

## کاهش عنصر سدیم از محیط‌های آبی با استفاده از ستون ثابت به وسیله نانو جاذب‌ها

علی بافکار<sup>۱\*</sup>، اکبر رسولی<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۲۹

## چکیده

کمبود منابع آب در جهان و ایران همواره یکی از چالش‌های مهم انسان به حساب می‌آید. از طرفی وجود منابع آبی بزرگ نظیر دریاها و اقیانوس‌ها از جمله دریای مازندران در شمال و خلیج فارس در جنوب ایران ممکن است یکی از راه‌حل‌های مناسب در این زمینه باشد. هدف از این تحقیق، بررسی و مقایسه حذف سدیم با استفاده از ستون ثابت توسط جاذب‌های نانوساختار برگ بلوط و پوسته تخم‌مرغ می‌باشد. نتایج نشان داد که مقدار کل جذب، حداکثر ظرفیت جذب و درصد حذف سدیم برای جاذب‌های برگ بلوط و پوسته تخم‌مرغ به ترتیب برابر با ۱۲۰/۲۱ و ۱۱۷/۱۰ میلی‌گرم، ۱/۱ و ۰/۲۴ میلی‌گرم بر گرم و ۶۰/۱۰ و ۶۸/۸۸ درصد برای غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۹۴/۴۵ و ۱۶۹/۹۳ میلی‌گرم، ۱/۷۷ و ۰/۳۴ میلی‌گرم بر گرم و ۵۵/۵۶ و ۵۴/۸۲ درصد برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۴۶۶/۸۳ و ۴۵۳/۸۴ میلی‌گرم، ۴/۲۶ و ۰/۹۱ میلی‌گرم بر گرم و ۵۳/۶۶ و ۵۴/۰۳ درصد برای غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر به می‌باشد. برازش مدل‌های پیوسته جذب بر روی داده‌های آزمایشی توسط جاذب‌های نانوساختار نشان داد که در جذب سدیم با استفاده از ستون بستر ثابت، برای جاذب‌های برگ بلوط و پوسته تخم‌مرغ، به ترتیب مدل‌های عمق بستر-زمان سرویس، توماس و یون-نلسون نسبت به بقیه مدل‌ها دارای برازش بهتری از داده‌های ستون جذب بودند. بر مبنای نتایج حاصل از این تحقیق، جاذب‌های نانوساختار برگ بلوط و پوسته تخم-مرغ قابلیت بالایی حذف یون سدیم را دارایی باشند.

واژه‌های کلیدی: حذف سدیم، نانو ذرات، برگ بلوط، پوسته تخم‌مرغ، ستون بستر ثابت

## مقدمه

کادمیم از ۰/۹۱ به ۲/۰۸ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته و در مقابل بازدهی جذب از ۴۸/۸ به ۳۰/۳۲ درصد کاهش پیدا نمود. نتایج برازش مدل‌های پیوسته نشان داد که مدل‌های توماس و یون-نلسون با ضریب همبستگی بالای ۰/۹۵ نسبت به سایر مدل‌ها، همخوانی بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی داشت. پهلوانزاده و زارع‌نژاد اشکذری (۱۳۹۲) در پژوهشی به فلوراید زدایی از آب آشامیدنی با ستون بستر ثابت با استفاده از جاذب ارزان قیمت بوکسیت پرداختند. در این پژوهش از فرآیند جذب سطحی در حالت پیوسته برای جداسازی فلوراید استفاده شد و نمودار غلظت تعادلی نسبت به زمان رسم شد. نتایج بیانگر جذب فلوراید با بوکسیت در حالت پیوسته از هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ می‌باشد ولی با مدل لانگمویر دارای تطابق بیشتری است. نتیجه‌های پژوهش، بوکسیت را یک جاذب مؤثر فلوراید با قابلیت کارایی در صنایع گوناگون پیشنهاد می‌دهد. امیرنیا و همکاران (۲۰۱۶) حذف یون‌های مس توسط برگ درخت افرا در یک ستون جریان پیوسته تجدید پذیر را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که درصد جذب برای غلظت‌های فلزی ۱۵، ۵۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان کمتر از ۲ دقیقه به ترتیب برابر با ۸۲، ۸۵ و ۹۰ درصد گردید. فرآیند جذب  $Cu(II)$  توسط جاذب مورد نظر از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم (هو و همکاران) و ایزوترم لانگمویر پیروی

در مناطقی که آب شیرین کمیاب است، نیاز فزاینده‌ای برای استفاده از آب با کیفیت پایین وجود دارد. در این رابطه، آب‌های نامتعارف از قبیل زه آب‌های کشاورزی، آب‌های شور، لب شور و پساب‌های شهری می‌تواند از منابع با ارزش محسوب شود (کهریزی، ۱۳۹۴). پورمحمد (۱۳۹۵) تأثیر جاذب نانوساختار کنوکارپوس بر حذف کادمیم از محلول آبی به وسیله سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته را مورد بررسی قرار داد. نتایج آزمایش‌های پیوسته نشان داد که مقدار کل کادمیم جذب شده و ظرفیت جذب ستون با افزایش غلظت کادمیم ورودی به ستون افزایش یافت و مدل آدامز-بوهارت با داده‌های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری داشت.

فرزی (۱۳۹۵) تأثیر جاذب نانوساختار پوشال نیشکر بر حذف کادمیم از محلول آبی به وسیله سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته را مورد بررسی قرار داد. نتایج آزمایش‌های پیوسته نشان داد که افزایش غلظت از ۵ به ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ماکزیمم ظرفیت جذب یون

۱ - استادیار گروه مهندسی آب دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۲ - فارغ التحصیل کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشگاه رازی

\* - نویسنده مسئول (Email: alibafkar@yahoo.com)

\* - نویسنده مسئول

## مواد و روش‌ها

### آزمایش‌های جذب پیوسته

تحقیق و بررسی در زمینه فناوری جذب جامد- مایع به دو صورت آزمایش‌های جذب ناپیوسته تعادلی و مطالعات جذب جریان پیوسته دینامیکی انجام می‌گیرد. ارزیابی عملکرد جذب تعادلی، می‌بایست توسط مطالعات جهت‌دار سینتیکی و در نهایت آزمایش‌های جریان پیوسته دینامیکی تکمیل گردد (وانگ و چن ۲۰۰۹). در جریان‌های پیوسته ورودی، ناحیه تعادلی جذب به تدریج به سمت پایین ستون حرکت می‌کند. با رسیدن ناحیه تعادلی به انتهای پایینی بستر ستون، غلظت در خروجی افزایش یافته و در نهایت برابر غلظت ورودی می‌گردد. نقطه‌ای که در آن غلظت خروجی به سرعت افزایش می‌یابد نقطه شکست (زمان شکست) نامیده می‌شود. نقاط شکست و فرسودگی نقاطی هستند که در آن‌ها نسبت غلظت خروجی به غلظت ورودی به ترتیب برابر ۵ درصد و ۹۵ درصد می‌باشد (نایدیهش و همکاران ۲۰۱۲).

کارایی یک ستون جذب توسط منحنی شکست توصیف می‌شود که نشانگر رفتار جذب شونده (سدیم) در هنگام زدایش از محلول حاوی آن در طول بستر ستون می‌باشد و عموماً به صورت غلظت نرمال شده به صورت نسبت غلظت خروجی به ورودی در واحد زمان یا حجم خروجی برای یک بستر مشخص تعریف می‌شود (آکسو و گونن ۲۰۰۴). حجم سیال خروجی را می‌توان از معادله زیر بدست آورد:

$$V_{\text{eff}} = tQ \quad (1)$$

که در آن  $Q$  و  $t$  به ترتیب دبی حجمی بر حسب میلی‌لیتر در دقیقه و زمان جریان کل بر حسب دقیقه می‌باشد.

مساحت زیر منحنی شکست (A) با انتگرال‌گیری از منحنی غلظت سدیم جذب شده (Na<sub>ad</sub>) در مقابل زمان (t) قابل محاسبه بوده و از آن می‌توان در محاسبه مقدار کل فلز جذب شده (q<sub>total</sub>) در ستون برای غلظت ورودی و دبی داده شده، استفاده نمود.

$$q_{\text{total}} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=\text{total}} Na_{\text{ad}} dt \quad (2)$$

مقدار کل یون فلزی ورودی به ستون (m<sub>total</sub>) و درصد حذف کل (%) به ترتیب از معادلات (۳) و (۴) قابل محاسبه است (پادمش و همکاران ۲۰۰۵):

$$m_{\text{total}} = \frac{C_0 Q t_{\text{total}}}{1000} \quad (3)$$

$$\text{Total Removal}(\%) = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \quad (4)$$

ظرفیت جذب ستون (q<sub>eq</sub>) را می‌توان با استفاده از معادله (۵) به صورت مقدار کل یون جذب شده در پایان زمان جریان کل (q<sub>total</sub>) در واحد جرم جاذب (X) محاسبه نمود (آکسو و گونن، ۲۰۰۴):

کرد. همچنین جذب مس تحت تأثیر مکانیسم جذب سطحی بود. گلی و آپادایاویولا (۲۰۱۶) حذف نیترات از آب به‌وسیله کیتوزان/آلومینای کامپوزیت با استفاده از ستون پیوسته با بستر ثابت مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که منحنی‌های شکستن به طور قابل توجهی تحت تأثیر تغییرات جریان، غلظت اولیه و عمق بستر قرار دارند به طوری که راندمان حذف، زمان شکست و فرسودگی با افزایش غلظت نیترات و شدت جریان، کاهش و در مقابل با افزایش ارتفاع بستر افزایش یافتند. مدل‌های توماس و یون-نلسون برای آزمایش‌های تجربی مورد استفاده قرار گرفت و داده‌های به دست آمده از هر دو مدل، با نتایج تجربی مطابقت خوبی داشت. موریتی و همکاران (۲۰۱۶) حذف یون‌های روی (II) از فاضلاب صنعتی بوسیله استخوان را با استفاده از ستون ثابت مورد بررسی قرار دادند. اثرات ارتفاع بستر (۲-۱۰ سانتی متر)، سرعت جریان (۵ تا ۱۰) میلی لیتر در دقیقه و غلظت (محلول در نسبت ۱:۱ و ۱:۲) بر روی پارامترهای منحنی شکست تعیین شد. بالاترین ظرفیت بستر  $476/2 \text{ mg/g}$  با استفاده از ارتفاع ستون ۱۰ سانتی متر، میزان غلظت ۱:۲ و شدت جریان ۵ میلی لیتر در دقیقه بدست آمد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش غلظت یون‌های ورودی و ارتفاع بستر افزایش و با افزایش شدت جریان کاهش می‌یابد. داده‌ها از مدل‌های آدام بوهارت، توماس و یون نلسون تبعیت کردند.

باکر و غانم (۲۰۱۵) به مطالعه رفتار و بازده جداسازی بنتونیت طبیعی برای حذف سولفات از آب با استفاده از ستون‌های پیوسته و روش‌های ناپیوسته پرداختند. نتایج نشان داد که حداکثر جذب در محدوده ۳-۲ pH و زمان تماس ۶۰ دقیقه اتفاق افتاد. فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (هوو و همکاران) و ایزوترم لانگمویر پیروی کرد. مقدار مثبت  $\Delta H$  (15.2 kJ / mol) نشان داد که جذب یون‌های سولفات بر روی جاذب یک فرآیند گرماگیر بوده و مقدار مثبت  $\Delta S$  (22.1 J / mol.K) نشان می‌دهد که جذب با مقدار انرژی آزاد ( $\Delta G$ ) مثبت و کوچک به صورت مطلوب صورت گرفته است.

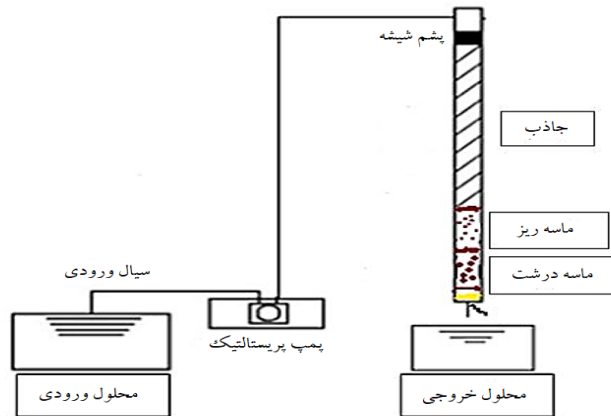
غشاء پوست تخم‌مرغ یک ماده زائد می‌باشد که به مقدار زیاد از صنایع غذایی به دست می‌آید. ترکیب اصلی تشکیل دهنده غشاء، پروتئین و کلسیم می‌باشد. علاوه بر این ترکیبات آلی، ترکیبات معدنی دیگری همچون گوگرد، سیلیس، روی و غیره در غشاء وجود دارند (دارائی و همکاران، ۲۰۱۳). برگ بلوط نیز دارای ترکیبات اصلی سیلیس و کلسیم بوده، که در نتیجه این عناصر می‌تواند با یون‌های آلانین در طی واکنش تبادل یونی تعویض شوند. هدف از این تحقیق، بررسی منحنی‌های شکست بستر ستون برای حذف عنصر سدیم از محیط‌های آبی با استفاده از جاذب‌های برگ بلوط و پوسته تخم‌مرغ می‌باشد. همچنین اثر غلظت سدیم با شکل منحنی‌های شکست آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

$$EBRT = \frac{\text{حجم بستر}}{\text{دبی جریان ورودی به ستون}} \quad (۶)$$

حجم بستر بر حسب میلی‌لیتر و دبی جریان ورودی به ستون بر حسب میلی‌لیتر در دقیقه می‌باشد. برای انجام آزمایش‌های پیوسته، از پایلوتی مطابق شکل (۱) استفاده شد.

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \quad (۵)$$

زمان ماند در بستر خالی (EBRT) معرف زمان لازم برای پر شدن ستون خالی توسط محلول بر حسب دقیقه می‌باشد که از معادله (۶) قابل محاسبه است (کو و همکاران ۲۰۰۰):



شکل ۱- تصویر شماتیک از ستون آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمایش‌های پیوسته

اندازی پایلوت و عبور محلول از ستون، نمونه‌گیری از ستون به ترتیب در زمان‌های صفر (اولین خروجی از ستون)، ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ دقیقه و غیره تا زمان ایجاد تعادل بین غلظت خروجی و غلظت ورودی و توقف جذب فلز سدیم، انجام شد (جین و همکاران ۲۰۱۳). مدت زمان نمونه برداری از هر ستون بسته به نوع جاذب، میزان جذب، غلظت ماده جذب شونده، pH محیط و غیره متفاوت می‌باشد در نتیجه برای جاذب‌های مختلف در شرایط یکسان، این مدت زمان متفاوت می‌باشد.

در آزمایش‌های پیوسته تغییرات غلظت خروجی سدیم با زمان برای جاذب‌های مورد مطالعه در اندازه میکرو در دبی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه و غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در محلول مصنوعی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت سدیم نمونه‌ها توسط دستگاه فلیومتر (model 405 G) اندازه‌گیری شد.

#### مدل‌های جذب پیوسته

برای پیش‌بینی رفتار منحنی شکست ماده جذب شونده (سدیم) در ستون‌های بستر ثابت از مدل‌های منحنی شکست که در جدول (۱) و معرفی پارامترهای این مدل‌ها در جدول (۲) ارائه شده است استفاده شد.

در این مرحله از آزمایش‌ها جهت بررسی فرایند جذب در مقیاس بزرگتر، از ستون جذب با بستر ثابت استفاده گردید. برای انجام آزمایش‌ها، از ستون شیشه‌ای با بستر ثابت (قطر داخلی ۳/۴ سانتی‌متر و ارتفاع ۸۴ سانتی‌متر) و دبی ورودی جریان ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه استفاده شد. در کف بستر جذب، فیلتر شیشه‌ای با قطر منافذ ۴۰۰ میکرون گذاشته شد تا از خروج ذرات ریز جاذب جلوگیری گردد. در بالای جاذب از پشم شیشه برای پخش یکنواخت محلول ورودی به ستون روی کل سطح جاذب استفاده شد. جاذب مورد استفاده در آزمایش‌های پیوسته دارای اندازه تقریبی ۵۰۰ میکرون بوده و برای رسیدن به این اندازه از الک شماره ۲۰ (با قطر منافذ ۸۴۱ میکرون) و ۴۰ (با قطر منافذ ۴۲۰ میکرون) استفاده و جاذب باقیمانده روی الک شماره ۴۰ جمع‌آوری شد. محلول سدیم با pH برابر ۵ و در غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای آزمایشگاه (۲۰±۲) درجه سانتی‌گراد) بصورت جریان ثقیلی به سیستم تغذیه گردید. پمپ مورد استفاده برای تغذیه سیستم، پمپ پرستالتیک بود (ساماتیا و همکاران ۲۰۰۶). جاذب را ابتدا با آب دوبار تقطیر مخلوط کرده و داخل ستون آزمایشی ریخته شد. سپس با استفاده از پمپ پرستالتیک با دبی جریان ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه وارد ستون جذب گردید و پس از عبور از بستر جاذب، از دو شیر تعبیه شده در پایین ستون خارج شده و نمونه‌ها از این قسمت و در مدت زمان‌های مختلف تهیه شدند. بعد از راه-

جدول ۱- معادله مدل‌های مورد استفاده در تحقیق

معادله غیر خطی	نام مدل
$\ln \left[ \frac{C_t}{C_0} \right] = K_{AB} C_0 t - \frac{K_{AB} N_0 Z}{U_0}$	آدامز- بوهارت
$\ln \left[ \frac{C_0}{C_t} - 1 \right] = \frac{K_{Th} q_0 m}{Q} - K_{Th} C_0 t$	توماس
$\ln \left[ \frac{C_t}{C_0 - C_t} \right] = K_{YN} t - \tau K_{YN}$	یون- نلسون
$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{C_0 Q_t}{q_0 X} \right)^a}$	پاسخ دوز
$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[ K_{BDST} C_0 \left( \frac{N_0}{C_0 U_0} Z - t \right) \right]}$	عمق بستر- زمان سرویس

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های مورد استفاده در تحقیق

تعریف	ضرایب
ثابت سینتیک آدامز- بوهارت (L.mg-1.min-1)	KAB
حداکثر ظرفیت جذب حجمی (mg.L-1)	N0
عمق بستر ستون (cm)	Z
سرعت خطی (cm min-1)	U0
غلظت ورودی (mg.L-1)	C0
غلظت خروجی (mg.L-1)	Ct
ثابت سرعت توماس (L.g-1.min-1)	KTh
شدت جریان (ml.min-1)	Q
حداکثر ظرفیت جذب (mg.g-1)	q0
جرم جاذب خشک (gt)	M
زمان (min)	t
ثابت یون- نلسون (min-1)	KYN
زمان مورد نیاز برای پنجاه درصد شکست ماده جذب شونده (min)	τ
ثابت سینتیک (بی بعد)	a
ثابت سینتیک عمق بستر- زمان سرویس (L.mg-1.min-1)	KBDST

## بحث و نتایج

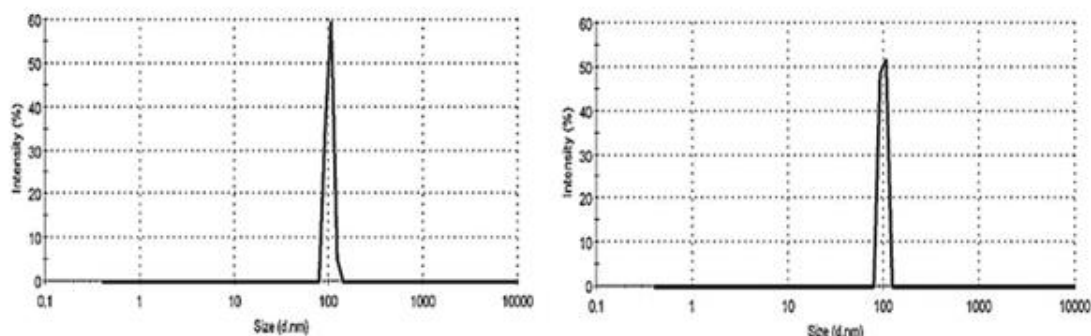
### نتایج بررسی خصوصیات جاذب‌ها

شکل (۲) نتایج آنالیز دانه بندی ذرات جاذب‌های برگ بلوط و پوسته تخم‌مرغ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲ (الف) برای جاذب برگ بلوط، ۱۰۰ درصد ذرات دارای قطری کمتر از ۹۸/۷۴ نانومتر بودند. مطابق شکل ۲ (ب) برای جاذب پوسته تخم‌مرغ همه ذرات قطری کمتر از ۱۰۱/۵ نانومتر را دارا بودند. با توجه به شکل ۱ قطر ذرات جاذب نانو ساختار برگ بلوط نسبت به جاذب نانو ساختار پوسته تخم‌مرغ کوچکتر بوده است.

### نتایج خصوصیات فیزیکی جاذب‌های نانو ساختار مورد مطالعه

خصوصیات فیزیکی جاذب‌های مورد مطالعه در این پژوهش با استفاده از روش‌های متداول محاسبه و در جدول (۳) ارائه گردیده

است. سطح ویژه یکی از ویژگی‌های مهم جاذب است که هر چه مقدار آن بیشتر باشد بازدهی و سرعت جذب نیز بیشتر خواهد بود. حلالیت در آب جاذب با استفاده از روش ASTM (D5029-98) تعیین گردید. جاذب برگ بلوط نانو ساختار دارای حلالیت در آب (۱۴/۵ درصد) بیشتری نسبت به پوسته تخم‌مرغ بوده است. مقادیر وزن مخصوص ظاهری به دست آمده از جاذب‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد، جاذب‌های مورد بررسی دارای وزن مخصوص ظاهری کمتر از آب بوده و خیلی سبک بوده‌اند. کمترین میزان وزن مخصوص ظاهری مربوط به برگ بلوط نانو ساختار بوده است. جاذب‌های نانو ساختار به دلیل تخلخل زیاد، سبکتر بوده و وزن مخصوص ظاهری کمتری دارند. درصد رطوبت با استفاده از روش ASTM (D2867-99) به دست آمد. نتایج نشان داد که جاذب‌های برگ بلوط و پوسته تخم‌مرغ به ترتیب دارای بیشترین و کمترین رطوبت می‌باشند.



	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)		Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	101.5	100.0	8.355	Peak 1:	98.74	100.0	7.211
Peak 2:	0.000	0.0	0.000	Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000	Peak 3:	0.000	0.0	0.000

پوسته تخم مرغ

برگ بلوط

شکل ۲- توزیع اندازه ذرات نانو ساختار جاذب: - برگ بلوط، پوسته تخم مرغ

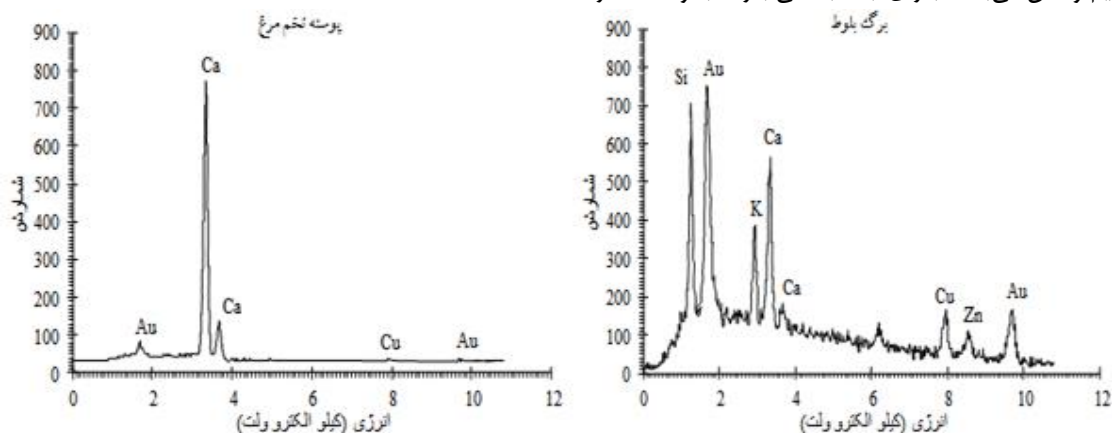
جدول ۳- خصوصیات فیزیکی جاذب‌های مورد مطالعه

نوع جاذب (نانوساختار)	سطح ویژه (مترمربعی گرم)	حلالیت در آب (درصد)	جرم مخصوص ظاهری (گرم بر سانتی متر مکعب)	رطوبت (درصد)
برگ بلوط	۲۵۹/۳۷	۱۴/۵	۰/۲۰۶	۵/۳۳۸
پوسته تخم مرغ	۱۹۲/۹۰	۱/۶۷	۰/۷۳	۰/۶۸۰

نتایج آنالیز کیفی عناصر موجود در جاذب‌های نانو ساختار مورد مطالعه

سیلیسیم و برای جاذب معدنی پوسته تخم مرغ عنصر کلسیم دارای بیشترین فراوانی است. از آنجایی که جاذب‌های مورد مطالعه فاقد عنصر طلا می‌باشند، عنصر طلای موجود در آنالیز مربوط به پوشش طلائی است که روی نمونه‌ها قرار می‌گیرد.

شکل (۳) نتایج آنالیز کیفی جاذب‌های مورد مطالعه را با استفاده از آنالیز ایدکس نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌های مورد نظر جاذب برگ بلوط دارای عناصر شیمیایی اصلی پتاسیم، کلسیم، سیلیسیم، مس و روی و ساختار جاذب پوسته تخم مرغ دارای عناصر شیمیایی اصلی کلسیم و مس می‌باشد. برای جاذب آلی برگ بلوط عنصر

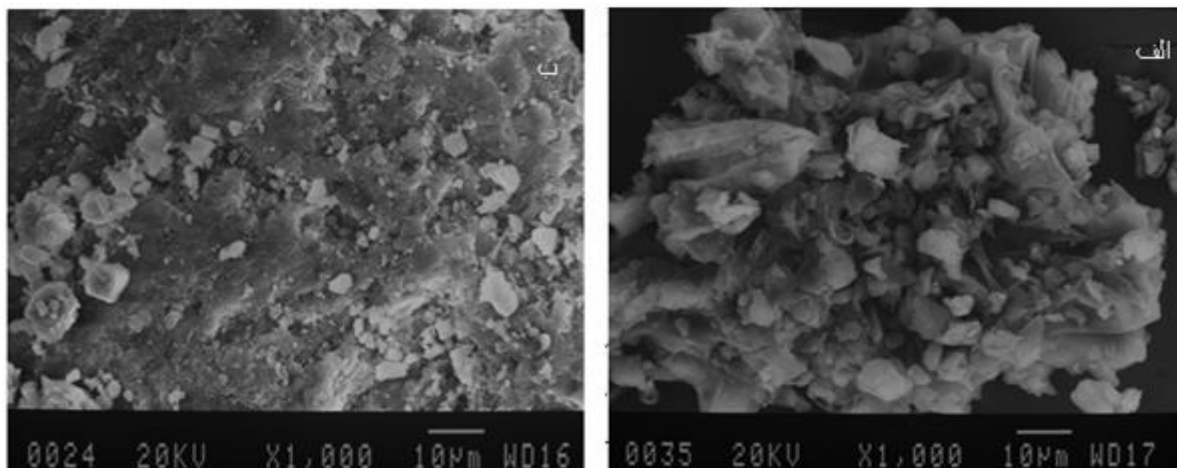


شکل ۳- تصویر ایدکس از نمونه جاذب‌های مورد مطالعه

### نتایج آزمون SEM

نتایج اندازه‌گیری مورفولوژی جاذب‌های نانوساختار با استفاده از آنالیز SEM در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴ گودی‌های عمیق در جاذب‌ها نشان‌دهنده افزایش سطح ویژه جاذب و توزیع انرژی ناهمگن روی سطح جاذب می‌باشد. همچنین سطح نرم و صاف جاذب‌های نانوساختار نشان‌دهنده حذف ناخالصی‌های آن و قابلیت جذب بهتر یون‌های سدیم توسط جاذب می‌باشد (افخمی و

همکاران، ۲۰۱۰). با توجه به شکل، جاذب‌های مورد مطالعه دارای ساختاری پیچیده، درهم، ناهموار و نامنظم می‌باشند (گولر و ساریوغلو ۲۰۱۳؛ موهان و همکاران ۲۰۰۷). با تغییر اندازه ذرات جاذب تا اندازه نانوساختار، سطح ویژه جاذب افزایش یافته لذا، انتظار می‌رود که جاذب‌های نانوساختار مورد مطالعه دارای قابلیت بالایی در جذب یون‌های فلزی باشند.



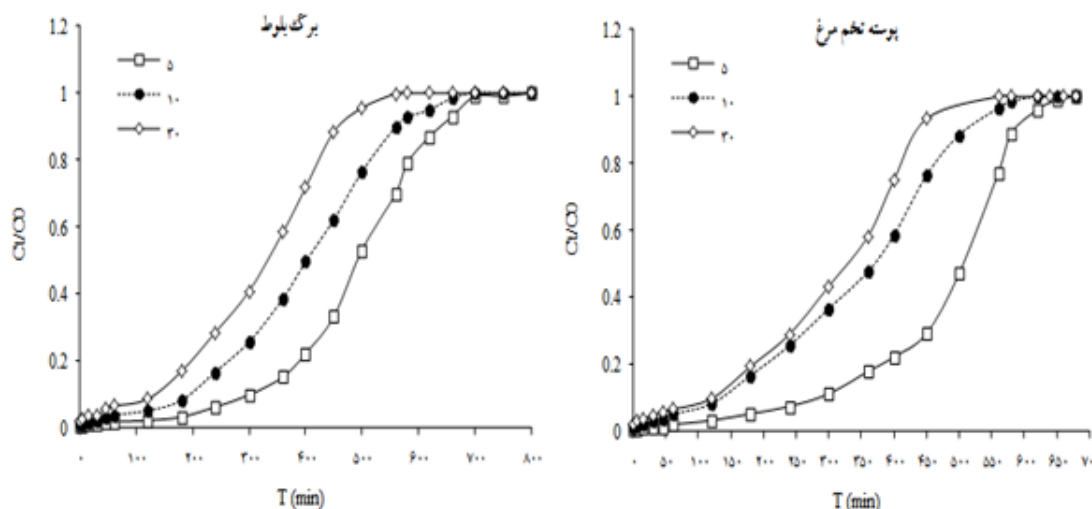
شکل ۴- تصاویر SEM از جاذب‌های نانوساختار (الف) برگ بلوط (ب) پوسته تخم‌مرغ (بزرگنمایی ۱۰۰۰ و مقیاس ۱۰ میکرون)

### نتایج آزمایش‌های پیوسته

#### اثر غلظت محلول سدیم ورودی به ستون

به منظور ایجاد عملکرد مطلوب ستون جریان پیوسته، غلظت اولیه سدیم ورودی در محدوده ۵، ۱۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییر

یافت. تأثیر غلظت ورودی ماده جذب شونده در ارتفاع بستر ۴۰ سانتی‌متر و دبی ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه توسط منحنی شکست برای جاذب‌های مورد مطالعه در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۵- منحنی شکست حذف سدیم توسط جاذب‌های نانوساختار مورد مطالعه در غلظت‌های مختلف (دبی ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه)



بالای یون‌های فلزی عاملی مهم در کارایی بهتر ستون است. تأثیر غلظت اولیه سدیم بر پارامترهای مؤثر جذب از جمله مقدار کل جذب، حداکثر ظرفیت جذب و درصد حذف سدیم با توجه به میزان دبی ورودی برای جاذب‌های مورد مطالعه در جدول (۴) آمده است. به طور کلی مقدار کل جذب، حداکثر ظرفیت جذب و درصد حذف سدیم برای جاذب‌های برگ بلوط، پیوسته تخم‌مرغ به ترتیب برابر با ۱۲۰/۲۱ و ۱۱۷/۱۰ میلی‌گرم، ۱/۱ و ۰/۲۴ میلی‌گرم بر گرم و ۶۰/۱۰ و ۶۸/۸۸ درصد برای غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۹۴/۴۵ و ۱۶۹/۹۳ میلی‌گرم، ۱/۷۷ و ۰/۳۴ میلی‌گرم بر گرم و ۵۴/۸۲ و ۴۵۳/۸۴ درصد برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۴۶۶/۸۳ و ۴۵۳/۸۴ میلی‌گرم، ۴/۲۶ و ۰/۹۱ میلی‌گرم بر گرم و ۵۳/۶۶ و ۵۴/۰۳ درصد برای غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. نتایج آزمایش‌های پیوسته نشان داد که مقدار کل سدیم جذب شده و ظرفیت جذب ستون با افزایش غلظت سدیم ورودی به ستون افزایش می‌یابد.

با توجه به شکل می‌توان دید که با افزایش غلظت ورودی از ۵ به ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم ماده جذب‌شونده ای که وارد ستون می‌شود بالا رفته و باعث جذب بیشتر یون فلزی روی مکان‌های جذبی و در نتیجه زودتر اشباع شدن جاذب و کاهش زمان شکست می‌شود. همچنین با افزایش غلظت ورودی این منحنی‌ها دارای شیب بیشتر شده و حجم شکست به علت کاهش بار انتقال جرمی بین محلول و سطح جاذب و کاهش نیروی محرک، کاهش می‌یابد (شهیدی و همکاران، ۱۳۹۴؛ سیوا کومار و پالانیسامی ۲۰۰۹؛ بائک و همکاران ۲۰۰۷). در غلظت‌های بیشتر، دسترسی مولکول‌های فلزی برای مکان‌های جذبی بیشتر می‌باشد که این باعث افزایش ظرفیت جذب در غلظت‌های بیشتر شده و در نتیجه زمان شکست و فرسودگی کوتاه‌تر از این زمان‌ها برای غلظت‌های کمتر می‌باشد (گلی و آپادایاویولا، ۲۰۱۶). نیروی محرک در پدیده جذب، اختلاف غلظت بین یون‌های سدیم موجود در محلول و روی سطح جاذب می‌باشد (اکسو و گونن، ۲۰۰۴). در نتیجه نیروی محرک بالا حاصل از غلظت

جدول ۴- تأثیر تغییرات غلظت اولیه محلول سدیم ورودی به ستون بر پارامترهای مؤثر جذب

ظرفیت جذب	مقدار کل جذب	کل سدیم واردشده به ستون	زمان کل جریان	غلظت سدیم ورودی	دبی جریان	جاذب
درصد کل حذف (%)	qttotal (میلی‌گرم)	mttotal (میلی‌گرم)	تتtotal (دقیقه)	م بر لیتر	(میل لیتر بر دقیقه)	
۶۰/۱۰	۱۲۰/۲۱	۲۰۰	۸۰۰	۵	۵۰	برگ بلوط
۵۵/۵۶	۱۹۴/۴۵	۳۵۰	۷۰۰	۱۰	۵۰	
۵۳/۶۶	۴۶۶/۸۳	۸۷۰	۵۸۰	۳۰	۵۰	
۶۸/۸۸	۱۱۷/۱۰	۱۷۰	۶۸۰	۵	۵۰	پیوسته تخم‌مرغ
۵۴/۸۲	۱۶۹/۹۳	۳۱۰	۶۲۰	۱۰	۵۰	
۵۴/۰۳	۴۵۳/۸۴	۸۴۰	۵۶۰	۳۰	۵۰	

ستون پیوسته با بستر ثابت (گلی و آپادایاویولا، ۲۰۱۶)؛ حذف یون‌های روی (II) از فاضلاب صنعتی بوسیله استخوان با استفاده از ستون ثابت (موریتی و همکاران، ۲۰۱۶)؛ مطالعه ستون بستر ثابت و مدلسازی جذب کادمیم و سرب بوسیله اسکلت آهکی (لیم و آریس ۲۰۱۴) و جذب متیلن بلو روی زئولیت در ستون با بستر ثابت (هان و همکاران ۲۰۰۷) به دست آمده است.

#### برازش مدل‌های پیوسته جذب

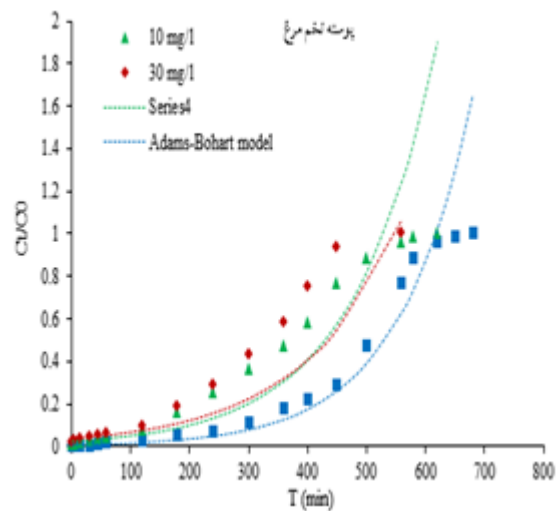
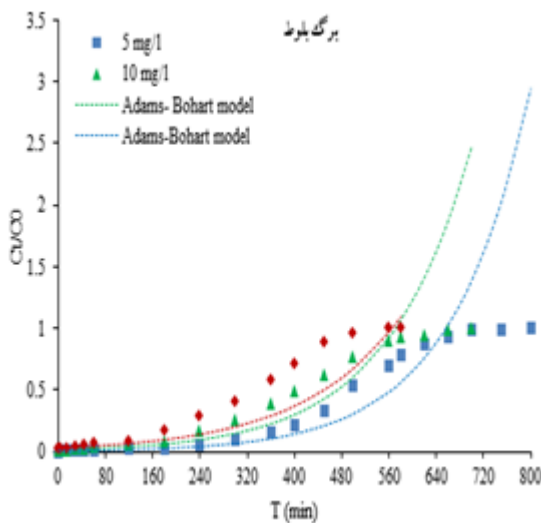
در این بخش از مطالعه به بررسی رفتار دینامیکی جذب سدیم توسط جاذب‌های مورد مطالعه با استفاده از مدل‌های آدامز-بوهارت، توماس یون-نلسون، پاسخ دوز و عمق بستر- زمان سرویس پرداخته شد. شکل‌های ۶ الی ۱۲ برازش مدل‌های پیوسته جذب بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهند.

جدول (۴) نشان می‌دهد که بیشترین نرخ جذب و حداکثر ظرفیت جذب سدیم در بیشترین غلظت فلز (۳۰ میلی‌گرم بر لیتر) حاصل شده است. همچنین با افزایش غلظت محلول ورودی، غلظت یون‌های جذب نشده افزایش یافته که باعث اشغال مکان‌های جذبی و اشباع سریع‌تر جاذب موجود در ستون، هنگام ورود محلول‌های با غلظت بالاتر می‌باشد.

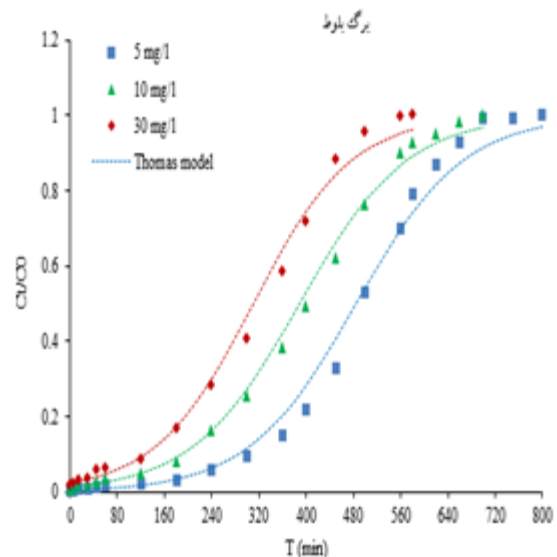
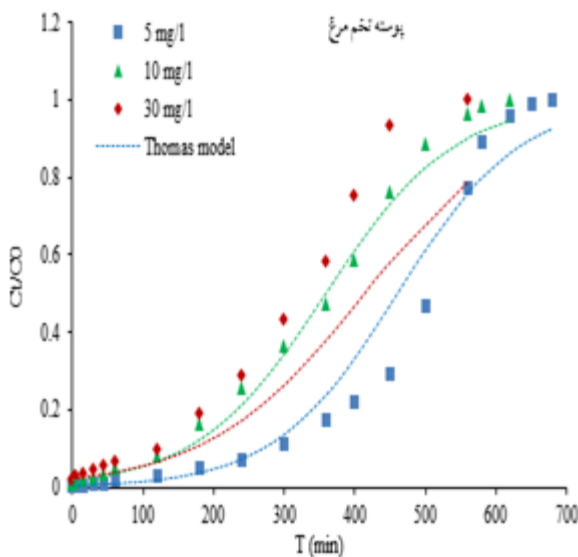
با توجه به نتایج، مشاهده گردید که با افزایش غلظت سدیم ورودی، ظرفیت جذب بیشتر شده که احتمالاً ناشی از شیب غلظت و نیروی پیش‌ران بوده که فرایند جذب را افزایش داده است، اما به سرعت تمام مکان‌های جذب پر شده، بنابراین درصد کل سدیم حذف شده کاهش یافت. نتایج مشابه در حذف کادمیم از محیط آبی را با استفاده از جاذب طبیعی لوف (شهیدی و همکاران، ۱۳۹۴)، حذف نیترات از آب با استفاده از کیتوزان / آلومینای کامپوزیت با استفاده از

فاضلاب صنعتی بوسیله استخوان با استفاده از ستون ثابت (موریتی و همکاران، ۲۰۱۶)؛ جذب فسفات از محلول‌های آبی و فاضلاب با استفاده از زیرکونیوم اوکارالود (ZLO) (نگوین و همکاران ۲۰۱۵)؛ مدل سازی جذب مداوم برای حذف یون‌های کادمیوم و سرب در محلول آبی توسط اسکلت‌های آهکی مرده (لیم و آریس، ۲۰۱۴)؛ حذف فلزات سنگین با استفاده از پوست ماکسیما، پوست میوه شور و باگاس نیشکر در یک ستون بستر ثابت (چائو و همکاران ۲۰۱۴) و جذب و واجذب کادمیم در ستون بستر ثابت با استفاده از ضایعات دانه آفتابگردان (جین و همکاران ۲۰۱۳) بدست آمد که در آن‌ها مدل‌های توماس و یون-نلسون نسبت به بقیه مدل‌ها برآزش بهتری از داده‌های ستون جذب را نشان دادند.

با توجه به شکل‌های ارائه شده می‌توان نتیجه گرفت که برای جاذب‌های برگ بلوط و پوسته تخم‌مرغ، به ترتیب مدل‌های عمق بستر-زمان سرویس، توماس و یون-نلسون بدلیل داشتن مقادیر R2 بالاتر و RMSE کمتر نسبت به بقیه مدل‌ها دارای برآزش بهتری از داده‌های ستون جذب می‌باشند که شکل‌های ۷ الی ۹ نیز نشانگر این برآزش مناسب و تطابق قابل قبول بین داده‌های مشاهداتی و خطوط تئوری برآزش داده شده بر اساس این مدل‌ها در تمامی غلظت‌های سدیم می‌باشند. نتایج مشابه در حذف کادمیم از محیط آبی را با استفاده از جاذب طبیعی لופا به روش آزمایش تعادلی ناپیوسته و پیوسته (شهیدی و همکاران، ۱۳۹۴)؛ حذف نترات از آب با استفاده از کیتوزان / آلومینای کامپوزیت با استفاده از ستون پیوسته با بستر ثابت (گلی و آپادایاویولا، ۲۰۱۶)؛ حذف یون‌های روی (II) از

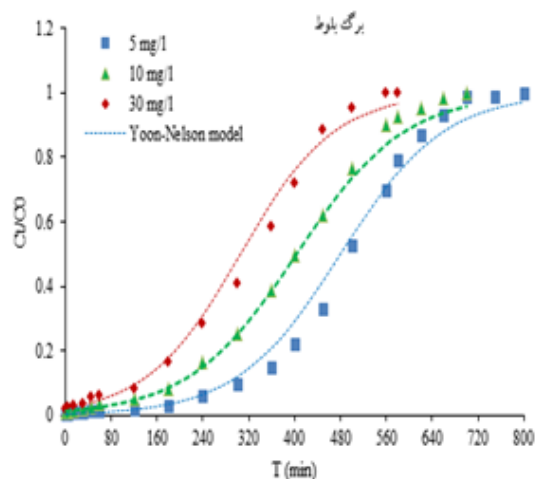
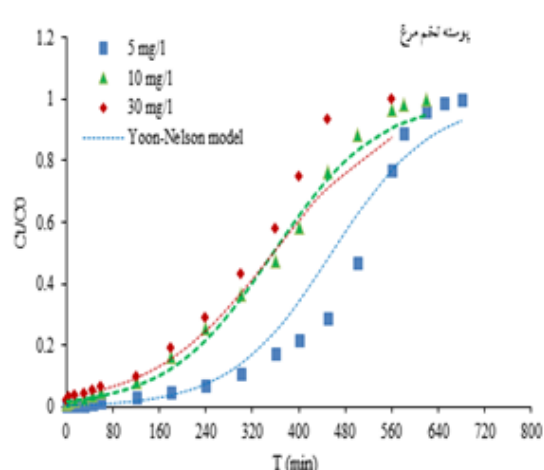


شکل ۶- برآزش مدل آدامز-بوهارت بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف (ارتفاع بستر ۴۰ سانتی‌متر و دبی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه)

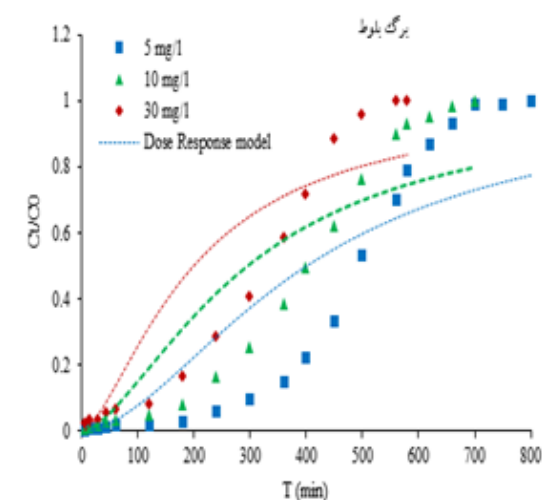
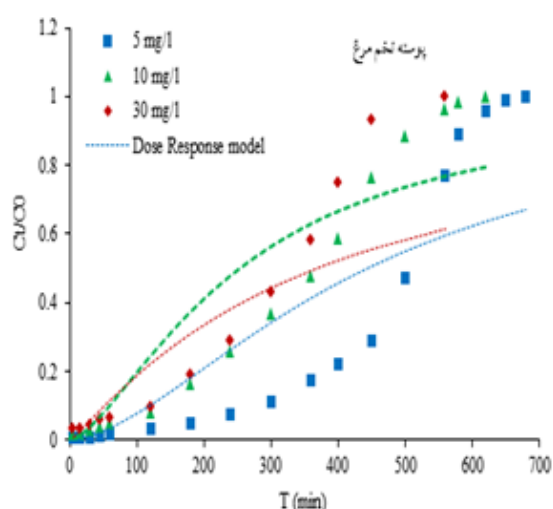


شکل ۷- برآزش مدل توماس بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف (ارتفاع بستر ۴۰ سانتی‌متر و دبی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه)

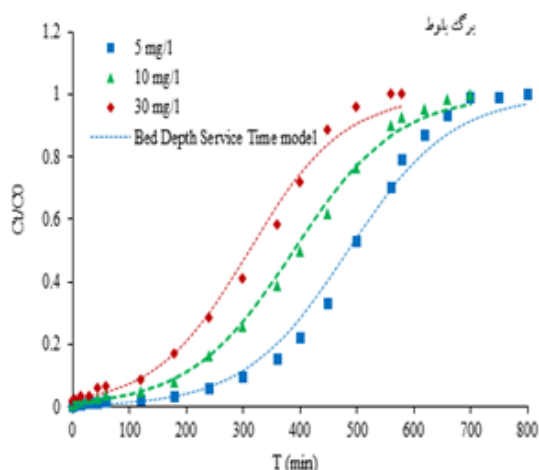
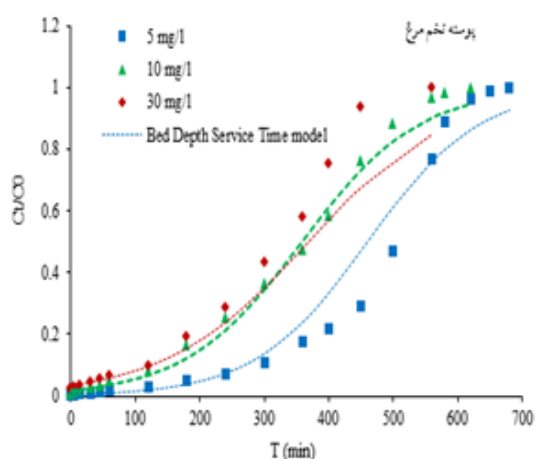




شکل ۸- برازش مدل یون- نلسون بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف (ارتفاع بستر ۴۰ سانتی‌متر و دبی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه)



شکل ۹- برازش مدل پاسخ دوز بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف (ارتفاع بستر ۴۰ سانتی‌متر و دبی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه)



شکل ۱۰- برازش مدل عمق بستر- زمان سرویس بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف (ارتفاع بستر ۴۰ سانتی‌متر و دبی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه)

## نتیجه گیری

نتایج آزمایش‌های پیوسته نشان داد که مقدار کل سدیم جذب شده و ظرفیت جذب ستون با افزایش غلظت سدیم ورودی به ستون افزایش یافت. برازش مدل‌های پیوسته جذب بر روی داده‌های آزمایشی توسط جاذب‌های نانوساختار نشان داد که در جذب سدیم با استفاده از ستون بستر ثابت، برای جاذب‌های برگ بلوط و پوسته تخم‌مرغ، به ترتیب مدل‌های عمق بستر- زمان سرویس، توماس و یون- نلسون نسبت به بقیه مدل‌ها دارای برازش بهتری از داده‌های ستون جذب بودند. بر مبنای نتایج حاصل از این تحقیق، جاذب‌های نانوساختار مورد مطالعه قابلیت بالای حذف یون سدیم را دارا بوده‌اند.

## منابع

- Aksu, Z. and Gonen, F. 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*. 39: 599- 613.
- Amirmia, S., Ray, M. B., & Margaritis, A. 2016. Copper ion removal by *Acer saccharum* leaves in a regenerable continuous-flow column. *Chemical Engineering Journal*. 287: 755-764.
- Annual Book of ASTM Standards D2867-99 . 2002. Standard Test Method for moisture in activated carbon. D2867-99. 15(1): 801-803.
- Annual Book of ASTM Standards D5029-98. 2002. Standard Test Method for Water-Soluble in activated carbon.
- APHA/AWWA/WEF. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Edition, Washington D.C., USA,
- Baek, K., Song, S., Kang, S., Rhee, Y., Lee, C., Lee, B., Hudson, S., and Hwang, T. 2007. Adsorption kinetics of boron by anion exchange resin in packed column bed. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 13: 452-456.
- Baker, H. M., & Ghanem, R. A. 2015. Study on removal behavior and separation efficiency of naturally occurring bentonite for sulfate from water by continuous column and batch methods. *European Journal of Chemistry*. 6(1): 12-20.
- Chao, H. P., Chang, C. C. and Nieva, A. 2014. Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(5): 3408-3414.
- Daraei, H., Mittal, A., Noorisepehr, M. & Daraei, F. 2013. Kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste. *Environmental Science and Pollution Research*. 20(7): 4603-4611.
- Golie, W. M., & 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.
- Guler, U. A. and Sarioglu, M. 2013. Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1(3): 369-377.
- Han, R.P., Wang, Y., Zou, W.H., Wang, Y.F. and J. Shi. 2007. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* 145: 331-335.
- Jain, M., Garg, V.K. and Kadirvelu, K. 2013. Cadmium
- پور محمد، پ. ۱۳۹۵. بررسی تأثیر جاذب نانوساختار کنوکارپوس بر حذف کادمیم از محلول آبی به وسیله سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته. پایان نامه کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشگاه رازی کرمانشاه.
- پهلوانزاده، ح. زارع‌نژاد اشکذری، ح. ۱۳۹۲. فلوراید زدایی از آب آشامیدنی با ستون با بستر ثابت با استفاده از جاذب ارزان قیمت بوکسیت. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۲، ص ۲۴-۱۷.
- دیوبند، ل. ۱۳۸۹. استفاده از فناوری نانو به منظور کاهش املاح آب. پایان نامه کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشگاه شهید چمران اهواز.
- شهیدی، ع. جلیل نژاد فالیزی، ن. و جلیل نژاد فالیزی، ا. ۱۳۹۴. ارزیابی عملکرد جاذب طبیعی لופا در حذف کادمیم دو ظرفیتی از محیط آبی. مجله آب و فاضلاب، شماره ۳، ص ۶۱-۵۱.
- فرزی، س. ۱۳۹۵. بررسی تأثیر جاذب نانوساختار پوشال نیشکر بر حذف کادمیم از محلول آبی به وسیله سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته. پایان نامه کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشگاه رازی کرمانشاه.
- کهربیزی، ه. ۱۳۹۴. حذف فلزات سنگین با استفاده از فناوری نانو. پایان نامه کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشگاه رازی کرمانشاه.
- Afkhami, A., Saber-Tehrani, M. and Bagheri, H. 2010. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Hazardous Materials*. 181: 836-844.

- Singh, T.S.A. 2012. Adsorption and desorption characteristics of crystal violet in bottom ash column. *Journal of Urban & Environmental Engineering*. 6(1).
- Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., and Velan, M. 2005. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azollafiliculoides*. *Journal of Hazardous Materials*. 125: 121-129.
- Samatya, S., Kabay, N., ksel, U.Yu., erref Arda, Mu. and M. Yuksel. 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive & Functional Polymers*. 66: 1206-1214.
- Sivakumar, P., and Palanisamy, P. N. 2009. Adsorption studies of basic Red 29 by a non-conventional activated carbon prepared from *Euphorbia antiquorum* L. *International Journal of Chemistry and Technology Research*. 1: 502-510.
- Thomas, H.C. (1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*. 66(10): 1664-1666.
- Wang, J. and Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology advances*. 27(2): 195-226.
- Yoon, Y.H. and NELSON, J.H. 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *The American Industrial Hygiene Association Journal*. 45(8): 509-516.
- (II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium-alginate beads. *Bioresource technology*. 129: 242-248.
- Ko, D.C., Porter, J.F. and McKay, G. 2000. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chemical engineering science*. 55(23): 5819-5829.
- Lim, A. P. and Aris, A. Z. 2014. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*. 87: 50-61.
- Mohan, S.V., Ramanaiah, S.V., Rajkumar, B. and Sarma, P.N. 2007. Removal of fluoride from aqueous phase by biosorption onto algal biosorbent *Spirogyra* sp.-IO2: Sorption mechanism elucidation. *Journal of Hazardous Materials*. 141(3): 465-474.
- Murithi, G., Warui, K. S., & Muthengia, W. 2016. Fixed column study for the removal of Zinc (II) Ions from waste water by bone char rice husks ash and water hyacinth composite-mixture. *International Journal of Science and Research*. 5(2): 708-714.
- 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. *Science of the Total Environment*. 523: 40-49.
- Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T. and

## Decrease of Sodium Element from Aqueous Media Using a fixed Column by Nano-Adsorbents

A. Bafkar<sup>1\*</sup>, A. Rasouli<sup>2</sup>

Received: Jan.19, 2019

Accepted: Jan.02, 2019

### Abstract

The shortage of water resources in the world and in Iran is always one of the most important human challenges. On the other hand, the existence of large water resources such as seas and oceans, including the Mazandaran Sea in the north and the Persian Gulf in southern Iran, may be one of the most appropriate solutions in this regard. The results showed that total absorption, maximum absorption capacity and percentage of sodium removal for oak leaf and oat leaves adsorbents were equal to 120.21 and 117.10 mg, 1.1 and 0.24 mg / g, 60/10, and 68.88% for concentrations of 5 mg / l 194.45 and 169.93 mg, 1.77 and 0.34 mg / g and 55/56 and 54.82% for concentrations of 10 mg / l and 466.83 and 453.84 mg, 4.26 and 0.91 mg / g, 53.66 and 54.03% for the concentration of 30 mg / ml. The fitting of continuous adsorption models on experimental data by nanostructured adsorbents showed that in the sodium adsorption using fixed bed column for oak leaf and egg shell absorbers, the substrate-time service models, Thomas and Yon-Nelson, respectively, compared to the rest of the models Have better fit of absorption column data. Based on the results of this study, octopus and egg shell nanostructured adsorbents have high potential for removal of sodium ion.

**Keywords:** Removal of sodium, nanoparticles, oak leaves, egg shells, fixed bed columns

1 - Assistant Professor of Water Engineering Department, Razi University, Kermanshah, Iran

2 - Graduated from the Master of Irrigation and Drainage at Razi University, Kermanshah, Iran

(\* - Corresponding Author Email: alibafkar@yahoo.com)