روش‌های به کار رفته در حذف نیترات متعدد و شامل تعدادی از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مانند اسمز معکوس، تبادل یونی و رسوب‌دهی شیمیایی می‌باشد (۷). روش‌های فوق ضمن آن که اثرات احتمالی جانبی بر روی آب دارند، از نظر اقتصادی نیز بعضاً گران قیمت هستند. در حال حاضر جذب به عنوان روش مناسب برای حذف نیترات به دلیل کم هزینه بودن، سادگی و راهبری آسان مورد توجه قرار گرفته است (۸). در راستای کاهش خطرات آلودگی آب، از زئولیت به عنوان یکی از مواد طبیعی مناسب در حذف مواد آلاینده استفاده می‌شود (۹). کلینوپتیلولیت، زئولیت آلومینوسیلیکاتی است که ساختار مولکولی معمول آن به صورت $[\text{SiO}_2]_{30}(\text{AlO}_2)_6 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ می‌باشد. همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی آن‌ها بین 100 تا 300 meq/100g متغیر است (۱۰). این جاذب به دلیل وجود خلل و فرج، مقاومت بالا در برابر حرارت شدید و ساختار پایه شیمیایی خنثی، برای برنامه‌های کاربردی مناسب است. این کانی می‌تواند به راحتی آمونیاک و سایر گازهای سمی آب و هوا را جذب کند و در نتیجه می‌تواند به عنوان فیلتر در مصارف بهداشتی و جذب بو استفاده شود (۱۱). این ماده به دلیل قدرت جذب‌کنندگی برخی از کاتیون‌های فلزات سنگین مانند سرب، روی، کادمیوم و نیکل و همچنین به عنوان یک مبادله‌کننده یونی برای حذف یون‌های آمونیوم استفاده می‌شود (۱۲). رقیمی و همکاران در مطالعه‌ای نشان دادند که زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت سبب کاهش نیترات به میزان 13 mg/l می‌شود (۱۳). امروزه استفاده از فعال‌سازی به کمک نانو ذرات برای افزایش راندمان حذف نیترات یکی از

مرحله اول به مدت ۲۴ ساعت در اسید کلریدریک ۲۰ درصد غوطه‌ور و سپس به مدت ۲۴ ساعت در ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (۱۸).

روش تعیین بازده زئولیت اصلاح شده توسط کلرید روی مشابه مراحل قبل انجام شد؛ با این تفاوت که دامنه زمان تماس ۲ تا ۱۸۶ دقیقه و دوز بهینه جاذب ۵ تا ۱۵ گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

در فاز دوم جهت اصلاح کلینوپتیلولیت از ترکیب فرسولفات به صورت زیر استفاده شد. در این روش، مقدار ۱۰ گرم زئولیت آماده شده مرحله قبل را در ۳۰ میلی‌لیتر محلول فرسولفات ۱ مولار به مدت ۳ ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده و سپس با محلول اتانول و آب مقطر به نسبت ۱ به ۱ به میزان ۵ برابر رقیق شد. در ادامه ۱۰۰ میلی‌لیتر NaBH_4 ۰/۲ مولار به صورت قطره‌ای در دمای آزمایشگاه بر روی همزن و تحت گاز نیتروژن، اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. زئولیت آماده شده، ۳ مرتبه با استون شست و شو و در ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن خشک گردید (۸) و (۱۴).

روش تعیین بازده زئولیت اصلاح شده توسط فرسولفات نیز مشابه مراحل قبل انجام شد؛ با این تفاوت که پارامتر pH در دامنه ۱ تا ۸ و دوز بهینه جاذب ۵ تا ۲۰ گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

یافته‌ها

همان‌گونه که در قسمت قبل نیز گفته شد، با توجه به نتایج آزمایشات انجام شده با زئولیت اصلاح نشده و راندمان بسیار ناچیز آن در حذف نیترات از محلول‌های آبی که حدود ۴۰٪ بود، اصلاح کلینوپتیلولیت به وسیله روی و نانو ذره آهن انجام گرفت.

نتایج حاصل از تأثیر pHهای مختلف بر میزان حذف نیترات مطابق شکل ۱ می‌باشد. بر اساس آنچه که در این شکل دیده می‌شود، بیشترین بازده حذف نیترات در زمان ۶۰ دقیقه توسط زئولیت اصلاح شده با کمک کلرید روی در $\text{pH}=5$ برابر $78/65\%$ و اصلاح شده با کمک فرسولفات در $\text{pH}=3$ برابر $80/92\%$ مشاهده شد.

میکرون خردکرده و پس از شستشو در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک و سپس خنک شد. زئولیت آماده شده، ابتدا در محلول ۱ مولار نمک طعام به مدت ۲۴ ساعت با سرعت 150 rpm هم زده شد و مرحله قبل برای محلول ۲ مولار نمک طعام تکرار شد. جاذب‌ها پس از شستشو جهت خشک شدن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد فور قرار گرفت (۱۷). در ادامه، محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات از نمک نیترات سدیم ساخته و تا غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات رقیق شد. پس از تهیه استانداردهای ۱۰،۲۰،۳۰،۴۰، میلی‌گرم بر لیتر نیترات و قرائت جذب، نمودار آن رسم شد.

میزان جذب غلظت‌های نیترات کلیه محلول‌ها توسط دستگاه DR-5000 در طول موج ۲۷۵-۲۲۰ نانومتر قرائت شد. برای کاهش تداخل کربنات و قلیائیت قبل از قرائت جذب توسط دستگاه، ۱ میلی‌لیتر محلول ۱ نرمال اسید کلریدریک به آن افزوده گردید. برای غلظت ۷۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، با تغییر پارامترهای pH در دامنه ۱ تا ۱۲ و زمان تماس در دامنه ۵ تا ۳۶۰ دقیقه، ابتدا pH بهینه و سپس زمان تماس بهینه تعیین شد. جهت تنظیم pH اولیه کلیه محلول‌ها از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید استفاده شد. برای تعیین غلظت بهینه نیترات در دامنه ۵۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز بهینه جاذب ۵ تا ۲۰ گرم در لیتر، از پارامترهای pH و زمان تماس بهینه استفاده شد (۱۰). در ادامه با توجه به اینکه نتایج این مرحله از آزمایشات مطلوب نبوده و زئولیت معمولی قادر به حذف نیترات در دامنه غلظت‌های مورد مطالعه نبود، اقدام به فعال‌سازی و اصلاح آن به دو روش زیر گردید:

در فاز اول برای فعال‌سازی جاذب مورد مطالعه از کلرید روی استفاده شد. به این ترتیب که ۵ گرم از جاذب کلینوپتیلولیت آماده شده در مرحله اول را به همراه ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار ZnCl_2 و ۹۰ میلی‌لیتر محلول ۵ مولار KOH در فلاسک ۳ لیتری پلی اتیلن ریخته و سوسپانسیون رقیق شده با آب مقطر دوبار تقطیر شده و در ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ ساعت نگه‌داری شد. برای جداسازی جاذب، مخلوط پس از سانتریفیوژ، شستشو و سپس خشک شد. زئولیت آماده شده در

مولکول خواهد بود. بعلاوه این فرض نیز وجود دارد که همه سایت‌های جذب، نیروی جاذبه مساوی برای مولکول‌های جذب‌شونده دارند و این که وجود مولکول‌های جذب‌شونده در یک سایت تأثیری بر جذب سایر مولکول‌ها در سایت مجاور نمی‌گذارد.

معادله خطی لانگمیر به کار برده شده برای جذب تعادلی عبارت است از:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

که در این معادله:

C_e : غلظت تعادلی ماده در محلول (mg/l)

q_e : میزان ماده جذب شده به ازای واحد وزن جسم جامد (mg/g)

K_L و q_m ثابت‌های لانگمیر هستند که بستگی به ظرفیت جذب و انرژی جذب دارند.

رسم C_e/q_e بر حسب C_e در شکل ۴-ج و د، نشان داده شده است.

محاسبه فاکتور بدون بعد یا ضریب جداسازی (R_L) بر اساس معادله زیر انجام گرفته است.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

C_0 : غلظت اولیه ماده جذب‌شونده در محلول (mg/l)

داده‌ها در جدول ۱ نشان می‌دهد، فرآیند جذب نیترات توسط زئولیت اصلاح شده با کمک کلرید روی از ایزوترم فروندلیچ با ضریب همبستگی (R^2) برابر ۰/۹۹ و با کمک فرسولفات از ایزوترم لانگمیر با ضریب همبستگی (R^2) برابر ۰/۹۳ تبعیت می‌کند. بنابراین می‌توان گفت که جذب نیترات روی زئولیت اصلاح شده با کمک کلرید روی به صورت چند لایه و با کمک فرسولفات به صورت تک لایه می‌باشد.

نتایج تعیین زمان تماس بهینه جذب نیترات در pH بهینه برای هر دو جاذب در شکل ۲ ارائه شده است. بیشترین میزان حذف نیترات توسط زئولیت اصلاح شده با کمک کلرید روی در pH بهینه ۵ و زمان تماس ۶۶ دقیقه، ۸۱/۶۸٪ و با کمک فرسولفات در pH بهینه ۳ و زمان تماس ۶۶ دقیقه، ۸۴/۹۸٪ بوده است.

نتایج مرحله تعیین دوز جاذب و غلظت بهینه حذف نیترات در pH و زمان تماس بهینه در شکل ۳ نشان داده شده است. بیشترین بازده حذف نیترات توسط زئولیت اصلاح شده در pH و زمان تماس بهینه تعیین شده با کمک کلرید روی به میزان ۷۸/۸۲٪، با دوز ۱۵ g/l در غلظت ۱۰۰ mg/l به دست آمد و برای زئولیت اصلاح شده با کمک فرسولفات، بیشترین بازده حذف با دوز ۲۰ g/l در غلظت ۵۰ mg/l، ۹۰/۸۲٪ حاصل شد. ایزوترم مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. ایزوترم جذب چندلایه برای سطوح ناهمگن توسط ایزوترم فروندلیچ بیان می‌شود. در این مدل از ایزوترم، مناطق موجود روی سطح جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند. معادله خطی فروندلیچ به کار برده شده برای جذب تعادلی عبارت است از:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

که در این معادله:

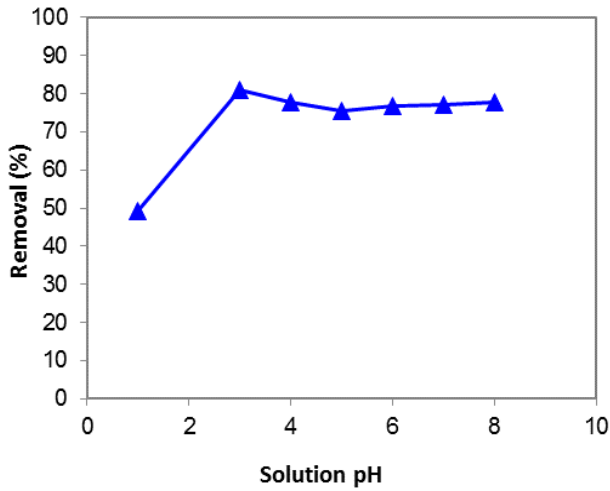
q_e : میزان ماده جذب شده به ازای واحد وزن جسم جامد (mg/g)

C_e : غلظت تعادلی ماده در محلول (mg/l)

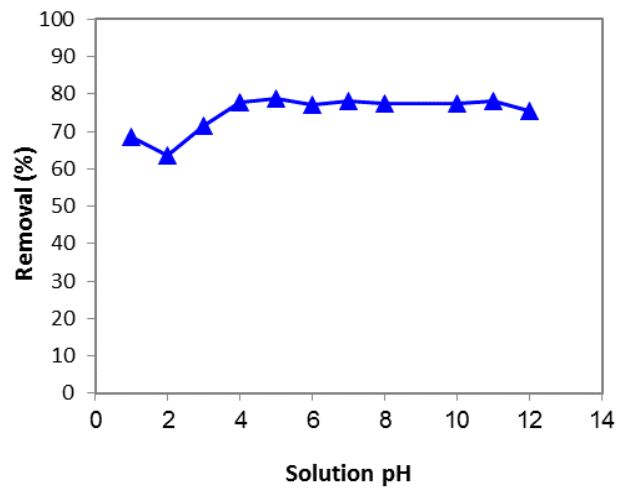
K_f و n ثابت‌های فروندلیچ هستند.

رسم $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ در شکل ۴-الف و ب، نشان داده شده است.

ایزوترم لانگمیر بر پایه این فرض است که نقاطی از والانس بر سطح جاذب وجود دارد و هر یک از این سایت‌ها ظرفیت جذب یک مولکول را دارند. بنابراین لایه جذب شده به ضخامت یک

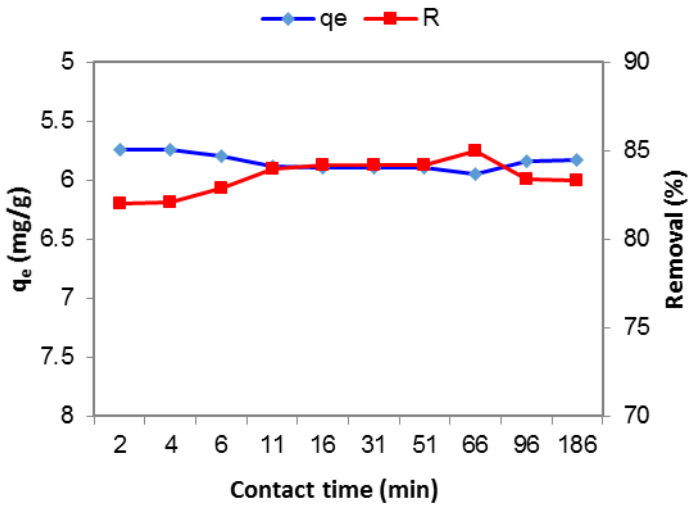


(ب)



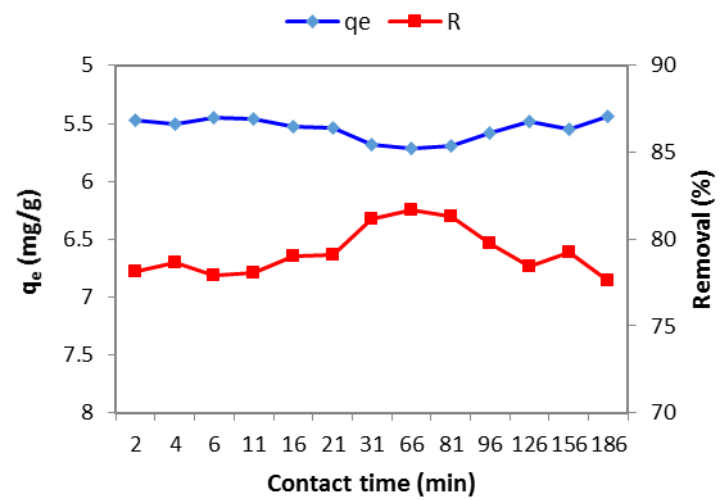
(الف)

شکل ۱. بازده حذف نیترات در pH های مختلف با استفاده از: الف) کلرید روی؛ ب) فرسولفات (دوز جاذب ۱۰ g/l، غلظت اولیه ی نیترات ۷۰ mg/l و زمان تماس ۶۰ دقیقه)



(ب)

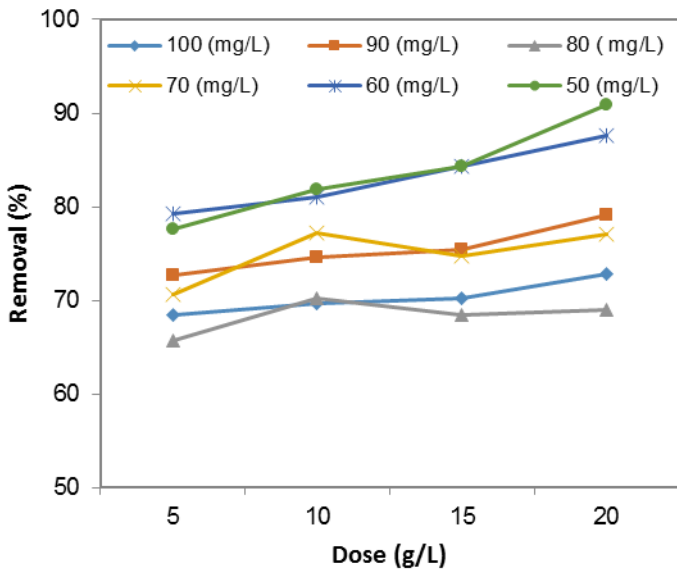
(دوز جاذب ۱۰ g/l، غلظت اولیه ی نیترات ۷۰ mg/l و pH بهینه ۳)



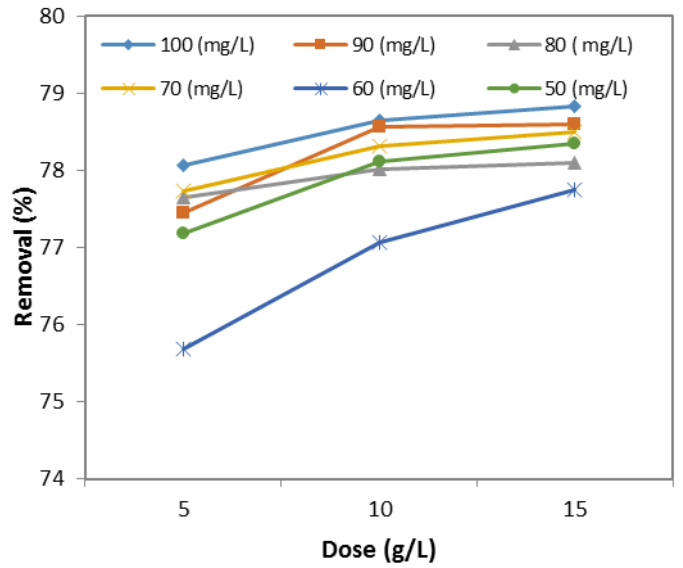
(الف)

(دوز جاذب ۱۰ g/l، غلظت اولیه ی نیترات ۷۰ mg/l و pH بهینه ۵)

شکل ۲. بازده حذف نیترات در زمان تماس های مختلف با استفاده از: الف) کلرید روی؛ ب) فرسولفات



(ب)

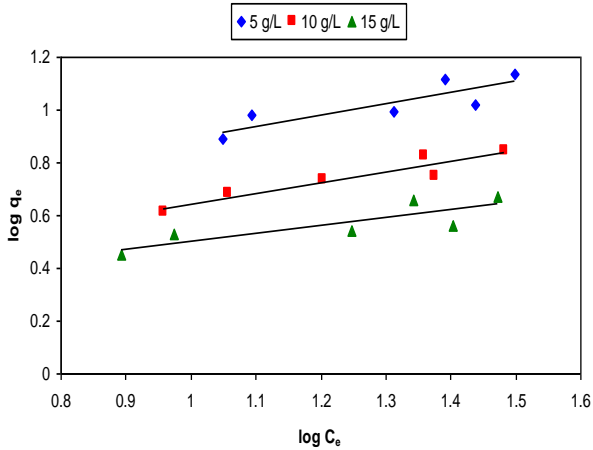


(الف)

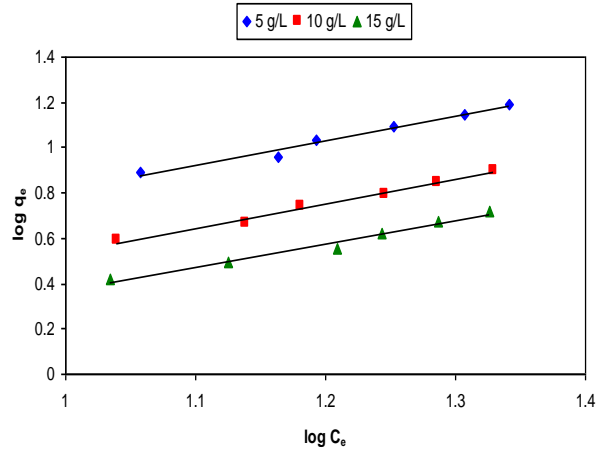
(دوز جاذب ۱۰ g/l، غلظت اولیه ی نترات ۷۰ mg/l، pH بهینه ۳ و زمان تماس بهینه ۶۶ دقیقه)

(دوز جاذب ۱۰ g/l، غلظت اولیه ی نترات ۷۰ mg/l، pH بهینه ۵ و زمان تماس بهینه ۶۶ دقیقه)

شکل ۳. بازده حذف نترات در دوز و غلظت‌های مختلف نترات با استفاده از: الف) کلرید روی؛ ب) فرسولفات

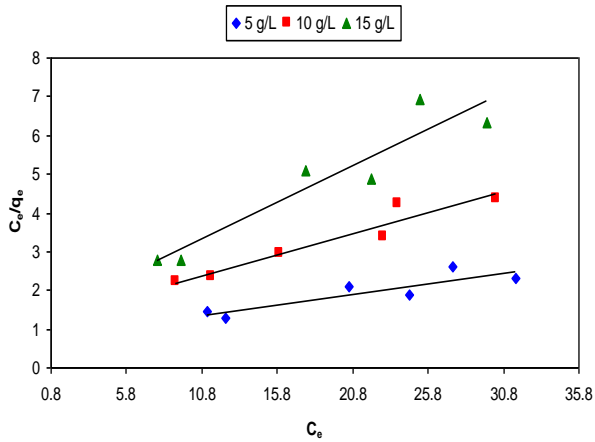


(ب)

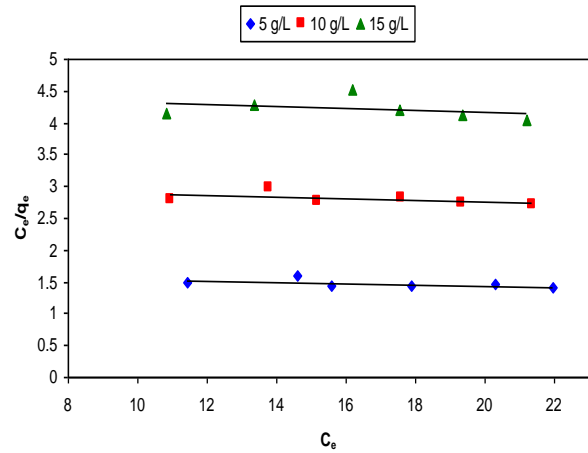


(الف)

(۱) ایزوترم فروندلیچ زئولیت اصلاح شده با: الف) کلرید روی؛ ب) فرسولفات



(د)



(ج)

۱) ایزوترم لانگمیر زئولیت اصلاح شده با: ج) کلرید روی؛ د) فرسولفات
شکل ۴.۴. برازش ایزوترم ها: ۱) فروندلیچ، ۲) لانگمیر

جدول ۱. نتایج حاصل از برازش ایزوترم های فروندلیچ و لانگمیر

دوز کلینوپتیلولایت مصرفی (g/L)			پارامتر	نوع ایزوترم	عامل اصلاح کننده
۱۵	۱۰	۵			
۱/۰۴	۱/۰۷	۱/۱	1/n	فروندلیچ	کلریدروی
۱/۹۴	۳/۴۳	۴/۷۶	K_f		
۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸	R^2		
۰/۰۰۶	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳	K_L	لانگمیر	
۶۵/۸۹	۶۹/۹۳	۱۰۴/۱۷	Q_m		
۰/۲۷	۰/۳۳	۰/۱۲	R^2		
۰/۳	۰/۴	۰/۴۲	1/n	فروندلیچ	فرسولفات
۱/۶	۱/۷۵	۲/۹۸	K_f		
۰/۷۲	۰/۸۹	۰/۷۴	R^2		
۰/۰۷	۰/۰۹	۰/۱۴	K_L	لانگمیر	
۱۸/۳۸	۹/۲۵	۵/۳۳	Q_m		
۰/۷۹	۰/۹۳	۰/۸۹	R^2		

راندمان حذف کاهش یافته است. از سوی دیگر چون در pH بالاتر از pH_{zpc} بار الکتریکی غالب در سطح جاذبها، منفی است و بر اساس مطالعه Ali Khan و همکاران، بار سطحی نیترات در pH بالاتر از $pH_{zpc}=5/9$ نیز منفی است. از این رو

بحث

داده‌ها در شکل ۱-الف نشان می‌دهد که پس از اصلاح زئولیت توسط کلرید روی، میزان حذف نیترات در $pH = 4-10$ تفاوت محسوسی نداشته و در pH های اسیدی کمتر از ۳،

زمان‌های ۵۵-۱۱ دقیقه تفاوت محسوسی نداشت و حداکثر راندمان در ۶۶ دقیقه ۸۴/۹۸٪ مشاهده شد و سپس با افزایش بیشتر زمان تماس راندمان کاهش یافت. در زمان ماند هیدرولیکی کوتاه، احتمالاً به دلیل تشکیل مواد غیر گازی مانند نیتريت آمونیوم (NH_4NO_2) و نیتريت آمونیوم (NH_4NO_3)، که تولید محصول نهایی آمونیوم گازی شکل را در زمان تماس بالا کاهش می‌دهد، کارایی حذف نیتريت از محلول افزایش می‌یابد. طبق مطالعه انجام شده توسط Cheng و همکاران در کشور تایوان بعد از مدت زمان ۶۰ دقیقه واکنش، حدود ۸۰٪ از نیتريت حذف شد که با نتایج مطالعه حاضر تطابق دارد (۱۴). از سوی دیگر کاهش میزان جذب بعد از زمان ۶۶ دقیقه توسط جاذب، ممکن است به دلیل کاهش تعداد یون‌های کلرید جایگزین شده در مکان‌های جذب، کاهش غلظت نیتريت محلول (گرادیان غلظتی) یا به دلیل تشکیل لایه ای از یون نیتريت روی جاذب و یا باز جذب نیتريت باشد (۲۳).

با توجه به شکل ۳-الف، بیشترین بازده حذف توسط زئولیت اصلاح شده با کمک کلرید روی در محدوده غلظت‌های بالا مشاهده شد. به گونه‌ای که راندمان بهینه در غلظت 100 mg/l نیتريت ۷۸/۸۲٪ به دست آمد. Namasivayam و همکاران در مطالعه‌ای دریافته‌اند که به دلیل وجود آمونیوم‌های رقابتی مثل سولفات و کلراید در آب‌های زیرزمینی، به دوز جاذب بیشتری نیاز می‌باشد (۲۰). ولی با توجه به نتایج حاصل از اصلاح جاذب توسط فرسولفات نشان داده شده در شکل ۳-ب، حداکثر کارایی حذف در غلظت‌های پایین بوده است، به طوری که در غلظت 50 mg/l نیتريت، بازده حذف ۹۰/۸۲٪ حاصل شد. در ابتدای عمل جذب بر روی دانه‌های جاذب فعال شده با فرو سولفات، سطح قابل دسترسی مساوی برای هر غلظت وجود دارد که برای غلظت‌های بالاتر، میزان جذب بیشتری حاصل می‌شود. اما پس از آن، محدود شدن سطح موجود جذب می‌تواند باعث کاهش راندمان جذب برای غلظت بالاتر شود (۲۴). در مطالعه‌ای که توسط Sohn و همکاران در کشور چین انجام گرفت، مشخص شد کارایی

با افزایش pH، تعداد بارهای منفی افزایش و با توجه به ماهیت آمیونی نیتريت، نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده و هم چنین راندمان جذب، کاهش می‌یابد (۱۹).

مطالعه Namasivayam و همکاران نشان داد که در غلظت های 10 تا 40 mg/l نیتريت، در 11 و 2 pH بیشترین واجذب و در دامنه pH های 3 تا 11 کمترین میزان واجذب صورت می‌گیرد؛ که ممکن است به دلیل اضافه شدن یون Cl^- به شکل HCl در 2 pH و OH^- در 11 pH باشد. در فرایند جذب، مکانیسم جذب شیمیایی و تبادل یونی اتفاق می‌افتد که تنها یون نیتريت جذب شده توسط مکانیسم تبادل یونی قادر به واجذب می‌باشد (۲۰). به طوری که پس از اصلاح جاذب توسط فرو سولفات حداکثر راندمان در 1 pH و حداکثر آن در 3 pH مشاهده گردید. کاهش pH محلول منجر به افزایش پروتون قابل دسترس می‌شود که احتمالاً این امر باعث افزایش شارژ مثبت در سطح زئولیت و در نتیجه افزایش جذب نیتريت توسط زئولیت در محیط اسیدی می‌شود (۸). نتیجه مطالعه حاضر با تحقیقات انجام شده توسط Huang و همکاران که در سال ۲۰۰۴ در کشور کره انجام شد، همخوانی دارد (۲۱). در نتایج Li و همکاران در سال ۲۰۱۰، بیشترین راندمان حذف نیتريت در $6/5$ pH به میزان ۹۹٪ مشاهده شد (۲۲).

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر میزان حذف نیتريت پس از اصلاح جاذب توسط کلرید روی در شکل ۲-الف نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس از ۲ تا ۶۶ دقیقه راندمان حذف افزایش و راندمان بهینه در زمان تماس ۶۶ دقیقه برابر $81/68$ ٪ مشاهده شد و سپس با افزایش بیش از حد زمان تماس، راندمان کاهش یافت. افزایش راندمان در زمان‌های تماس اولیه ممکن است به دلیل افزایش تعداد سایت‌های خالی موجود در سطح جاذب باشد (۱۹).

همچنین نتایج به دست آمده از اصلاح کلینوپتیلولیت توسط فرسولفات در مرحله تعیین زمان تماس بهینه نشان داد که در ۱۱ دقیقه اول میزان حذف نیتريت قابل توجه بوده و در

نشان‌دهنده نامناسب بودن جذب، R_L برابر یک نشان دهنده جذب خطی و R_L بین صفر و یک نشان دهنده جذب مناسب می‌باشد. در این مطالعه بر اساس مقدار K_L و q_m ایزوترم لانگمیر، مقدار عددی پارامتر R_L پس از اصلاح جاذب توسط فرسولفات ۰/۱۳ به دست آمد که نشان‌دهنده جذب مناسب نیترات توسط زئولیت اصلاح شده توسط فرسولفات می‌باشد. به طور کلی بیشترین تطبیق ایزوترم جذب زئولیت اصلاح شده به کمک کلرید روی، با مدل فروندلیچ و به کمک فرسولفات با مدل لانگمیر می‌باشد.

نتیجه‌گیری

داده‌ها نشان می‌دهند که زئولیت اصلاح شده قابلیت خوبی در حذف نیترات دارد؛ به طوری که می‌توان گفت حذف نیترات توسط زئولیت اصلاح شده با کلرید روی در غلظت‌های بالا، و توسط زئولیت اصلاح شده با فرسولفات در غلظت‌های پایین به دلیل جایگاه‌های جذب فراوان، ساده بودن سیستم و کارایی بالای حذف نسبت به زئولیت اصلاح نشده کارآمدتر می‌باشد.

تشکر و قدردانی

این طرح با شماره ۱۹۲۰۹۵ مصوب کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان بوده و کلیه هزینه‌های آن از طریق معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی اصفهان تأمین گردیده است. بدین‌وسیله از این معاونت تشکر و قدردانی می‌گردد.

حذف با افزایش غلظت نیترات کاهش می‌یابد که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد (۲۵). افزایش مقدار جاذب، یکی از پارامترهای مؤثر در افزایش راندمان جذب است؛ چرا که با افزایش مقدار جاذب، سطح موجود برای جذب تبدلی که در اختیار ماده جذب شونده است، افزایش می‌یابد که در تحقیق حاضر این مطلب به خوبی مشخص گردید (۲۴).

تعیین ایزوترم جذب، ظرفیت جاذب و پتانسیل جذب مواد جاذب مورد استفاده برای حذف آلاینده‌ها از مهم‌ترین مشخصه‌های مواد جاذب هستند که در مطالعات جذب بایستی تعیین و محاسبه گردند. برای تعیین ایزوترم جذب نیترات توسط زئولیت اصلاح شده، از حالت خطی معادلات عمومی مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. شکل ۴، ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمیر برای زئولیت اصلاح شده با استفاده از کلرید روی و فرسولفات را نشان می‌دهند.

در معادله ایزوترم فروندلیچ، پارامتر n نشان دهنده شدت جذب است و مقادیر نزدیک به یک آن، نشان دهنده فرایند جذب مطلوب می‌باشد. در مطالعه حاضر، پارامتر n پس از اصلاح توسط کلرید روی، ۰/۹۳ به دست آمد که حاکی از جذب مناسب نیترات توسط زئولیت اصلاح شده توسط کلرید روی می‌باشد.

یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات ایزوترم لانگمیر برای پیش‌بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد، ضریب بدون بعد R_L می‌باشد که نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. R_L بزرگ‌تر از یک

References

1. Hashem A. Heavy metals analysis of water and soils from Saudi Arabia. Journal of King Saud University 1993.
2. Falah S, Mahdinia S, Heydarieh M, Abbasi A. Survey The Level Of Nitrite And Nitrate In Semnan Drinking Water Resources. Journal Of Guilan University Of Medical Sciences 2006;15(60):1.
3. Pirsahab M, Rahimian S, Pasdar Y. Nitrite and Nitrate content of fruits and vegetables in Kermanshah (2010). Journal of Kermanshah University of Medical Sciences 2012;16(1):76-83.
4. Miranzadeh MB, Heidari M, Dehghan Samaneh HM. An Overview Of Nitrate In Drinking Water And Its Health Effect With Emphasis On Its Carcinogenic Risk In Human. Health System Research 2010;6(1057):1057-71.
5. Gheysari M, Houdaji M, Najafi P. Assessment of nitrate pollution of groundwater in south-east of Isfahan region. Journal of Environmental Studies 2007;39(02):43-50.

6. Jafari malek abadi A, Afuni M, Mousavi F, Khosravi A. Investigation of concentration of nitrate in groundwater in Isfahan. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science* 2004;8(3):69-82.
7. Torabian A, Hasani AH, Samak Abedi M. Comparison of two methods of removing nitrate from drinking water reverse osmosis, ion exchange. *Journal of Environmental Science and Technology (JEST)* 2006;8(3):21-8.
8. Mohseni Bandpi A, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Rezaei Kalantary R. Removal of Nitrate from Water using Supported Zero-Valent Nano Iron on Zeolite. *Iranian Journal of Health and Environment* 2012;5(3):343-54.
9. Dyer A, Gawad AA, Mikhail M, Enamy H, Afshang M. The natural zeolite, laumontite, as a potential material for the treatment of aqueous nuclear wastes. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 1991;154(4):265-76.
10. Ali Dianati Tilaki R, Kahe D, Ali Zazouli M. Efficiency of Zeolite Clinoptilolite in Removal of Ammoniumion from Polluted Waters. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences (JMUMS)* 2013;22(97):249-56.
11. Polat E, Karaca M, Demir H, Naci-Onus A. Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit Ornamental and Plant Research* 2004;12:183-9.
12. Stylianou MA, Hadjiconstantinou MP, Inglezakis VJ, Moustakas KG, Loizidou MD. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *Journal of hazardous materials* 2007;143(1):575-81.
13. Raghimi M, Ramezani Mojaveri M, GarahMahmoodloo M, Seyied Khademi SM. Application of natural zeolite clinoptilolite in reduction of nitrate from certain groundwater resources of drinking water of Gorgan city, Golestan province, Iran. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science* 16(2); 2009.
14. Malakootian M, Yaghmaian K, Tahergorabi M. The Efficiency Of Nitrate Removal In Drinking Water Using Iron Nano-Particle: Determination Of Optimum Conditions. *Toloo-E-Behdasht*; 2011.
15. Huang Z, Petrovic A. Clinoptilolite zeolite influence on nitrate leaching and nitrogen use efficiency in simulated sand based golf greens. *Journal of Environmental Quality* 1994, 1190; 6 (23);4.
16. Masukume M, Onyango MS, Aoyi O, Otieno F. Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite. Retrieve on August 2013;26.
17. Mahdavi mazdeh A, Liaghat A, sheikh mohamadi y. Nitrate Removal from agricultural wastes using modified zeolite *IWRJ* 2011;5(8):117-24.
18. Doula MK. Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research* 2006;40(17):3167-76.
19. Khan MA, Ahn Y-T, Kumar M, Lee W, Min B, Kim G, et al. Adsorption studies for the removal of nitrate using modified lignite granular activated carbon. *Separation Science and Technology* 2011;46(16):2575-84.
20. Namasivayam C, Sangeetha D. Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste. *Indian journal of chemical technology* 2005;12(5):513.
21. Huang YH, Zhang TC. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Research* 2004;38(11):2631-42.
22. Li J, Li Y, Meng Q. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. *Journal of hazardous materials* 2010;174(1):188-93.
23. Chatterjee S, Lee DS, Lee MW, Woo SH. Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *Journal of hazardous materials* 2009;166(1):508-13.

24. Uğurlu M, Kula I, Karaoğlu MH, Arslan Y. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using activated-carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Environmental progress & sustainable energy* 2009;28(4):547-57.
25. Sohn K, Kang SW, Ahn S, Woo M, Yang S-K. Fe (0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation. *Environmental science & technology* 2006;40(17):5514-9.

Archive of SID

Survey of efficiency evaluation of modified and unmodified Clinoptilolite for nitrate removal from aqueous solutions

Monirosadat Tabeidian¹, Mitra Aminsadri¹, Amineh Aghababaie¹, Ensyieh Taheri², Ali Fatehizadeh², Mokhtar Mahdavi², Bijan Bina³, Mohamad Mehdi Amin³, Afshin Ebrahimi⁴

Original Article

Abstract

Background: The aim of this study was to evaluate the nitrate removal using modified and unmodified natural zeolite, Clinoptilolite, from aqueous solutions.

Methods: In this study, due to low removal efficiency of unmodified zeolite, the zinc chloride and ferrous sulfate were used for adsorbent modification. The studied parameters were pH (1-12), contact times (2-186 min), nitrate concentration of the solutions (50-100 mg/l) and the adsorbent dose (5-20 g/l).

Findings: The nitrate removal efficiency by unmodified zeolite was about 40%, so, in the next series of experiments, the modified zeolites were used as adsorbent. The optimum conditions of nitrate removal for modified zeolite with zinc chloride and ferrous sulfate samples were pH=5 and 3, the contact times 66 and 66 min, the adsorbent doses 15 and 20 g/l and the initial nitrate concentrations 100 and 50 mg/l, respectively. The maximum obtained nitrate removals were 78.8% and 90.8%, respectively. The adsorption process by modified zeolite with zinc chloride and ferrous sulfate follows the Freundlich and Langmuir isotherm equations, respectively.

Conclusion: The results showed that the modified zeolite due to several adsorbent sites, simplicity, and high efficiency removal was more efficient than unmodified zeolite for nitrate removal. Therefore, at high nitrate concentrations the appropriate adsorbent was the zeolites that modified with zinc chloride, however, at low nitrate concentrations, the modified zeolites by ferrous sulfate showed high nitrate removal efficiency.

Key Words: Clinoptilolite Zeolite, Nitrate, Aqueous Solution, Zinc Chloride, Ferrous Sulfate

Citation: Tabeidian M, Aminsadri M, Aghababaie A, Taheri E, Fatehizadeh A, Mahdavi M, et al. **Survey of efficiency evaluation of modified and unmodified Clinoptilolite for nitrate removal from aqueous solutions.** J Health Syst Res 2015; 11(3):638-649

Received date: 31.08.2014

Accept date: 26.07.2015

1. BSc of Environment Health Engineering, Student Research Center, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
2. Ph.D Student of Environment Health Engineering, Student Research Center, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
3. Full professor, Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-communicable Disease, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.
4. Associate Professor, Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-communicable Disease, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran (Corresponding Author) Email: a_ebrahimi@hlth.mui.ac.ir