

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

ام البنین نائیح^۱، انوشیروان محسنی بندی^۲، احمد جنیدی جعفری^۳، علی اسرافیلی^۴، روشنگ رضایی کلانتری^۵

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

پذیرش: ۹۱/۰۵/۱۴

دریافت: ۹۱/۰۲/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: نیترات یکی از شایع‌ترین آلاینده شیمیایی آب‌های زیر زمینی در جهان است که احیای آن توسط میکروارگانیزم‌ها به نیتريت 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 نشانه 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 نشانه شده روی زئولیت دارای اندازه حدود $50-30\text{ nm}$ است. $pH=5$ ، زمان تماس 120 min و میزان جاذب 15 g/L ، $pH=3$ ، زمان تماس 50 min و میزان جاذب $7/5\text{ g/L}$ 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 هر دو جاذب از مدل لانگمیر پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر به علت داشتن جایگاه‌های فراوان جذب و Fe^0 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

آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به صورت یک مشکل جدی مطرح است (۱) استفاده از کودهای شیمیایی (۲۰۱) 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 میکروارگانیزم‌ها به نیتريت 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 و نیتروز 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 (۷ و ۸).

بر این اساس EPA حداکثر مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را 10 mg/L نیتروژن نیترات و 1 mg/L نیتروژن نیتريت پیشنهاد کرده است (۴). استاندارد ایران حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی را 45 mg/L بر حسب نیترات و 10 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 (۷، ۹ و ۱۰) 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 ژئولیت‌ها است که در گروه کانی‌های ثانویه قرار می‌گیرند (۹). در این راستا Guan و همکاران (۲۰۱۰) به مقایسه چهار نوع ژئولیت طبیعی در حذف نیترات پرداختند که بیشترین حذف مربوط به ژئولیت امریکا در دمای 50°C به دست آمد (۱۱). هم‌چنین Schick و همکاران (۲۰۱۰) نشان دادند که ژئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت HDTMA (هگزا دسیل تری متیل آمونیوم) توانایی بالایی در حذف نیترات دارد (۱۲).

فلزات با ظرفیت صفر (مانند Fe, 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 در حذف 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 (۴ و ۱۴). 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 بنابراین 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).



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

روش اجرای مطالعه

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

تعیین pH بهینه جذب نیترا ت

با استفاده از محلول نیترا ت تهیه شده (۱۰۰ mg/L) مقدار ۱۵۰ mL از این محلول را در ۵ ارلن ریخته و به هر کدام از ارلن‌ها مقدار ۱/۵ g جاذب اضافه گردید (غلظت جاذب ۱۰ g/L) و pH آنها با استفاده از NaOH و HCl به ترتیب بر روی (۱،۳،۵،۷،۹) تنظیم گردید.

تعیین زمان تعادل فرایند جذب

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

تعیین دور بهینه هم‌زن

بعد از تعیین pH و زمان بهینه با ثابت نگه داشتن سایر شرایط، ارلن‌ها را در محدوده (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ rpm) 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 (۱-۳-۵-۷-۱۰-۱۵-۲۰-۲۵-۳۰ g/L) با ارلن‌های حاوی ۱۵۰ mL نیترا ت ۱۰۰ g/L اضافه شد و با ثابت نگه‌داشتن سایر شرایط، غلظت بهینه جاذب‌ها در هر مرحله تعیین گردید.

تاثیر جاذب بر غلظت‌های مختلف نیترا ت

بعد از تعیین pH، زمان، دور هم‌زدن و میزان بهینه جاذب، تاثیر استفاده از هر جاذب بر غلظت‌های مختلف نیترا ت (۵۰-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰-۳۰۰-۴۰۰-۵۰۰ mg/L) 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 N₂) انجام شد.

Bhatnagar و همکاران (۲۰۱۰) در بررسی حذف نیترا ت توسط نانو ذرات آلومینا به کارایی بالای این ذرات در حذف نیترا ت 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 نیترا ت 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 نیترا ت

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

آماده سازی زئولیت

نمونه طبیعی زئولیت با الک ۱-۲ mm غربال، سپس چند بار با آب دو بار تقطیر شست‌وشو داده شد و در آون با حرارت ۱۰۵ °C، به مدت ۲۴ h خشک گردید. بعد در اسید کلریدریک ۲۰٪ برای ۲۴ h غوطه‌ور شد. در مرحله بعد به مدت بیش از یک شب در ۷۰ °C قرار داده شد تا خشک گردد (۱۱ و ۱۷). برای تعیین مشخصات زئولیت، آزمایش SEM بر روی این جاذب صورت گرفت.

اصلاح زئولیت با فرسولفات

یک گرم از زئولیت آماده شده در مرحله اول با ۳۰ mL از محلول فرو سولفات ۱ M برای مدت زمان ۳ h تحت گاز N₂ مخلوط شده سپس با مخلوط اتانول و آب مقطر (۱:۱) به میزان ۵ برابر رقیق شد. ۱۰۰ mL از محلول ۰/۲ M NaBH₄ به صورت قطره‌ای (۱ mL/min) در ۲۵ °C بر روی هم‌زن مغناطیسی تحت گاز N₂ اضافه و به مدت ۳۰ min هم زده شد تا طبق واکنش (۱) آهن صفر ظرفیتی حاصل شود نهایتاً زئولیتی که با آهن صفر نشانده شده بود جدا گردید و سه بار با استون شست‌وشو و در ۶۰ °C همراه با تزریق گاز N₂ خشک و در دسیکاتور ذخیره گردید (۱۶).

$$q_e = \frac{q_{\max} b c}{1 + b c} \quad (4)$$

q_{\max} و b ثابت تجربی

پارامترهای q_e و C_e مشابه ایزوترم فروندلیچ هستند.

مدل خطی ایزوترم لانگمیر به صورت معادله ۵ است (۱۸).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (5)$$

یافته‌ها

مشخصات فیزیکی جاذب‌ها

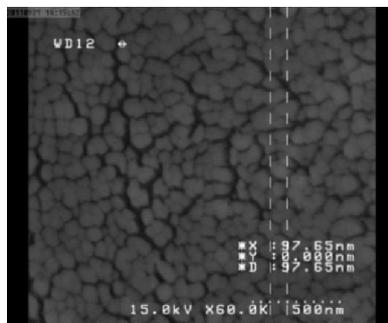
تصاویر SEM نشان می‌دهد که پوشش نانو ذره آهن در سطح ژئولیت اصلاح شده با فرسولفات به شکل یکنواخت نیست و در بعضی از قسمت‌ها به شکل قطعه قطعه است. هم‌چنین تصاویر TEM نشان می‌دهد نانو ذرات آهن نشانده شده روی ژئولیت به شکل سوزنی و با اندازه ۵۰-۳۰ nm است.

pH بهینه حذف نیترات

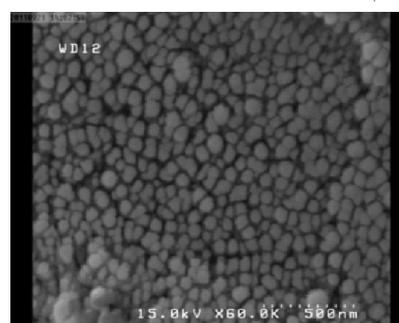
نتایج مرحله تعیین pH بهینه جذب در شکل ۳ نشان داده شده است. بیشترین بازده حذف نیترات در مورد ژئولیت در زمان تماس ۲۴۰ min در pH=۵ به میزان 0.98 ± 0.03 /۷۸٪ بوده است. بیشترین بازده حذف برای ژئولیت اصلاح شده با فرسولفات در زمان ۲۴۰ min در pH=۳ به میزان 0.96 ± 0.03 /۹۶٪ حاصل شد. برای ادامه آزمایش‌ها توسط ژئولیت مقدار بهینه pH=۵ و برای ژئولیت اصلاح شده با فرسولفات 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 ارائه شده است. بیشترین میزان حذف نیترات توسط ژئولیت در pH بهینه ۵، زمان تماس ۱۲۰ min، ۲/۴



(ب)



(الف)

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

میزان نیترات با دستگاه اسپکتروفتومتر UV visible (طیف ماورای بنفش) و با روش $(-B) - NO_3 - 4500$ استاندارد متد، در طول موج‌های ۲۲۰ nm 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. ضمناً آزمایش‌های مربوط به سنجش نیتريت برای اطمینان از احیای کامل نیترات و عدم تشکیل نیتريت به عنوان ماده واسطه، با روش $(-B) - NO_2 - 4500$ استاندارد متد در شرایط بهینه جاذب ژئولیت اصلاح شده با فرسولفات انجام شد. تمام آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار و به 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 $(P < 0.05)$ 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.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

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

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

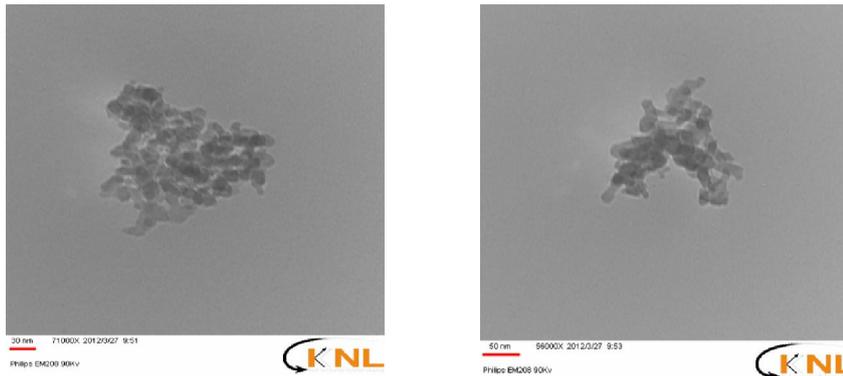
n و K : ثابت‌های فروندلیچ هستند.

معادله خطی ایزوترم فروندلیچ به شکل زیر است:

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e \quad (3)$$

مدل ایزوترم لانگمیر

مدل ریاضی این ایزوترم در معادله ۴ نشان داده است:



شکل ۲: تصاویر TEM مربوط به ژئولیت اصلاح شده با فرسولفات

و زمان بهینه، آزمایش‌ها در دورهای هم‌زن (۴۰-۵۰ rpm) توسط جاذب ژئولیت انجام گرفت که تفاوت محسوسی در راندمان حذف نیترات مشاهده نشد.

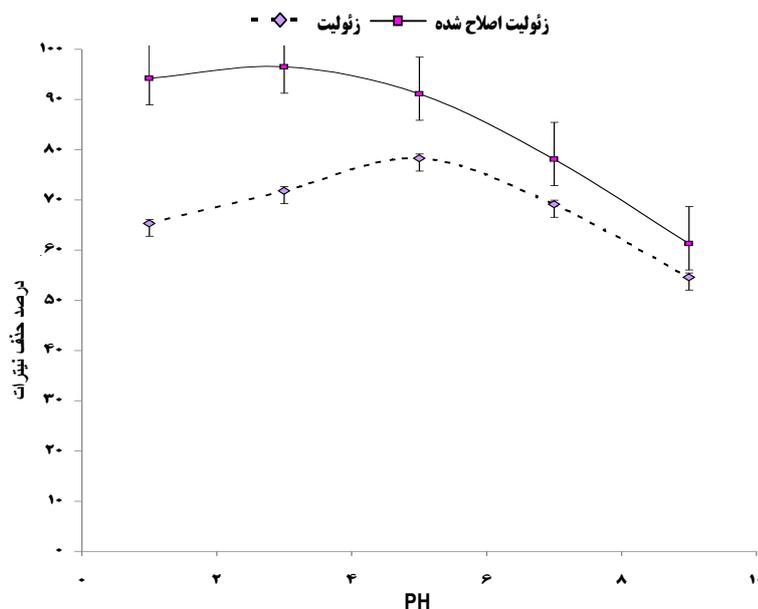
غلظت بهینه جاذب در حذف نیترات

نتایج تعیین غلظت بهینه جاذب در pH و زمان تماس بهینه در شکل ۶ نشان داده شده است. بیشترین بازده حذف نیترات توسط ژئولیت در pH و زمان تماس بهینه تعیین شده به میزان $95/6 \pm 2/26\%$ در غلظت جاذب 20 g/L به دست آمد. برای ژئولیت اصلاح شده با فرسولفات بیشترین بازده حذف به میزان $99/5 \pm 0\%$ به دست آمد.

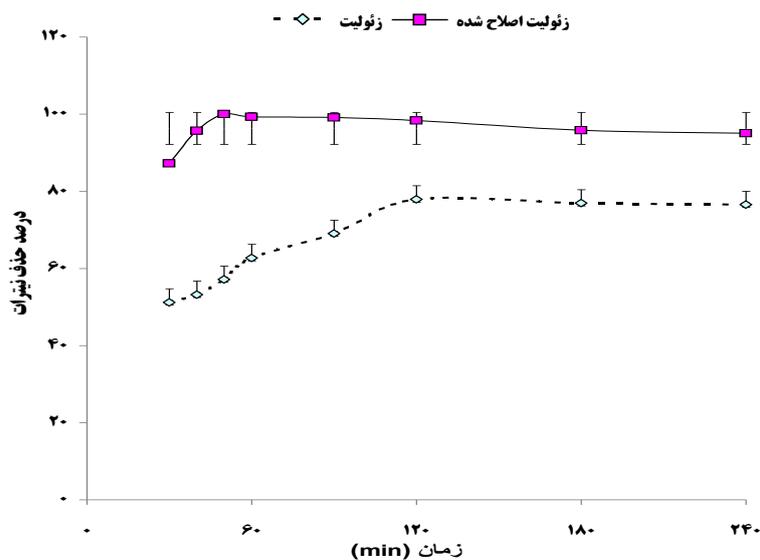
$97/9 \pm 0\%$ و توسط ژئولیت اصلاح شده در pH بهینه ۳، زمان تماس ۵۰ min به میزان بیش از $99/9 \pm 0\%$ بوده است. بنابراین مدت زمان ۱۲۰ min به عنوان زمان تعادل برای جاذب ژئولیت و مدت زمان ۵۰ min به عنوان زمان تعادل برای جاذب ژئولیت اصلاح شده در ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد. اختلاف راندمان دو جاذب در زمان بهینه هر جاذب حدود 22% بوده ($P < 0.01$) و اختلاف آنها از نظر آماری در سطح 99% معنی‌دار است.

دور بهینه هم‌زدن

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود بعد از تعیین pH بهینه



شکل ۳: بازده حذف نیترات در pH های مختلف، غلظت اولیه نیترات 100 mg/L ، غلظت جاذب 10 g/L و مدت زمان ۴ h



شکل ۴: بازده حذف نیترات در pH بهینه، غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، در زمان‌های مختلف، غلظت جاذب (۱۰ g/L)

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.

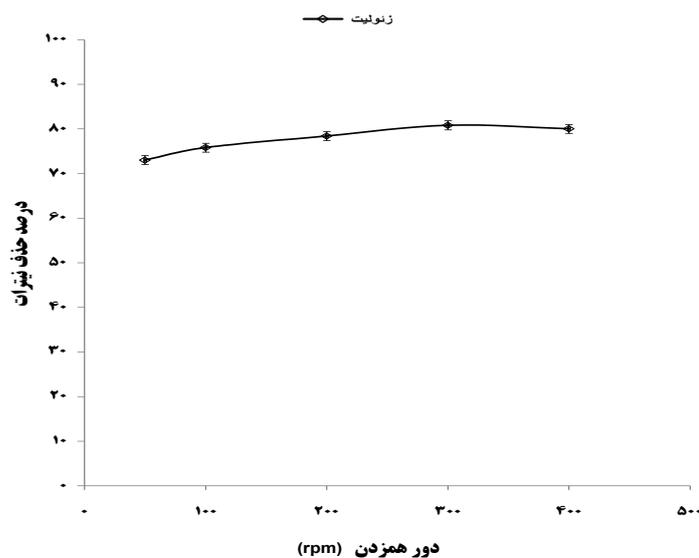
نیتريت

میزان تشکیل نیتريت برای زئولیت اصلاح شده با فرسولفات در شرایط بهینه، 0.005 ± 0.027 mg/L به دست آمد.

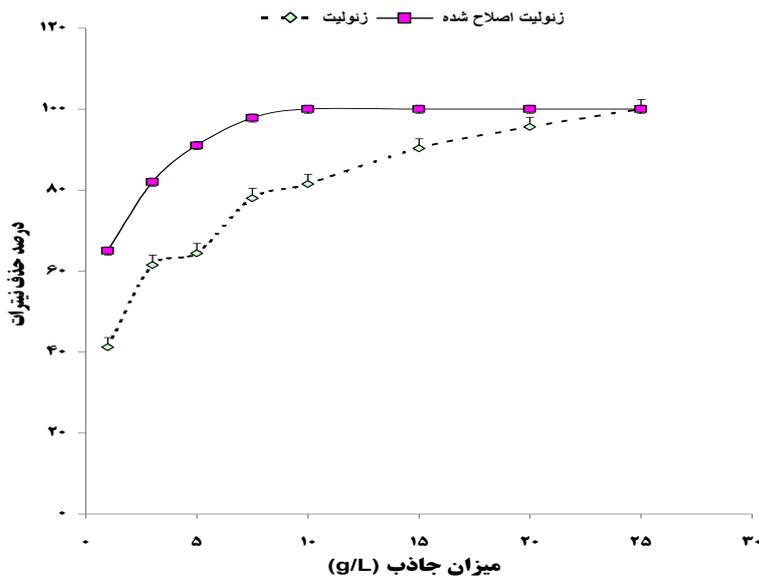
به دلیل بازده حذف بیش از ۹۰٪ غلظت ۱۵ g/L و ۷/۵ g/L به ترتیب برای زئولیت و زئولیت اصلاح شده با فرسولفات تعیین شد. اختلاف راندمان دو جاذب در غلظت ۷/۵ g/L حدود ۲۰٪ بوده ($P < 0.05$) و اختلاف آنها از نظر آماری معنی دار است.

جذب غلظت‌های مختلف نیترات در شرایط بهینه

نتایج بازده حذف نیترات در شرایط بهینه در غلظت‌های



شکل ۵: بازده حذف نیترات در pH و زمان بهینه، غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، دورهای هم‌زدن مختلف، غلظت زئولیت (۱۰ mg/L)



شکل ۶: بازده حذف نیترات در pH و زمان بهینه، غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، در غلظت‌های مختلف جاذب

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.

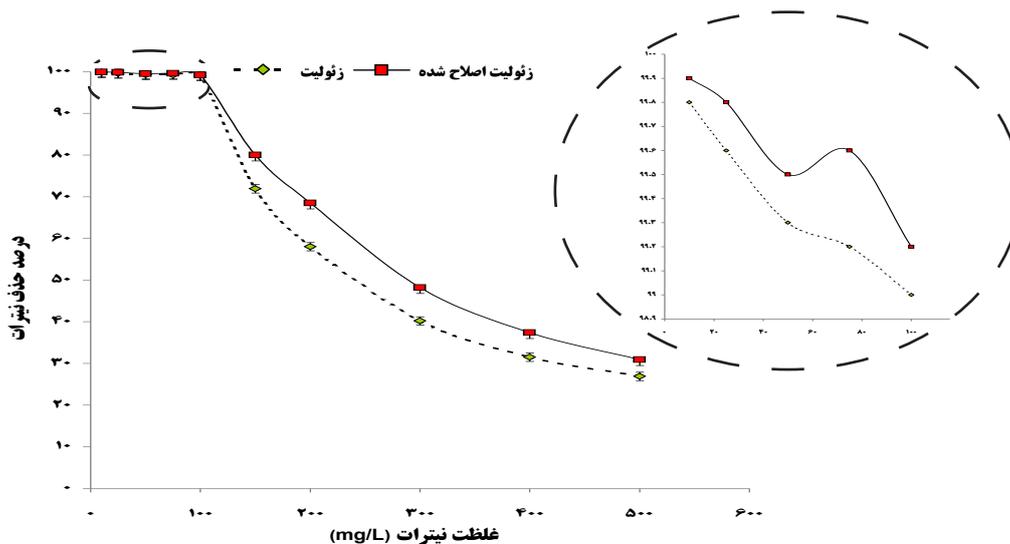
تأثیر pH بر حذف نیترات

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 معیار ±۰/۹۸) است.

بحث

مشخصات فیزیکی جاذب‌ها

برای تعیین مورفولوژی سطح زئولیت از آزمایش SEM 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 فرسولفات نشان می‌دهد



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

این واکنش دارای پتانسیل الکترودی مثبت $V = 1/68$ است، از این رو از نظر الکتروشیمیایی نیز حضور Fe^0 می تواند 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 تا 120 min و برای زئولیت اصلاح شده تا 50 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 120 min برای جاذب زئولیت و 50 min برای جاذب زئولیت اصلاح شده به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد. زمان تعادل در آزمایش های مشابه که توسط Schick و همکاران (۲۰۱۰) در حذف نیترات با غلظت اولیه $1/61 \text{ m mol/L}$ توسط زئولیت اصلاح شده با HDTMA (هگزادسیل تری متیل آمونیوم) انجام شده ($1 \text{ h} - 0/5$) ساعت (۱۲)، در تحقیق Soleimani و همکاران (۲۰۰۸) در حذف نیترات با غلظت اولیه 10 meq/L برای زئولیت طبیعی فیروزکوه و سمنان 8 h و زئولیت فیروز کوه که با سورفاکتانت (هگزادسیل تری متیل آمونیوم) اصلاح شده، 24 h بوده است (۲۰).

کاهش میزان جذب بعد از زمان 2 h توسط جاذب زئولیت ممکن است به دلیل کاهش تعداد یون های کلراید جایگزین در مکان های جذب، کاهش غلظت نیترات محلول (گرادیان غلظتی) یا به دلیل تشکیل لایه ای از یون نیترات روی جاذب (۲۱) و یا بازجذب نیترات باشد (۷). با توجه به این که ترکیب زئولیت اصلاح شده با فرسولفات (نانو ذره آهن) به علت داشتن ترکیبات نانو دارای سطح بیشتری نسبت زئولیت است بنابراین واکنش پذیری 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 1 به 20 g/L غلظت نیترات خروجی از $58/8$ به $4/4 \text{ mg/L}$ کاهش یافته و راندمان جذب از $41/2$ به $95/6$ ٪ افزایش یافت. در مورد زئولیت اصلاح شده با افزایش میزان جاذب از 1 تا 20 g/L

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

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

در تحقیق Öztürk و همکاران (۲۰۰۴) که جذب نیترات با استفاده از سیپولایت فعال شده را مورد بررسی قرار دادند بیشترین راندمان حذف نیترات به میزان 100 ٪ با غلظت اولیه 100 mg/L نیترات در $pH=5$ به دست آمد (۱۹).

بررسی ها نشان می دهد که در جذب نیترات توسط زئولیت اصلاح شده با فرسولفات در $pH=3$ میزان جذب به حداکثر رسید و از $pH=5$ تا $pH=9$ سیر نزولی داشت. بنابراین pH بهینه در این حالت برابر $3 \pm 0/3$ ادر نظر گرفته شد

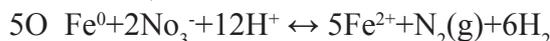
در نتایج Li و همکاران (۲۰۱۰) بیشترین راندمان حذف نیترات در $pH=6/5$ به میزان 99 ٪ مشاهده شد. جاذب های مورد استفاده در تحقیق آنان بنتونیت و آهن صفر ظرفیتی در قالب ستون های جذب با غلظت اولیه نیترات $1/3 \text{ m mol/L}$ بود (۱۴).

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

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



پتانسیل استاندارد واکنش احیای مذکور $V = 0/447$ است این امر موجب می گردد که Fe^0 به عنوان یک عامل احیاکننده برای بسیاری از مواد مانند یون های نیترات عمل کند. تبدیل نیترات به نیتروژن تحت اثر Fe^0 طی واکنش (۷) انجام می گیرد.



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.

نیتريت

با توجه به میزان مجاز نیتريت در آب آشامیدنی که در حد 1 mg/L نیتروژن نیتريت است (طبق نظریه EPA) (۴) میزان نیتريت به دست آمده در این تحقیق از میزان حد مجاز آن کمتر بوده و نشان‌دهنده احیای کامل نیتريت به گاز N_2 طبق رابطه زیر است. گاز N_2 با روش هوادهی قابل حذف است.



ایزوترم‌های جذب

روند کلی نتایج حاکی از کاهش بازده حذف نیتريت به موازات افزایش غلظت نیتريت ورودی برای هر دو جاذب است. نتایج تعیین ضرایب و معادلات ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۱ نشان داده شده است. مقدار ضرایب B و q_m در ایزوترم لانگمیر برای زئولیت معادل 0.349 و 8 mg/g با ضریب هم‌بستگی 0.989 و برای زئولیت اصلاح شده معادل 1.73 mg/g و 17.5 با ضریب هم‌بستگی 0.986 تعیین شد. در مطالعه‌ای که توسط Demiral (۲۰۰۶) در حذف نیتريت توسط زئولیت صورت گرفته میزان $q_m = 5/8 \text{ mg/g}$ به دست آمد (۲۳).

مقدار ضرایب K و n در ایزوترم فروندلیچ برای زئولیت معادل $2/53$ و $4/58$ با ضریب هم‌بستگی 0.972 و برای زئولیت اصلاح شده معادل $8/29$ و $6/6$ با ضریب هم‌بستگی 0.963 تعیین شد. در تحقیق Chatterjee و همکاران (۲۰۰۹) پیرامون حذف نیتريت با استفاده از کیتوزان مقادیر $1/679$ و $1/52$ برای ضرایب K و n به دست آمد (۷). با توجه به این که هر چه K بزرگتر باشد، جذب مطلوب‌تری صورت می‌گیرد، 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 نیتريت نسبت به کیتوزان در تحقیق Chatterjee دارد. همچنین در این تحقیق میزان n در محدوده (۱-۱۰) است که نشان‌دهنده جذب موثر نیتريت توسط هر دو جاذب است (۱۹).

غلظت نیتريت خروجی از 35 mg/L به صفر کاهش یافته است و راندمان جذب از 65% به بیش از $99/9\%$ افزایش یافته است. با توجه به این که با افزایش غلظت اولیه نیتريت ظرفیت جذب افزایش می‌یابد بیشترین ظرفیت جذب در محدوده غلظتی این تحقیق ($500-10 \text{ mg/L}$) در غلظت 500 mg/L نیتريت و به میزان 8 mg نیتريت بر g جاذب زئولیت و 28 mg نیتريت بر g جاذب زئولیت اصلاح شده بود. نتایج نشان می‌دهد که زئولیت جاذب مناسبی برای حذف نیتريت است و اصلاح آن می‌تواند ظرفیت جذب را تا حدود $3/5$ برابر افزایش دهد. افزایش مقدار جاذب، یکی از پارامترهای موثر در افزایش راندمان جذب است زیرا با افزایش مقدار جاذب، سطح موجود برای جذب تبادل می‌یابد که در اختیار ماده جذب شونده است افزایش می‌یابد (۲۱). این نتایج حاکی از کارایی بالای جاذب زئولیت اصلاح شده با فرسولفات نسبت به زئولیت در این تحقیق است و این جاذب در غلظت کمتری نسبت به زئولیت به حذف بیش از 90% می‌رسد که عامل موثر واکنش‌های جذب و احیاء به طور هم‌زمان است.

تاثیر غلظت اولیه نیتريت بر حذف نیتريت

تاثیر غلظت اولیه نیتريت بر حذف نیتريت با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه نیتريت از 10 به 500 mg/L ، درصد حذف نیتريت توسط زئولیت از $99/9\%$ به $26/9\%$ کاهش یافت و در مورد زئولیت اصلاح شده با افزایش غلظت نیتريت از 10 به 500 mg/L میزان راندمان حذف از $99/99\%$ به 30% رسید. در تحقیق Islam و همکاران (۲۰۱۰) با افزایش غلظت اولیه نیتريت از 10 به 100 mg/L میزان راندمان حذف توسط جاذب Zn-Al-Cl-LDH از 85 به 75% 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 نیتريت میزان جذب بیشتر و درصد جذب کاهش می‌یابد (۲۱ و ۲۲). کاهش راندمان جذب با افزایش غلظت نیتريت و ثابت بودن میزان جاذب را می‌توان به نسبت غلظت نیتريت

جدول ۱: ضرایب مدل های ایزوترم

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

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 ۱۳۹۱ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

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 هم‌دمای جذب برای هر دو جاذب انتخاب می‌شود.

نتیجه‌گیری

- میزان pH بهینه برای زئولیت معادل ۵ و زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر معادل ۳ است.
- زمان بهینه برای زئولیت اصلاح شده با فرسولفات ۵۰ min و زئولیت ۱۲۰ min به دست آمد.
- میزان بهینه زئولیت اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر ۷/۵ 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 می‌توان به احیای نیترات توسط نانو ذره آهن نشانده شده روی زئولیت نسبت داد.
- با اصلاح زئولیت توسط فرسولفات، نانو ذرات آهن با اندازه حدود ۳۰-۵۰ nm حاصل گردید.
با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان اظهار نمود که زئولیت اصلاح شده با فرسولفات 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 کارآمد برای حذف نیترات از منابع آبی مدنظر قرار گیرد.

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. Evaluation 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, Esrafil 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 ammonium 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 activated 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 Naej¹, Anoushiravan Mohseni Bandpi², Ahmad Jonidi Jafari³, Ali Esrafil¹, *Roshanak Rezaei Kalantary⁴

¹Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Science, Tehran, Iran

²Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran

³Department of Occupational and Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran

⁴Center 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 adsorption or reduction. In this study, we investigated the adsorption of nitrate 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 Langmuir 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 Fe⁰ 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