مجله سلامت و محیط، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی
انجمن علمی بهداشت محیط ایران
دوره پنجم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۱، صفحات ۳۴۳ تا ۳۵۴

حذف نیترات از آب با استفاده از نانو ذرات آهن صفر نشانده شده بر زئولیت

ام البنین نائیج[۱]، انوشیروان محسنی بندپی[۲]، احمد جنیدی جعفری[۳]، علی اسرافیلی[۴]، روشنک رضایی کلانتری[۵]

نویسنده مسئول: تهران، میدان آرژانتین، خیابان الوند، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت،گروه بهداشت محیط ،r-rezaei@tums.ac.ir

دریافت: ۹۱/۰۲/۱۶ پذیرش: ۹۱/۰۵/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: *نیترات یکی از شایع‌ترین آلاینده شیمیایی آب‌های زیر زمینی در جهان است که احیای آن توسط میکروارگانیسم‌ها به نیتریت می‌تواند خطرات بهداشتی جدی را به وجود آورد. نیترات به روش‌های جذب و احیاء قابل حذف است. در این تحقیق 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 مورد بررسی قرار گرفت.*

روش بررسی: *این تحقیق در دو فاز، بررسی میزان کارایی زئولیت و زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر در حذف نیترات انجام شد. برای مطالعات جذب نیترات در ابتدا pH بهینه سپس زمان بهینه تعیین گردید و در مراحل بعد تاثیر میزان مختلف جاذب و غلظت‌های مختلف نیترات به روش یک فاکتور در زمان مورد بررسی قرار گرفت. سپس ضرایب ایزوترم‌های جذب بر مبنای شرایط بهینه برای هر دو جاذب محاسبه گردید. برای تعیین مشخصات فیزیکی جاذب‌ها از آزمایشات SEM و TEM استفاده شد.*

یافته‌ها: *بررسی مورفولوژی سطح جاذب نشان داد که آهن صفر نشانده شده روی زئولیت دارای اندازه حدود ۵۰-۳۰ nm است. pH=۵، زمان تماس ۱۲۰ min و میزان جاذب ۱۵ g/L، pH=۳ ، زمان تماس ۵۰ min و میزان جاذب۷/۵ g/L به عنوان شرایط بهینه به ترتیب برای جاذب زئولیت و زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر بوده است. بررسی روابط ایزوترم نشان داد جذب نیترات توسط هردو جاذب از مدل لانگمیر پیروی می‌کند.*

نتیجه‌گیری: *زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر به علت داشتن جایگاه‌های فراوان جذب و Fe^{o} به عنوان عامل احیاء می‌تواند توانایی زیادی در حذف نیترات از آب آشامیدنی داشته باشد.*

واژگان کلیدی: نیترات، جذب، نانو ذره آهن، زئولیت

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران
۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی
۳- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه تربیت مدرس
۴- دکترای شیمی تجزیه، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران
۵- دکترای عمران محیط زیست، دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران
۶- دکترای عمران محیط زیست، مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

مقدمه

آلودگی‌آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به صورت یک مشکل جدی مطرح است(۱) استفاده از کودهای شیمیایی(۱و۲) عدم کنترل فاضلاب‌ها اعم از شهری، صنعتی، خصوصا فاضلاب‌های کارخانجات تولید مواد غذایی و فضولات حیوانی(۲) از منابع مهم ورود نیترات به آب‌های زیرزمینی است. از سوی دیگر تخلیه پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب بدون اعمال روش‌های نیتریفیکاسیون بر روی آنها عامل مهمی در آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به نیترات محسوب می‌گردند. در ایران به ویژه در مناطق ساحلی که سطح آب زیرزمینی بالاست(۳) و در مناطق فعال کشاورزی خطر آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات وجود دارد. یون نیترات نسبتا غیر سمی است اما احیای آن توسط میکروارگانیسم‌ها به نیتریت می‌تواند خطرات بهداشتی جدی را برای انسان‌ها ایجاد نماید(۴). در میان این خطرات بهداشتی می‌توان به بروز بیماری سندرم کودک آبی که در نوزادان اتفاق می‌افتد اشاره نمود (۵) هم‌چنین افزایش احتمال بروز سرطان بر اثر تشکیل نیتروز آمین‌ها و نیتروز آمیدها نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. نیتروز آمیدها باعث تومورهای معده، مغز، سیستم عصبی، پوست و استخوان می‌گردد ونیتروز آمین‌ها هم باعث تومورهای کبد، کلیه، ریه و مثانه می‌شود(۶). از دیگر اختلالات بهداشتی می‌توان به فشار خون بالا، افزایش مرگ و میر نوزادان، گواتر، نواقص سیتوژنیک و تولد نوزاد نارس اشاره نمود(۱و۷).

بر این اساس EPA حداکثر مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۱۰ mg/L نیتروژن نیترات و۱mg/L نیتروژن نیتریت پیشنهاد کرده است (۴). استاندارد ایران حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۴۵ mg/L بر حسب نیترات و۱۰ mg/L بر حسب نیتروژن تعیین نموده است(۸). روش‌های حذف نیترات از آب مشتمل بر فرایندهای فیزیکی، بیولوژیکی و احیای شیمیایی است. تبادل یونی، اسمز معکوس، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی و احیای شیمیایی روش‌هایی هستند که تاکنون برای حذف نیترات از آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. روش‌های فوق ضمن آن که اثرات احتمالی جانبی بر روی آب دارند از نظر اقتصادی نیز بعضا گران قیمت هستند(۴،۷و۹) 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(۱۰). در همین رابطه مطالعات زیادی در دنیا برای جایگزین کردن جاذب‌های ارزان‌تر انجام شده است که در برخی موارد سودمند بوده و می‌توانند با رزین‌ها رقابت کنند یکی از این مواد زئولیت‌ها است که در گروه کانی‌های ثانویه قرار می‌گیرند (۹). در این راستا Guan و همکاران (۲۰۱۰) به مقایسه چهار نوع زئولیت طبیعی در حذف نیترات پرداختند که بیشترین حذف مربوط به زئولیت امریکا در دمای ^{0}C ۵۰ به دست آمد(۱۱). هم‌چنین Schick و همکاران (۲۰۱۰) نشان دادند که زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت HDTMA (هگزا دسیل تری متیل آمونیوم) توانایی بالایی در حذف نیترات دارد(۱۲).

فلزات با ظرفیت صفر(مانندFe،Zn،Sn،Al) عوامل موثری برای اصلاح آب‌های زیرزمینی آلوده‌اند. در بین این فلزات آهن با ظرفیت صفر(ZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع، توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها به عنوان یک فرایند تصفیه در اولویت قرار دارد(۱۳).

در سال‌های اخیر کاربرد آهن صفر به عنوان یک عامل احیاکننده درحذف ترکیباتی مانند نیترات(۱۰)، هیدروکربن‌های کلره، نیتروآروماتیک‌ها، فلزات سنگین و کروم شش ظرفیتی مورد توجه و مطالعات زیادی قرار گرفته و به عنوان یک روش شیمیایی جدید مطرح شده است(۴و۱۴). Huang و همکاران (۱۹۹۸) 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 کاملا حذف نمود و احیای نیترات به طور مستقیم توسط آهن صفر و به طور غیر مستقیم توسط هیدروژن صورت گرفت(۱۵).

از طرفی واکنش‌های ذرات آهن با ظرفیت صفر فرایندی است که به سطح بستگی دارد بنابر این هر چه اندازه ذره کوچکتر و سطح ذره بیشتر شود میزان واکنش‌پذیری این ذرات افزایش می‌یابد. نانو ذرات به علت داشتن سطح بالای جذب و پتانسیل بالقوه در تصفیه آب کاربرد زیادی پیدا کردند (۱۰).

Bhatnagar و همکاران (۲۰۱۰) در بررسی حذف نیترات توسط نانو ذرات آلومینا به کارایی بالای این ذرات در حذف نیترات از آب دست یافتند (۱۰). Zhu و همکاران (۲۰۰۹) نیز در تحقیق خود نشان دادند که نانو ذره آهن نشانده شده روی کربن فعال توانایی زیادی در حذف آرسنیک داشته است(۱۶).

هدف از این تحقیق بررسی امکان افزایش کارایی زئولیت در فرایند جذب نیترات با استفاده از نانو ذره آهن صفر به عنوان عامل احیاکننده است.

مواد و روش‌ها

این تحقیق در دو فاز انجام شد:

فاز اول: بررسی میزان کارایی زئولیت در حذف نیترات

فاز دوم: بررسی میزان کارایی زئولیت اصلاح شده با فرو سولفات در حذف نیترات

آماده سازی زئولیت

نمونه طبیعی زئولیت با الک mm ۲-۱ غربال، سپس چند بار با آب دو بار تقطیر شست‌وشو داده شد و در آون با حرارت ^{0}C ۱۰۵، به مدت h ۲۴ خشک گردید. بعد در اسید کلریدریک۲۰٪ برای h ۲۴ غوطه‌ور شد. در مرحله بعد به مدت بیش از یک شب در ^{0}C ۷۰ قرار داده شد تا خشک گردد (۱۷و۱۱). برای تعیین مشخصات زئولیت، آزمایش SEM بر روی این جاذب صورت گرفت.

اصلاح زئولیت با فروسولفات

یک گرم از زئولیت آماده شده در مرحله اول با mL ۳۰ از محلول فرو سولفاتM ۱ برای مدت زمان h ۳ تحت گاز N_2 مخلوط شده سپس با مخلوط اتانول و آب مقطر (۱:۱) به میزان ۵ برابر رقیق شد. mL ۱۰۰ از محلول $NaBH_4$ ،M ۰/۲ به صورت قطره‌ای(mL/min ۱) در ^{0}C ۲۵ بر روی همزن مغناطیسی تحت گاز N_2 اضافه و به مدت min ۳۰ هم زده شد تا طبق واکنش (۱) آهن صفر ظرفیتی حاصل شود نهایتا زئولیتی که با آهن صفر نشانده شده بود جدا گردید و سه بار با استون شست‌وشو و در ^{0}C ۶۰ همراه با تزریق گاز N_2 خشک و در دسیکاتور ذخیره گردید(۱۶).

$$2Fe^{2+}+BH^{-}_{4}+2H_2O \rightarrow 2Fe^{0}+Bo^{-}_{2}+2H_2+4H^{+} \quad (۱)$$

برای تعیین مشخصات زئولیت اصلاح شده با فرو سولفات، آزمایشات SEM وTEM بر روی آن صورت گرفت.

روش اجرای مطالعه

پس از آماده‌سازی زئولیت و زئولیت اصلاح شده با فروسولفات مطالعات جذب در چند بخش شامل تاثیرpH، زمان تماس، دور همزن، میزان جاذب و تاثیر غلظت‌های مختلف نیترات بر فرایند حذف در سیستم بسته مورد بررسی قرار گرفت.

تعیین pH بهینه جذب نیترات

با استفاده از محلول نیترات تهیه شده (mg/L ۱۰۰) مقدار mL ۱۵۰ از این محلول را در ۵ ارلن ریخته و به هر کدام از ارلن‌ها مقدار g ۱/۵ جاذب اضافه گردید (غلظت جاذبg/L۱۰) و pH آنها با استفاده از NaOH و HCl به ترتیب برروی (۱،۳،۵،۷،۹) تنظیم گردید.

تعیین زمان تعادل فرایند جذب

برای تعیین زمان بهینه از غلظت mg/L ۱۰۰ نیترات و g/L ۱۰ جاذب و pH بهینه به دست آمده برای هر جاذب با دور همزن rpm ۲۰۰ استفاده شد.

تعیین دور بهینه همزن

بعد از تعیین pH و زمان بهینه با ثابت نگه داشتن سایر شرایط، ارلن‌ها را در محدوده (rpm ۴۰۰،۳۰۰،۲۰۰،۱۰۰،۵۰) روی شیکر قرار داده تا دور بهینه همزدن تعیین شود.

تعیین میزان بهینه جاذب

بعد از تعیین شرایط بهینه pH، زمان و دور همزدن، مقداری جاذب با غلظت‌های(g/L ۳۰-۲۵-۲۰-۱۵-۱۰-۷/۵-۵-۳-۱) به ارلن‌های حاوی mL ۱۵۰ نیترات g/L ۱۰۰ اضافه شد و با ثابت نگه‌داشتن سایر شرایط، غلظت بهینه جاذب‌ها در هر مرحله تعیین گردید.

تاثیر جاذب بر غلظت‌های مختلف نیترات

بعد از تعیینpH، زمان، دور همزدن و میزان بهینه جاذب، تاثیر استفاده از هر جاذب بر غلظت‌های مختلف نیترات(mg/L ۵۰۰-۴۰۰-۳۰۰-۲۰۰-۱۵۰-۱۰۰-۵۰) در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت.

لازم به ذکر است برای جلوگیری از اکسید شدن آهن کلیه مراحل آزمایش در شرایط آنوکسیک (تحت گاز N_2) انجام شد.

میزان نیترات با دستگاه اسپکتروفتومتر UV visible(طیف ماورای بنفش) و با روش NO_3(-B) 4500- استانداردمتد، در طول موج‌های nm ۲۲۰ و ۲۷۵ خوانش شد. قبل از هر آنالیز، دستگاه با محلول استاندارد کالیبره شده و منحنی کالیبراسیون هم با استفاده از محلول استوک رسم گردید.
ضمنا آزمایش‌های مربوط به سنجش نیتریت برای اطمینان از احیای کامل نیترات و عدم تشکیل نیتریت به عنوان ماده واسطه، با روش NO_2(-B) 4500- استاندارد متد در شرایط بهینه جاذب زئولیت اصلاح شده با فروسولفات انجام شد.
تمام آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار وبه صورت یک فاکتور در زمان مورد بررسی قرار گرفت.
برای ارایه نتایج و آنالیز آماری داده‌ها از نرم‌افزار SPSS و برای رسم نمودار از نرم‌افزار Excel استفاده شد و ($P<۰/۰۵$) به عنوان معنی‌دار بودن نتایج در نظر گرفته شد.

تعیین ایزوترم جذب نیترات

در این پژوهش از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب نیترات استفاده شد.

مدل ایزوترم فروندلیچ

معادله ۲ نشان‌دهنده مدل ریاضی ایزوترم فروندلیچ است.

$$q_e=K_f C_e^{1/n} \quad (۲)$$

q_e: مقدار ماده جذب شده به ازای واحد وزن جسم جامد (mg/g)
C_e: غلظت تعادلی ماده در محلول(mg/L)
n و K : ثابت‌های فروندلیچ هستند.
معادله خطی ایزوترم فروندلیچ به شکل زیر است:

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e \quad (۳)$$

مدل ایزوترم لانگمیر

مدل ریاضی این ایزوترم در معادله ۴ نشان داده است:

$$q_e=\frac{q\ max\ bc}{1+bC_e} \quad (۴)$$

q_{max} و b ثابت تجربی
پارامترهای q_e و C_e مشابه ایزوترم فروندلیچ هستد.
مدل خطی ایزوترم لانگمیر به صورت معادله ۵ است (۱۸).

$$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_{max}bC_e}+\frac{1}{q_{max}} \quad (۵)$$

یافته‌ها

مشخصات فیزیکی جاذب‌ها

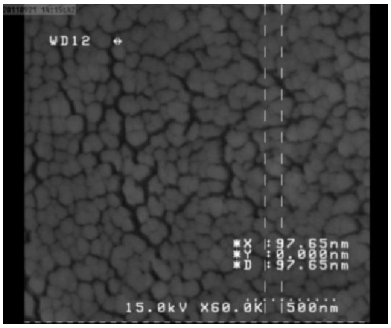
تصاویرSEM نشان می‌دهد که پوشش نانو ذره آهن در سطح زئولیت اصلاح شده با فروسولفات به شکل یکنواخت نیست و در بعضی از قسمت‌ها به شکل قطعه قطعه است. هم‌چنین تصاویر TEM نشان می‌دهد نانوذرات آهن نشانده شده روی زئولیت به شکل سوزنی و با اندازه nm ۵۰-۳۰ است.

pH بهینه حذف نیترات

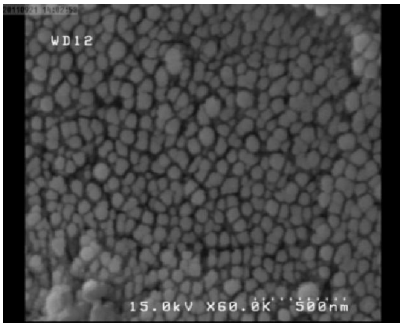
نتایج مرحله تعیین pH بهینه جذب در شکل ۳ نشان داده شده است. بیشترین بازده حذف نیترات در مورد زئولیت در زمان تماس min ۲۴۰ درpH=۵ به میزان ۰/۹۸±۷۸/۳٪ بوده است. بیشترین بازده حذف برای زئولیت اصلاح شده با فروسولفات در زمان min ۲۴۰ در pH=۳ به میزان ۳/۵۳±۹۶/۵٪ حاصل شد. برای ادامه آزمایش‌ها توسط زئولیت مقدار بهینه pH=۵ و برای زئولیت اصلاح شده با فروسولفات مقدار بهینه pH=۳ در نظر گرفته شد.

زمان بهینه جذب نیترات

نتایج تعیین زمان بهینه جذب نیترات در pH بهینه برای هر دو جاذب در شکل ۴ ارایه شده است. بیشرین میزان حذف نیترات توسط زئولیت در pH بهینه ۵، زمان تماس min۱۲۰، ۲/۴

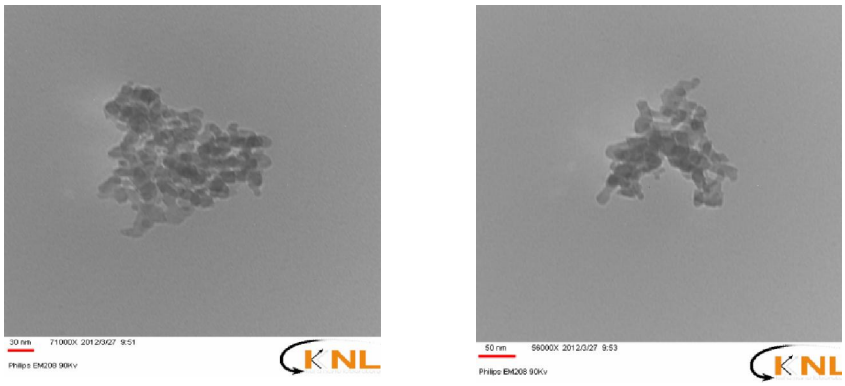


ب)



الف)

شکل ۱: تصاویر SEM مربوط به زئولیت اصلاح شده با فروسولفات (الف) و زئولیت شست‌وشو داده با اسید (ب)با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ بار



شکل ۲: تصاویر TEM مربوط به زئولیت اصلاح شده با فروسولفات

± ۷۷/۹٪ و توسط زئولیت اصلاح شده در pH بهینه ۳، زمان تماس ۵۰ min به میزان بیش از ۰±۹۹/۹٪ بوده است.

بنابر این مدت زمان ۱۲۰ min به عنوان زمان تعادل برای جاذب زئولیت و مدت زمان ۵۰ min به عنوان زمان تعادل برای جاذب زئولیت اصلاح شده در ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

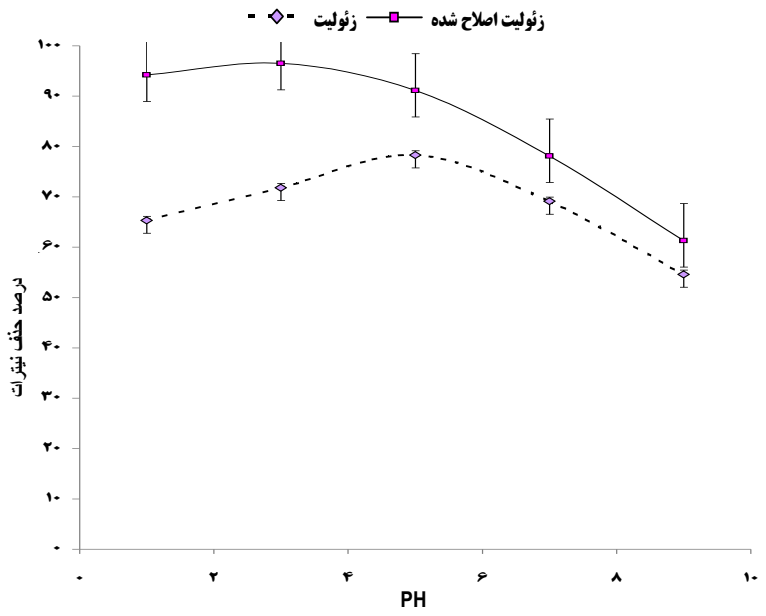
اختلاف راندمان دو جاذب در زمان بهینه هر جاذب حدود ۲۲٪ بوده ($P < ۰/۰۱$) و اختلاف آنها از نظر آماری در سطح ۹۹ ٪ معنی‌دار است.

دور بهینه هم‌زدن

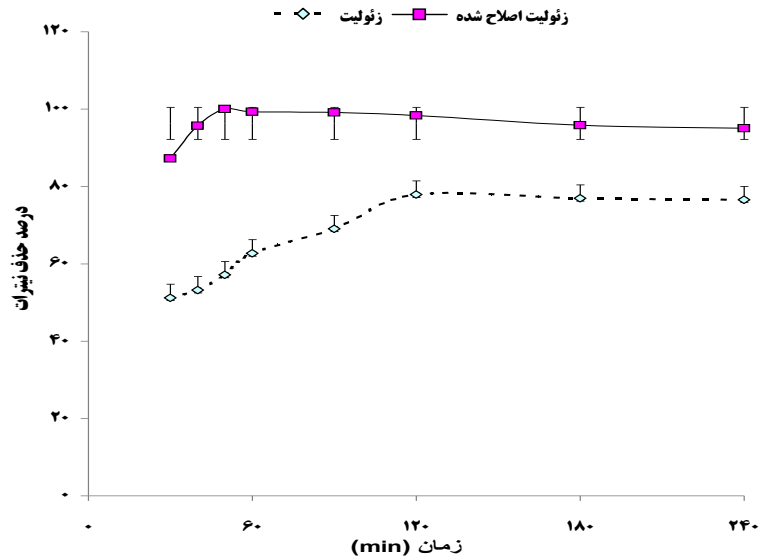
همان طور که درشکل ۵ مشاهده می‌شود بعد از تعیین pH بهینه و زمان بهینه، آزمایش‌ها در دورهای هم‌زن (۵۰-۴۰۰rpm) توسط جاذب زئولیت انجام گرفت که تفاوت محسوسی در راندمان حذف نیترات مشاهده نشد.

غلظت بهینه جاذب در حذف نیترات

نتایج تعیین غلظت بهینه جاذب در pH و زمان تماس بهینه در شکل۶ نشان داده شده است. بیشترین بازده حذف نیترات توسط زئولیت درpH و زمان تماس بهینه تعیین شده به میزان ۹۵/۶±۲/۲۶٪ در غلظت جاذب۲۰g/L به دست آمد. برای زئولیت اصلاح شده با فروسولفات بیشترین بازده حذف به میزان ۰±۹۹/۵٪ به دست آمد.



شکل۳: بازده حذف نیترات در pH های مختلف، غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب (۱۰ g/L)و مدت زمانh ۴



شکل۴: بازده حذف نیترات در pH بهینه، غلظت اولیه نیترات۱۰۰ mg/L، در زمان‌های مختلف، غلظت جاذب (۱۰ g/L)

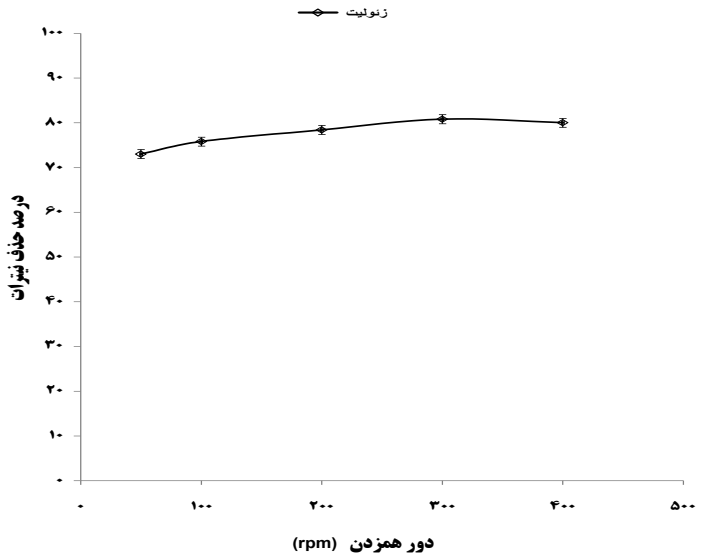
به دلیل بازده حذف بیش از ۹۰٪ غلظت ۱۵ g/L و ۷/۵ g/L به ترتیب برای زئولیت و زئولیت اصلاح شده با فروسولفات تعیین شد. اختلاف راندمان دو جاذب در غلظت ۷/۵ g/L حدود۲۰٪ بوده (P <۰/۰۵) و اختلاف آنها از نظر آماری معنی‌دار است.

جذب غلظت‌های مختلف نیترات در شرایط بهینه

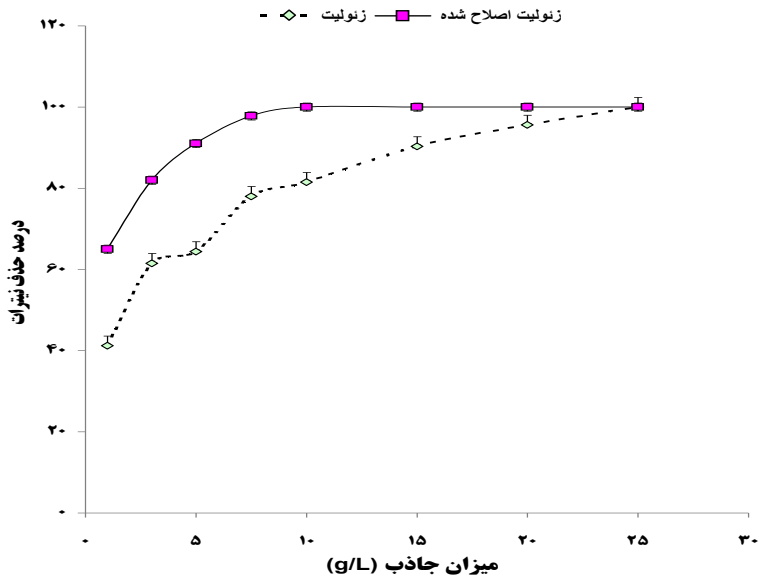
نتایج بازده حذف نیترات در شرایط بهینه در غلظت های مختلف نیترات در شکل ۷ ارایه شده است. بیشترین و کمترین بازده حذف نیترات در محدوده غلظتی (۱۰–۵۰۰ mg/L) توسط هر دو جاذب به ترتیب برای بیشترین (۵۰۰ mg/L) و کمترین (۱۰ mg/L) غلظت نیترات حاصل شد.

نیتریت

میزان تشکیل نیتریت برای زئولیت اصلاح شده با فروسولفات در شرایط بهینه، ۰/۰۰۵ mg/L ±۰/۰۲۷ به دست آمد.



شکل ۵: بازده حذف نیترات در pH و زمان بهینه، غلظت اولیه نیترات۱۰۰ mg/L، دورهای هم‌زدن مختلف، غلظت زئولیت (۱۰ mg/L)



شکل۶: بازده حذف نیترات در pH و زمان بهینه، غلظت اولیه نیترات mg/L ۱۰۰، در غلظت‌های مختلف جاذب

بحث

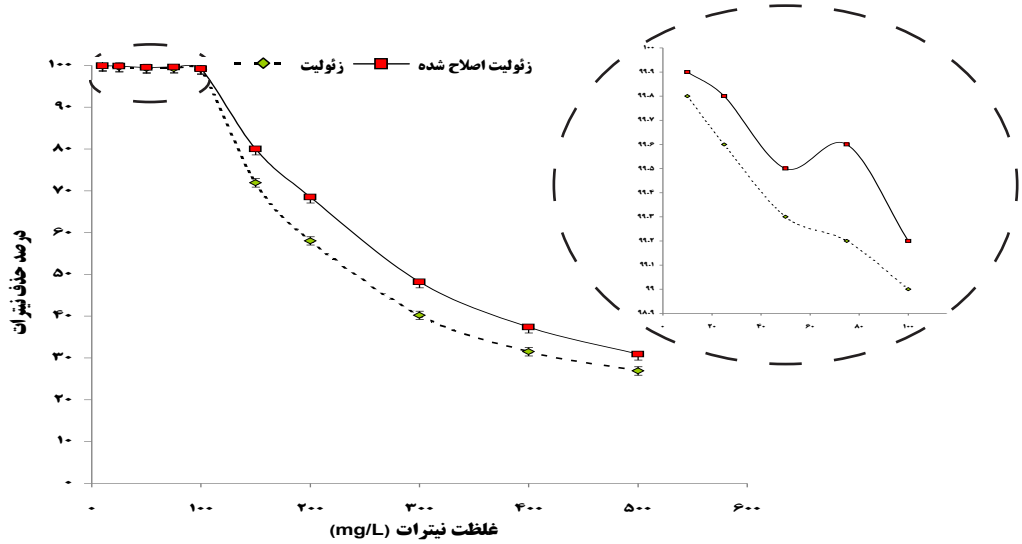
مشخصات فیزیکی جاذب‌ها

برای تعیین مرفولوژی سطح زئولیت از آزمایش SEM با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰۰ بار استفاده شده است. تصاویر مربوط به جاذب زئولیت نشان می‌دهد که این جاذب دارای منافذ و خلل و فرج دوار و یکنواخت دایره‌ای شکل است که این منافذ باعث افزایش سطح زئولیت می‌شود و این امر برای اصلاح زئولیت با نانو ذره آهن مناسب به نظر می‌رسد.

تصاویر SEM زئولیت اصلاح شده با فروسولفات نشان می‌دهد که حفرات و درزهای داخلی زئولیت بیشتر از سطح بیرونی آن توسط نانو ذره آهن بارگذاری شده است که این امر در کاربرد مجدد زئولیت در تصفیه آب بدون از دست دادن نانو ذرات آهن بسیار مهم است.

تاثیر pH بر حذف نیترات

داده‌ها نشان می‌دهد با تغییر pH از ۱ به ۵ راندمان جذب نیترات توسط زئولیت افزایش یافت. حداقل راندمان جذب نیترات توسط زئولیت در pH=۹ و حداکثر راندمان در pH=۵ (انحراف معیار۰/۹۸±) است.



شکل۷: بازده حذف نیترات در pH=۵، زمان min ۱۲۰ و غلظت جاذب g/L ۱۵ برای زئولیت. pH=۳ ، زمان min ۵۰ و غلظت جاذب g/L ۷/۵ برای زئولیت اصلاح شده با فروسولفات

کاهش pH محلول منجر به افزایش پروتون قابل دسترس می‌شود که این امر باعث افزایش شارژ مثبت در سطح زئولیت و در نتیجه افزایش جذب نیترات توسط زئولیت در محیط اسیدی افزایش می‌شود(۱۹).

در محیط بازی به دلیل افزایش دانسیته شارژ منفی نزدیک به سطح زئولیت، دفع الکترواستاتیکی نیترات افزایش یافته و در نتیجه راندمان کاهش می‌یابد(۱۰).

در تحقیق Öztürk و همکاران (۲۰۰۴)که جذب نیترات با استفاده از سپیولایت فعال شده را مورد بررسی قرار دادند بیشرین راندمان حذف نیترات به میزان ۱۰۰٪ با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L نیترات درpH=۵ به دست آمد(۱۹).

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در جذب نیترات توسط زئولیت اصلاح شده با فروسولفات در pH=۳ میزان جذب به حداکثر رسید و از pH=۵ تا pH=۹ سیر نزولی داشت. بنابراین pH بهینه دراین حالت برابر۳/۵۳٪ ±۳ ادر نظر گرفته شد

در نتایج Li و همکاران (۲۰۱۰) بیشترین راندمان حذف نیترات در pH=۶/۵ به میزان ۹۹٪ مشاهده شد. جاذب‌های مورد استفاده در تحقیق آنان بنتونیت و آهن صفر ظرفیتی در قالب ستون‌های جذب با غلظت اولیه نیترات ۱/۳ m mol/L بود(۱۴).

مطالعات انجام شده در این تحقیق مشخص کرد که pH محلول در دست یابی به حداکثر میزان جذب نیترات توسط زئولیت اصلاح شده با فروسولفات بسیار موثر است و احیاء نیترات توسط Fe^0 نشانده شده روی زئولیت، یک فرایند هدایت شده توسط اسید است که پروتون مستقیما در واکنش شرکت کرده و یا غیر مستقیم آن را تسهیل می‌کند(۱۵).

واکنش اکسیداسیون و احیای تشکیل شده توسط آهن فلزی، یون‌های حل شده Fe^{2+} وFe^0 به صورت واکنش ۶ است:

$$Fe^0 \leftrightarrow Fe^{+2}+2^e \qquad (۶)$$

پتانسیل استاندارد واکنش احیای مذکور ۰/۴۴۷ V است این امر موجب می‌گردد که Fe^0 به عنوان یک عامل احیاکننده برای بسیاری از مواد مانند یون‌های نیترات عمل کند. تبدیل نیترات به نیتروژن تحت اثر Fe^0 طی واکنش (۷) انجام می‌گیرد.

$$5O\ \ Fe^0+2No_3^-+12H^+ \leftrightarrow 5Fe^{2+}+N_2(g)+6H_2$$

این واکنش دارای پتانسیل الکترودی مثبت ۱/۶۸ V است، از این رو از نظر الکتروشیمیایی نیز حضورFe^0 می‌تواند منجر به احیای نیترات گردد(۳).

تاثیر زمان تماس بر حذف نیترات

تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف نیترات توسط جاذب زئولیت و زئولیت اصلاح شده در شکل ۴ نشان داده شده است. حذف نیترات برای جاذب زئولیت تا۱۲۰min و برای زئولیت اصلاح شده تا ۵۰ min اول سریع بوده و به تدریج کند شده است. با توجه به بیشترین راندمان حذف در این زمان‌ها و عدم تغییر اساسی در میزان حذف بعد از زمان های مذکور زمان ۱۲۰ min برای جاذب زئولیت و ۵۰ min برای جاذب زئولیت اصلاح شده به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد. زمان تعادل در آزمایش‌های مشابه که توسط Schick و همکاران (۲۰۱۰) در حذف نیترات با غلظت اولیه ۱/۶۱ m mol/L توسط زئولیت اصلاح شده با HDTMA (هگزا دسیل تری متیل آمونیوم) انجام شده (۱–۰/۵ h) ساعت(۱۲)، در تحقیق Soleimani و همکاران (۲۰۰۸) در حذف نیترات با غلظت اولیه۱۰meq/L برای زئولیت طبیعی فیروزکوه و سمنان ۸ h و زئولیت فیروز کوه که باسورفاکتانت (هگزا دسیل تری متیل آمونیوم) اصلاح شده، ۲۴h بوده است(۲۰).

کاهش میزان جذب بعد از زمان ۲ h توسط جاذب زئولیت ممکن است به دلیل کاهش تعداد یون‌های کلراید جایگزین در مکان‌های جذب، کاهش غلظت نیترات محلول (گرادیان غلظتی) یا به دلیل تشکیل لایه‌ای از یون نیترات روی جاذب (۲۱) ویا بازجذب نیترات باشد(۷). با توجه به این که ترکیب زئولیت اصلاح شده با فروسولفات (نانو ذره آهن) به علت داشتن ترکیبات نانو دارای سطح بیشتری نسبت زئولیت است بنابراین واکنش‌پذیری این ترکیب افزایش یافته و زمان تماس کاهش یافته است(۱۰).

تاثیر میزان جاذب بر حذف نیترات

غلظت تعادلی نیترات با افزایش جرم جاذب کاهش یافت به طوری که با افزایش میزان جاذب زئولیت از ۱ به۲۰ g/L غلظت نیترات خروجی از ۵۸/۸ به ۴/۴mg/L کاهش یافته و راندمان جذب از۴۱/۲ به۹۵/۶٪ افزایش یافت. در مورد زئولیت اصلاح شده با افزایش میزان جاذب از ۱ تا ۲۰ g/L

غلظت نیترات خروجی از mg/L ۳۵ به صفر کاهش یافته است و راندمان جذب از ۶۵٪به بیش از ۹۹/۹٪ افزایش یافته است. با توجه به این که با افزایش غلظت اولیه نیترات ظرفیت جذب افزایش می‌یابد بیشترین ظرفیت جذب در محدوده غلظتی این تحقیق (mg/L ۵۰۰-۱۰) در غلظتmg/L۵۰۰ نیترات و به میزان mg ۸/۹ نیترات بر g جاذب زئولیت وmg ۲۸ نیترات بر g جاذب زئولیت اصلاح شده بود. نتایج نشان می‌دهد که زئولیت جاذب مناسبی برای حذف نیترات است و اصلاح آن می‌تواند ظرفیت جذب را تا حدود ۳/۵ برابر افزایش دهد. افزایش مقدار جاذب، یکی از پارامترهای موثر در افزایش راندمان جذب است زیرا با افزایش مقدار جاذب، سطح موجود برای جذب تبادلی که دراختیار ماده جذب شونده است افزایش می‌یابد (۲۱). این نتایج حاکی از کارایی بالای جاذب زئولیت اصلاح شده با فروسولفات نسبت به زئولیت در این تحقیق است و این جاذب در غلظت کمتری نسبت به زئولیت به حذف بیش از ۹۰٪ می‌رسد که عامل موثر واکنش‌های جذب و احیاء به طور هم‌زمان است.

تاثیر غلظت اولیه نیترات بر حذف نیترات

تاثیر غلظت اولیه نیترات بر حذف نیترات با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۱۰ به mg/L ۵۰۰، درصد حذف نیترات توسط زئولیت از ۹۹/۹ به ۲۶/۹٪ کاهش یافت و در مورد زئولیت اصلاح شده با افزایش غلظت نیترات از ۱۰ بهmg/L ۵۰۰ میزان راندمان حذف از ۹۹/۹۹ به ۳۰٪ رسید.

در تحقیق Islam و همکاران (۲۰۱۰) با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۱۰ به mg/L ۱۰۰ میزان راندمان حذف توسط جاذب Zn-Al-Cl-LDH از ۸۵ به ۷۵٪ رسید(۲۱).

در ابتدای عمل جذب که بر روی دانه‌های جاذب، سطح دسترسی مساوی برای هر دو غلظت وجود دارد برای غلظت بالاتر، میزان جذب بیشتری حاصل می‌شود. اما پس از محدود شدن سطح موجود برای جذب، باعث کاهش راندمان شده و تفاوت راندمان‌های جذب بیشتر می‌شود. در نتیجه با افزایش غلظت نیترات میزان جذب بیشتر و درصد جذب کاهش می‌یابد (۲۱و۲۲). کاهش راندمان جذب با افزایش غلظت نیترات و ثابت بودن میزان جاذب را می‌توان به نسبت غلظت نیترات به سطح قابل دسترس جاذب اطلاق نمود به طوری که با افزایش غلظت این نسبت کاهش یافته و راندمان حذف کاهش می‌یابد(۲۱). اما با توجه به این که مقدار ماده بیشتری در واحد جرم جاذب جذب می‌شود ظرفیت جذب افزایش می‌یابد.

نیتریت

با توجه به میزان مجاز نیتریت در آب آشامیدنی که در حد mg/L ۱ نیتروژن نیتریت است(طبق نظریه EPA) (۴) میزان نیتریت به دست آمده در این تحقیق از میزان حد مجاز آن کمتر بوده و نشان‌دهنده احیای کامل نیترات به گاز N_2 طبق رابطه زیر است. گاز N_2 با روش هوادهی قابل حذف است.

$$NO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow N_2$$

ایزوترم‌های جذب

روند کلی نتایج حاکی از کاهش بازده حذف نیترات به موازات افزایش غلظت نیترات ورودی برای هر دو جاذب است. نتایج تعیین ضرایب و معادلات ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ درجدول ۱ نشان داده شده است. مقدارضرایب B وq_m در ایزوترم لانگمیر برای زئولیت معادل ۰/۳۴۹ و mg/g ۸ با ضریب هم‌بستگی۰/۹۸۹ و برای زئولیت اصلاح شده معادل mg/g ۱/۷۳ و ۱۷/۵ با ضریب همبستگی ۰/۹۸۶ تعیین شد. در مطالعه‌ای که توسط Demiral (۲۰۰۶)در حذف نیترات توسط زئولیت صورت گرفته میزانq_m = ۵/۸ mg/g به دست آمد(۲۳).

مقدار ضرایب K و n درایزوترم فروندلیچ برای زئولیت معادل ۲/۵۳ و ۴/۵۸ با ضریب هم‌بستگی ۰/۹۷۲ و برای زئولیت اصلاح شده معادل ۸/۲۹ و ۶/۶ با ضریب همبستگی ۰/۹۶۳ تعیین شد. در تحقیق Chatterjee وهمکاران (۲۰۰۹) پیرامون حذف نیترات با استفاده از کیتوزان مقادیر۱/۶۷۹و ۱/۵۲ برای ضرایب K و n به دست آمد(۷). با توجه به این که هر چه K بزرگتر باشد، جذب مطلوب‌تری صورت می گیرد، مشاهده می‌گردد که مقادیر K حاصل از تحقیق حاضر بیشتر از ضریب K حاصل از تحقیق Chatterjee و همکاران بوده است. بنابراین زئولیت، کارایی بیشتری در حذف نیترات نسبت به کیتوزان در تحقیق Chatterjee دارد. همچنین دراین تحقیق میزان n در محدوده (۱۰-۱) است که نشان دهنده جذب موثر نیترات توسط هر دو جاذب است(۱۹).

جدول ۱: ضرایب مدل های ایزوترم

نوع جاذب	ایزوترم لانگمیر			ایزوترم فروندلیچ		
	R^2	B	q_{max}	R^2	k	n
زئولیت	۰/۹۸۹	۰/۳۴۹	۸	۰/۹۷۲	۲/۵۳	۴/۵۸
زئولیت اصلاح شده با فروسولفات	۰/۹۸۶	۱/۷۳	۱۷/۵	۰/۹۶۳	۸/۲۹	۶/۶

مقایسه نتایج تعیین ضرایب و معادلات خطی ایزوترم‌های جذب بیان‌گر آنست که ایزوترم لانگمیر برای هر دو جاذب هم‌بستگی مناسبی با داده‌ها دارد. بنابراین مدل لانگمیر به عنوان مدل هم دمای جذب برای هر دو جاذب انتخاب می‌شود.

نتیجه‌گیری

– میزان pH بهینه برای زئولیت معادل ۵ و زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفرمعادل ۳ است.

– زمان بهینه برای زئولیت اصلاح شده با فروسولفات۵۰ min و زئولیت۱۲۰ min به دست آمد.

– میزان بهینه زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر۷/۵ g/L و زئولیت ۱۵ g/L حاصل شد.

– درصد حذف نیترات با میزان جاذب یکسان ۷/۵ g/L ، برای زئولیت برابر ۷۸٪ و برای زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر ۹۷/۸٪ به دست آمد که تفاوت میزان راندمانی حدود ۲۰٪ را می توان به احیای نیترات توسط نانو ذره آهن نشانده شده روی زئولیت نسبت داد.

– با اصلاح زئولیت توسط فروسولفات، نانو ذرات آهن با اندازه حدود ۵۰-۳۰ nm حاصل گردید.

با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان اظهار نمود که زئولیت اصلاح شده با فروسولفات هم به دلیل دارا بودن جایگاه‌های جذب فراوان و هم به دلیل دارا بودن نانو ذرات آهن صفر به عنوان احیاکننده نسبت به زئولیت دارای بازده بهتری در حذف نیترات بوده و می‌تواند به عنوان یک روش عملی، قابل اعتماد و کارامد برای حذف نیترات از منابع آبی مدنظر قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه با عنوان "حذف نیترات از آب با استفاده از زئولیت اصلاح شده با نانو ذرات آهن صفر" با کد ۱۲۵۳۳-۲۷-۰۴-۸۹ در مقطع کارشناسی ارشد، در سال ۱۳۹۱است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

منابع

1. Cho DW, Chon CM, Jeon BH, Kim Y, Khan MA, Song H. The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron. Chemosphere. 2010;81(5):611-6.
2. Mishra P, Patel R. Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium. Journal of Environmental Management. 2009;90(1):519-22.
3. Nikaeen M, Naseri S. Evalution of metallic iron (Fe0) application to remediate nitrate contaminated water. Water and Wastewater. 2007;17(60):15-21 (in Persian).
4. Rodríguez-Maroto J, García-Herruzo F, García-Rubio A, Gómez-Lahoz C, Vereda-Alonso C. Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron. Chemosphere. 2009;74(6):804-9.
5. Chabani M, Amrane A, Bensmaili A. Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA 400. Journal of Hazardous Materials. 2009;165(1-3):27-33.
6. Jahed Khaniki GR, Mahdavi M, Ghasri A, Saeednia S. Investigation of nitrate concentration in some bottle water available in Tehran. Iranian Journal of Health and Environment. 2008;1(1):45-50 (in Persian).
7. 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.
8. Rahmani A.R, Solaimany Aminabad M, Asgari Gh, Barjasteh Askari F. Removal of nitrate by MgCL2-modified pumice and zero-valent magnesium from aqueous solution. Iranian Journal of Health and Environment. 2011;3(4):461-74 (in Persian).
9. Karimi M, Entezari MH, Chamsaz M. Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry. 2010;17(4):711-7.
10. Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. Chemical Engineering Journal. 2010;163(3):317-23.
11. Guan H, Bestland E, Zhu C, Zhu H, Albertsdottir D, Hutson J, et al. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. Journal of Hazardous Materials. 2010;183(1-3):616-21.
12. Schick J, Caullet P, Paillaud JL, Patarin J, Mangold-Callarec C. Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. Microporous and Mesoporous Materials. 2010;132(3):395-400.
13. Joo SH, Cheng IF. Nanotechnology for Environmental Remediation. New York: Springer; 2006.
14. 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.
15. Huang YH, Zhang TC. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. Water Research. 2004;38(11):2631-42.
16. Zhu H, Jia Y, Wu X, Wang H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. Journal of Hazardous Materials. 2009;172(2):1591-6.
17. Arora M, Eddy NK, Mumford KA, Baba Y, Perera JM, Stevens GW. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions. Cold Regions Science and Technology. 2010;62(2):92-7.
18. Jorfi S, Rezaei Kalantary R, Mohseni Bandpi A, Jafarzadeh N, Esrafili A, alaei L. Fluoride removal from water by adsorption using bagasse, modified bagasse and chitosan. Iranian Journal of Health and Environment. 2011;4(1):35-48 (in Persian).
19. Öztürk N, Bektaş TE. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. Journal of Hazardous Materials. 2004;112(1):155-62.
20. Soleimani M, Ansari A, Haj Abassie MA, Abedie J. Investigation of nitrate and ammunium removal from ground water by mineral filters. Water and Wastewater. 2007;67:18-26 (in Persian).
21. Islam M, Patel R. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. Desalination. 2010;256(1-3):120-8.
22. Mosaferi M, Mesdaghinia AL. Removal of arsenic from drinking water using modified actived alumina. Water and Wastewater. 2005;55:2-14 (in Persian).
23. Demiral H, Gunduzoglu G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. Bioresource Technology. 2010;101(6):1675-80

Removal of Nitrate from Water using Supported Zero-Valent Nano Iron on Zeolite

Omol banin Naeej[1] , Anoushiravan Mohseni Bandpi[2], Ahmad Jonidi Jafari[3], Ali Esrafili[1], *Roshanak Rezaei Kalantary[4]

[1]Department of Enviromental Health Engineering, School of PuBlic Health,Tehran University of Medical Science, Tehran, Iran
[2]Department of Enviromental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran
[3]Department of Occuptional and Enviromental Health Engineering, School of Public Health, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran
[4]Center for Water Research (CWR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Science, Tehran, Iran

Received; 05 May 2012 Accepted; 04 August 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: Nitrate is one of the most groundwater pollutants in world. Reduction of nitrate to nitrite by microorganisms cause serious health hazards. Nitrate can be eliminated using either adsorbtion or reduction. In this study, we investigated the adsorption of nitate on zeolite and the feasibility of removal improvement using supported zero valent nano iron on zeolite via the reduction process.

Materials and Methods: The study was done in two phases; investigation the zeolite and modified zeolite with zero valent nano iron in nitrate removal from water. First, we determined the optimum pH and time then the effect of adsorbent and nitrate concentration was investigated in one factor at the time. The adsorption isotherm was calculated according to the optimum condition. The physical characteristics of adsorbents were determined using SEM and TEM.

Results: The morphology investigation of adsorbent showed that the particle size of supported zero valent nano iron on zeolite was approximately 30-50 nm in diameter. The best conditions were; pH 5, contact time of 120 min and 15 g/L for zeolite, while pH 3, contact time of 50 min and 7.5 g/L for supported zero valent nano iron on zeolite. The isotherm equations revealed that nitrate adsorption follows Langmiur in both cases.

Conclusion: The supported zero valent nano iron on zeolite could be considered as a high potential adsorbent for nitrate because it has several adsorbent sites, and Fe^0 as a function for nitrate reduction.

Keywords: Nitrate, Zero valent nano iron, Zeolite , Adsorption

***Corresponding Author**: *r-rezaei@tums.ac.ir*
***Tel:** +98 21 88779118, **Fax:** +98 21 88779487*