

حذف نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از خاکهای رس طبیعی اصلاح شده

مهندی قدیمی^۱

علی اسدی^۲

احمدرضا یزدانبخش^۳

اکبر اسلامی^۴

(دریافت ۹۱/۵/۲۴ پذیرش ۹۱/۶/۲۷)

چکیده

بالا بودن نیترات در منابع آبی باعث مشکلات بهداشتی و زیست محیطی متعددی می‌گردد. هدف از انجام این مطالعه، حذف نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از خاکهای رس طبیعی اصلاح شده بود. خاک رس طبیعی (بنتونیت) به وسیله اسید کلریدریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال اصلاح شد. ویژگی‌های بنتونیت با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. فرایند جذب طی آزمایش‌های ناپیوسته با تأکید بر اثرات پارامترهای مختلفی مثل زمان تماس، pH، مقدار جاذب و غلظت نیترات مورد بررسی قرار گرفت. برای تفهیم بهتر فرایند جذب، ایزوتوپ‌های تعادلی نیز تعیین شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که حداقل جذب سطحی نیترات برای بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک ۴ نرمال و در pH بهینه ۴ و زمان تماس ۶۰ دقیقه به دست آمده و همبستگی بالاتری با مدل همدماه فروندلیچ دارد. از نتایج این مطالعه می‌توان استنباط کرد که بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک ۴ نرمال جاذبی مناسب و مؤثر برای حذف نیترات از آب آشامیدنی است.

واژه‌های کلیدی: نیترات، آب آشامیدنی، جذب، خاک رس، اسید، مونت‌موریلوبنیت

Nitrate Removal from Drinking Water Using Modified Natural Clays

A. Eslami¹

A. R. Yazdanbakhsh²

A. Asadi³

M. Ghadimi⁴

(Received Aug. 14, 2012 Accepted Dec. 17, 2012)

Abstract

High level of nitrate in the water resources causes some health and environmental problems. The objective of this study was to remove nitrate from drinking water using modified natural clays. Natural clay (bentonite) was modified with HCl (2N), H₂SO₄ (2N) and H₂SO₄ (4N). Structure and morphology of bentonite was determined using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Adsorption process was accomplished in a batch with emphasis on the effect of various parameters such as contact time, pH, adsorbent dosage and nitrate concentration on adsorption efficiency. In order to understand the adsorption process, equilibrium isotherms were also determined. The results showed that maximum nitrate adsorption achieved for adsorbent modified with H₂SO₄ (4N) and optimum pH and contact time were found 4 and 60 min respectively. The obtained data showed the most correlation with Freundlich model. Finally, finding of this study suggested that the adsorbent modified with H₂SO₄ (4N) is a suitable and effective adsorbent to remove nitrate from drinking water.

Keywords: Nitrate, Drinking Water, Adsorption, Clay, Acid, Montmorillonite.

1. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran

- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهری بشتبختی، تهران

2. Assos. Prof. of Environmental Health Eng., Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran

- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهری بشتبختی، تهران

3. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Zanjan University of Medical Sciences, Zanjan

- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زنجان

4. M.Sc. Student of Environmental Health Eng., Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 22432040
ghadimi566@gmail.com

- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهری بشتبختی، تهران (نوبنده مسئول) (۰۲۱) ۲۲۴۳۲۰۴۰
ghadimi566@gmail.com

با نگرش به مطالعات انجام گرفته توسط سایر محققان و بررسی‌های صورت گرفته، کارایی بنتونیت اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. هدف از انجام این مطالعه، حذف نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از خاکهای رس طبیعی اصلاح شده بود. در این مطالعه شرایط بهینه و عوامل مؤثر در بهره‌برداری شامل زمان تماس، pH و غلظت جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

۲-۱- آماده سازی جاذب و مواد

خاکهای رس (بنتونیت) از سه معدن مختلف واقع در غرب شهر زنجان به نام‌های سیاه‌خانه، قره ذاکر و قره ناز نمونه‌برداری و به آزمایشگاه منتقل شدند. جاذب (بنتونیت) مورد نظر با اسیدکلریدریک ۲ نرمال، اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال در دمای ۹۵ درجه سلسیوس و مدت زمان ۲ ساعت با دستگاه هیتر برقی مورد فعال سازی قرار گرفت.

۲-۲- ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی جاذب

برای تعیین ساختار کریستالی بنتونیت از دستگاه پراش اشعه ایکس^۳ ساخت شرکت اینل^۴ کشور فرانسه و برای تعیین اندازه و مورفولوژی بنتونیت اصلاح شده، از میکروسکوپ الکترونی رویشی^۵ مدل VEGAII ساخت شرکت تسکن کشور چک، استفاده شد.

۲-۳- آزمایش‌های ناپیوسته جذب سطحی نیترات

به منظور بررسی جذب سطحی نیترات از آب آشامیدنی توسط بنتونیت اصلاح شده با اسیدکلریدریک ۲ نرمال، اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال، آزمایش‌های ناپیوسته در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری و در دمای اتاق (25 ± 3) درجه سلسیوس) انجام شد. pH محلول‌ها توسط اسیدکلریدریک و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. مطالعه جذب سطحی نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده با اسیدکلریدریک ۲ نرمال، اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال، به صورت آزمایش‌های ناپیوسته و با تغییر پارامترهای مختلف زمان تماس (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ دقیقه)، pH آب (۴، ۳، ۲)، غلظت جاذب (۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ گرم در لیتر) و غلظت نیترات (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) انجام گرفت. برای تهیه نیترات

نیترات به عنوان عمده‌ترین شکل پایدار نیتروژن با فرمول NO_3^- به دلیل بار منفی، به راحتی توسط آب آبیاری یا بارندگی از خاک شسته شده و به آبهای زیرزمینی منتقل می‌شود و باعث آلودگی آنها می‌گردد. یون نیترات نسبتاً غیر سمتی است اما احیای آن به نیتریت توسط میکروارگانیسم‌ها می‌تواند خطرات می‌توان به بروز بیماری انسان داشته باشد. در میان این خطرات می‌توان به نوزادان اتفاق می‌افتد [۱ و ۲]. وجود آهن سه ظرفیتی در هموگلوبین سبب می‌شود قابلیت پیوند اکسیژن با آهن کاهش یافته و در نتیجه ظرفیت اکسیژن رسانی به بافت‌های بدن کاهش یابد و باعث آبی رنگ شدن پوست بدن بچه‌ها شود که اصطلاحاً به این بیماری، بچه آبی^۶ گفته می‌شود. در بزرگسالان به دلیل اسیدی بودن pH معدن، شرایط برای احیای میکروبی نیترات به نیتریت فراهم نمی‌شود، به همین دلیل این بیماری مختص کودکان است [۳ و ۴]. بر اساس استاندارد ملی، غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر است [۵].

استفاده از خاکهای طبیعی محلی و ایجاد اصلاحات لازم برای بالا بردن کارایی جذب آن، یکی از روش‌هایی است که امروزه مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. خاکهای رس نقش مهمی را در محیط زیست به عنوان رایانه‌ای طبیعی آلانده‌ها از طریق تبادل یون یا جذب یا هردو، ایفا می‌کنند [۶]. بنتونیت یک ماده معدنی طبیعی و مجموعه‌ای از کانی‌های مختلف است که مهم‌ترین فاز موجود در آن مونتموریولونیت است. تاکنون روش‌های مختلفی برای فعال سازی بنتونیت طبیعی پیشنهاد و آزموده شده است که روش فعال سازی با اسیدهای معدنی قوی از جمله آنها است [۷]. سی جی‌منا-دوران و همکاران قابلیت خاکهای رس فعال شده با اسید سولفوریک و اسیدکلریدریک را در حذف نیترات از محلولهای آبی مورد مطالعه قرار دادند [۸]. نتایج نشان داد که مونتموریولونیت کلسیم فعال شده با اسیدکلریدریک ظرفیت حذف نیترات بهتری دارد. سارما جینامونی حذف آنیون‌های سمتی از آب آلووده را با بهره‌گیری از خاک رس طبیعی کاتولینیت بررسی کردند [۹]. نتایج نشان داد که کاتولینیت ۳۵ تا ۴۰ درصد حذف نیترات دارد. اوزتورک و همکاران ظرفیت جذب مواد مختلف (سپیولایت، سپیولایت فعال شده با اسیدکلریدریک و پودر کربن فعال) را برای حذف نیترات مورد مطالعه قرار دادند [۱۰]. نتایج نشان داد که سپیولایت فعال شده با اسیدکلریدریک برای حذف نیترات مؤثر است.

³X-ray Diffraction (XRD)

⁴Inel

⁵Scanning Electron Microscope (SEM)

¹ Methaemoglobinaemia

² Blue Baby

پارامترهای ثابت تجربی مدل لانگمیر بوده و به ترتیب به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی جذب مربوط می‌شوند. حداکثر ظرفیت جذب a توصیف کننده جذب تک لایه‌ای ماده جذب شده روی سطح جذب کننده و ثابت تعادلی جذب b نشان دهنده آنتالپی فرایند جذب است [۱۳ و ۱۴].

چهار مدل خطی از ایزووترم لانگمیر ارائه شده است که از بین آنها دو رابطه ۳ و ۴ به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۵، ۱۶ و ۱۷].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{ba} \frac{1}{c_e} + \frac{1}{a} \quad (3)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b_a} + \frac{1}{a} C_e \quad (4)$$

۲-۴-۲- مدل فروندلیج

مدل ریاضی این ایزووترم در رابطه ۵ نشان داده شده است

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

که در آن K_f پارامتری است که با ظرفیت جذب سطحی یا با تعداد لایه‌های قابل جذب ماده جاذب مناسب است و n پارامتری است که نشان دهنده شدت جذب است. مقادیر n نزدیک به یک نشان دهنده فرایند جذب مطلوب می‌باشد [۱۳ و ۱۴].

مدل خطی ایزووترم فروندلیج به صورت رابطه ۶ نوشته می‌شود

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی بنتونیت بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌های بنتونیت، نمونه بنتونیت معدن قره ذاکر به‌دلیل فاز کریستالی و درصد بالای مونت‌موریلولوئیت (۷۸/۴۳ درصد) نسبت به سایر نمونه‌ها، کیفیت بنتونیت بالایی جهت استفاده به عنوان جاذب نیترات دارد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بنتونیت معدن قره ذاکر قبل و بعد از اصلاح در شکلهای ۱ و ۲ نشان داده شده است.

تصاویر اسکن الکترونی نمونه‌های بنتونیت اصلاح شده با اسیدکلریدریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال در شکل ۳ نمایش داده شده است. بر اساس شکل مذکور نمونه بنتونیت اصلاح شده با اسیدسولفوریک ۴ نرمال ذرات کوچک و کریستالی شکلی داشته و بنابراین سطح ویژه بالاتری دارد و در نتیجه قابلیت جذب نیترات آن نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است.

پتاسمیم غلیظ استاندارد ذخیره، تقریباً ۱۰ گرم KNO_3 بی آب در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت خشک شد. پس از خنک کردن دقیقاً ۱/۸۰۵ گرم KNO_3 در بالن ژوژه حل شده و تا ۲۵۰ میلی لیتر رقیق شد و به این ترتیب محلول استاندارد ذخیره ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر یا ۱ میلی گرم در میلی لیتر تهیه شد. برای تنظیم pH محلول‌های HCl و NaOH یک نرمال تهیه گردید [۱۱ و ۱۲].

به منظور انجام آزمایش‌های همدمای جذب سطحی نیترات به بنتونیت اصلاح شده با اسیدکلریدریک ۲ نرمال، اسیدسولفوریک ۴ نرمال و اسیدسولفوریک ۴ نرمال به ترتیب ۳، ۵ و ۴ گرم در لیتر از جاذب ۵، ۶ و ۵ pH و ۴ و در طی ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه با غلظتها مختلف آلاینده انجام گرفت. در حین انجام آزمایش، ظروف آزمایش بر روی دستگاه لرزانده با سرعت ۱۴۰ دور بر دقیقه و در زمان‌های مختلف قرار گرفت. پس از پایان هر آزمایش، محلول از کاغذ صافی عبور داده شد و ذرات بنتونیت جدا گردیدند. سپس غلظت نیترات موجود در محلول صاف شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 UV/Vis مدل اصلاح شرکت هج^۱ و منحنی کالیبراسیون موجود در دستگاه، به روش UV، قرائت شد. به منظور تعیین راندمان جذب سطحی نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده از رابطه ۱ استفاده شد:

$$E_Q = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

E_Q بازده جذب، C_0 غلظت اولیه نیترات در محلول و C_e غلظت ثانویه نیترات در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر است. در مراحل تعیین زمان، pH، دز بهینه جاذب و تأثیر غلظت نیترات بر کارایی جاذب پس از طی زمان‌های مذکور و صافسازی نمونه‌ها میزان کدورت و کل جامدات محلول هر نمونه به ترتیب با دستگاه سنجش دورت و سنجش هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شد.

۴-۲- مطالعات ایزووترم‌های جذب

در این تحقیق از مدل‌های ایزووترم جذب لانگمیر و فروندلیج برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب نیترات استفاده شد.

۴-۲-۱- مدل لانگمیر

مدل ریاضی این ایزووترم در رابطه ۲ نشان داده شده است

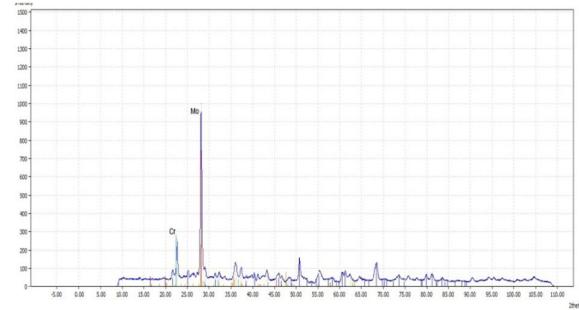
$$q_e = \frac{abc_e}{1 + bc_e} \quad (2)$$

که در آن

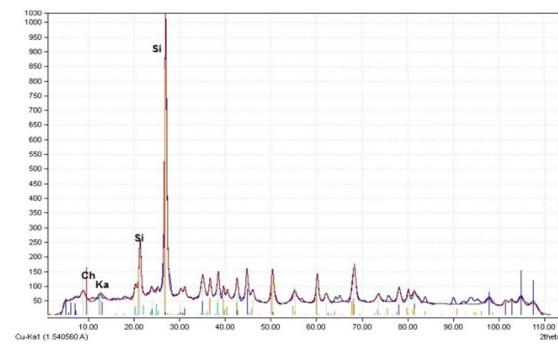
q_e ظرفیت تعادلی جذب، C_e غلظت تعادلی و a و b

^۱ Hach

نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده با اسید کلریدریک ۲ نرمال، اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال به ترتیب در زمان تعادل ۹۰، ۱۲۰ و ۶۰ دقیقه و برابر ۱۸/۵۳، ۲۰/۴۱ و ۲۲/۸۶ درصد است. ماهامادر در مطالعه اثر زمان تماس به این نتیجه رسیده است که فرایند احیاء خیلی سریع است و در ۵ دقیقه اول بیشتر بون نیترات به گاز نیتروژن یا اکسید نیتروس احیاء می‌شود و تعادل بعد از ۳۵ دقیقه بدست می‌آید و تغییر در میزان احیاء در اثر این واقعیت است که غلظت اولیه نیترات بالا است و با گذر زمان از غلظت کاسته شده و در نتیجه میزان احیاء نیترات کاهش می‌یابد [۱۷]. سارما جینامونی در مطالعه اثر زمان تماس، ۳۰ گرم در لیتر نمونه خاک رس را در تماس با ۵ppm محلول قرار داده و راندمان حذف را بعد از ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۶۰ دقیقه تعیین و مشاهده کرده است که حالت تعادل بعد از ۲ ساعت به دست می‌آید. جهانگیری و همکاران در مطالعه خود به این نتیجه رسیده‌اند که مدت زمان زیاد برای به تعادل رسیدن نشان می‌دهد که جذب به صورت تک لایه نبوده و در نتیجه مدت زمان بیشتری نسبت به جذب آلاینده‌ها به صورت تک لایه نیاز است [۱۸]. در مطالعه بانگار و همکاران در حذف نیترات از آب توسط نانوآلومینیا، حذف نیترات با زمان افزایش یافته است [۱۹]. حداکثر حذف نیترات در ۱۵ دقیقه اول زمان تماس بدست آمده است و در ۶۰ دقیقه به تعادل رسیده است. نتایج مشابهی در مورد اسید سولفوریک ۴ نرمال توسط سارما جینامونی گزارش شده است [۹ و ۱۷].

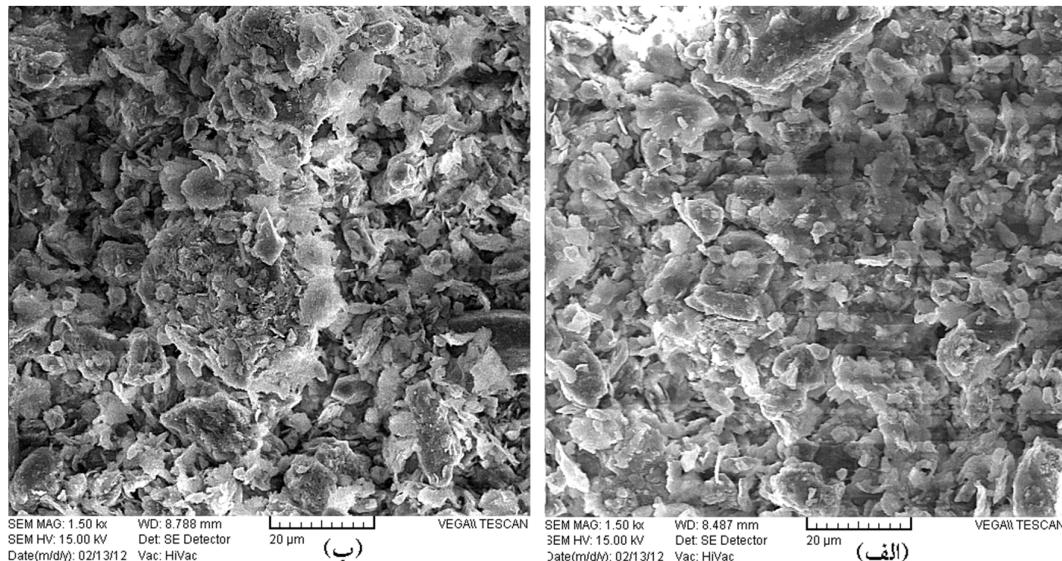


شکل ۱- الگوی پراش اشعه X (XRD) نمونه بنتونیت معدن قره ذاکر قبل از اصلاح (Mo: مونت موریلوئیت، Cr: کریستوبالیت)



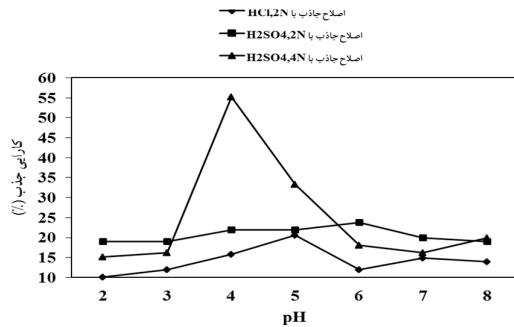
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X (XRD) نمونه بنتونیت معدن قره ذاکر بعد از اصلاح (Si: سیلیس، Ka: کاتولینیت، Ch: چابازیت)

۲-۳- تأثیر زمان تماس بر حذف نیترات
همانطوری که در شکل ۴ نشان داده شده است، بهترین کارایی حذف



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) بنتونیت اصلاح شده (بزرگنمایی ۱۵۰۰×): (الف) اسید کلریدریک ۲ نرمال
(ب) اسید سولفوریک ۴ نرمال

تعداد سایت‌های شارژ مثبت شده افزایش می‌یابد. یک سایت سطحی شارژ مثبت شده روی کربن فعال به جذب سطحی آنیون‌های نیترات از طریق جذب الکترواستاتیکی کمک می‌نماید.

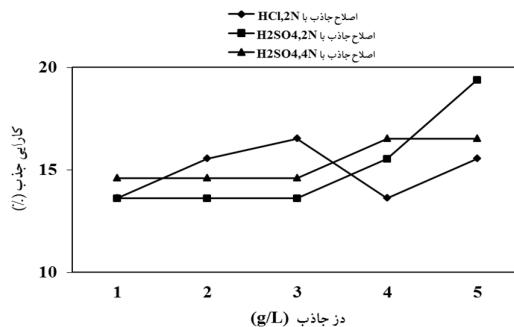


شکل ۵- کارایی حذف نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده در pHهای مختلف

(دما= 3°C ؛ زمان تعادل= 90 دقیقه؛ دز جاذب=L/g: غلظت اولیه نیترات= $52/3\text{ mg/L}$ ؛ کدورت اولیه= $0/36\text{ NTU}$ ؛ اولیه TDS= 126 mg/L)

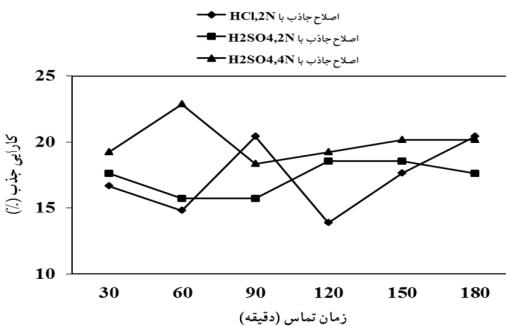
۴-۳- تأثیر دزار جاذب بر حذف نیترات

نتایج تعیین دزار بهینه جاذب در شکل ۶ نشان داده شده است. بیشترین کارایی حذف نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده با اسیدکلریدریک ۲ نرمال، اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال، برای جذب 50 میلیگرم در لیتر نیترات، به ترتیب در مقدار جاذب بهینه $3/5$ و $4/5$ گرم و برابر $16/50$ و $19/38$ درصد جذب بهینه دارند. کارایی حذف با افزایش دز جاذب رو به افزایش بود. افزایش جذب نیترات به علت افزایش سطح مساحت ویژه و سایت‌های جذب می‌باشد [۱۷]. ملکی و همکاران در مطالعه خود گزارش کردند با افزایش مقدار جاذب در صد جذب آرسنیک نیز زیاد می‌شود [۲۰]. علت این افزایش به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب بر روی جاذب که می‌تواند در اختیار یون‌های آرسنیک



شکل ۶- کارایی حذف نیترات با مقدار مختلف

(دما= 3°C ؛ زمان تعادل= 90 دقیقه؛ pH= 5 ؛ غلظت اولیه نیترات= $52/1\text{ mg/L}$ ؛ کدورت اولیه= $0/36\text{ NTU}$ ؛ اولیه TDS= 114 mg/L)



شکل ۴- کارایی حذف نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده در زمان‌های تماس مختلف

(دما= $8 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ؛ pH= 8 ± 1 ؛ دز جاذب=L/g: غلظت اولیه نیترات= $53/4\text{ mg/L}$ ؛ کدورت اولیه= $0/36\text{ NTU}$ ؛ اولیه TDS= 102 mg/L)

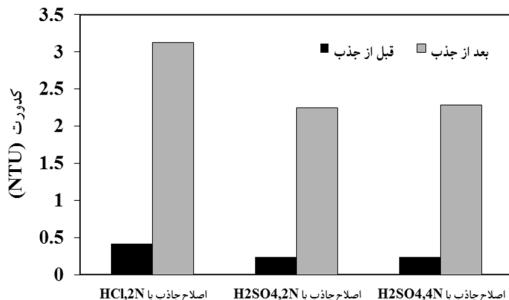
۳-۳- تأثیر pH بر حذف نیترات

در شکل ۵ نشان داده شده است که بیشترین میزان حذف نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده با اسیدکلریدریک ۲ نرمال، اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال به ترتیب در pH بهینه، $5/6$ و $4/5$ و برابر $23/80$ ، $20/65$ و $55/23$ درصد می‌باشد. کارایی حذف در جهت خنثی و قلایی رو به کاهش بود. از این رو pH اولیه آب آشامیدنی تأثیر زیادی در کارایی حذف نیترات توسط این جاذب می‌تواند داشته باشد. در مطالعه ساراما جینامونی نیز درصد حذف نیترات با افزایش pH کاهش یافته است که ممکن است در نتیجه افزایش سایت‌های ایهای که با بار مثبت شارژ شده‌اند در pH پایین باشد [۱۹]. جهانگیری و همکاران در مطالعه خود به این نتیجه رسیده‌اند که علت کاهش کارایی با افزایش pH، یونیزاسیون جاذب و جذب شونده است که باعث ایجاد نیروی دافعه و کاهش کارایی جذب می‌گردد [۱۸]. ملکی و همکاران در مطالعه خود گزارش کردند در صورت مثبت بودن بار سطحی جاذب تمايل آن برای جذب آنیون‌ها افزایش یافته و جذب الکترواستاتیک اتفاق می‌افتد [۲۰]. در pH بالا شارژ سطح جاذب منفی می‌شود و لذا تمايل به جذب آنیون‌ها از طریق فرایند الکترواستاتیک کاهش می‌یابد. در مطالعه سلجوچی و همکاران، افزایش pH بر میزان جذب نیترات توسط بنتونیت‌های اصلاح شده با اسید و اصلاح نشده، سبب افزایش جذب شد [۲۱]. این عامل می‌تواند به دلیل درجه یونیزاسیون بالاتر آنیون و همچنین بار سطحی جاذب در pH بالاتر باشد. در مطالعه دمیرال و همکاران در حذف نیترات از محلولهای آبی توسط کربن فعال، حداکثر حذف ($41/2$ درصد) در pH برابر 3 به دست آمده است [۲۲]. علت حذف خوب نیترات در pH پایین تر این است که شارژ منفی سطح از طریق پروتون اضافی موجود در محلولها احیا می‌شود. در نتیجه، pH سیستم کاهش یافته و

آرسنیک را دارند. لذا این امر سرعت جذب را بالا می‌برد. اما به تدریج با اشیاع سایت‌های سطحی و خارجی، جذب از طریق قسمت‌های عمقی و درونی ادامه پیدا می‌کند که باعث کندی سرعت جذب خواهد شد. افزایش در ظرفیت جذب با افزایش غلظت آرسنیک می‌تواند به خاطر احتمال زیاد تصادم بین یون‌های آرسنیک و سطح جاذب باشد. در مطالعه بانگار و همکاران، وقتی که غلظت اولیه نیترات از ۱۰ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت، جذب نیترات توسط نانوآلومینا افزایش یافت [۱۹]. این رفتار را می‌توان از طریق افزایش در نیروی رانش گرادیان غلظت، به عنوان یک افزایش در غلظت اولیه نیترات توضیح داد. چنین پدیده‌ای در یک راکتور ناپیوسته با هر کدام از دز ثابت جاذب یا غلظت متغیر اولیه جذب شونده یا بالعکس معمول است.

۳-۶- تغییرات کدورت و کل جامدات محلول بعد از فرایند حذف نیترات

بر اساس نتایج شکل‌های ۸ و ۹ بیشترین و کمترین تغییرات کدورت قبل و بعد از فرایند بهینه جذب نیترات به ترتیب توسط بنتونیت اصلاح شده با اسید کلریدریک ۲ نرمال (۲/۰ NTU) و اسید سولفوریک ۲ نرمال (۱/۰ NTU) می‌باشد و بیشترین و کمترین تغییرات کل جامدات محلول قبل و بعد از فرایند بهینه جذب نیترات به ترتیب توسط بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک ۲ نرمال (۳/۷۲ میلی‌گرم در لیتر) و اسید کلریدریک ۲ نرمال (۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) می‌باشد.



شکل ۸- تغییرات کدورت قبل و بعد از فرایند بهینه جذب نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده
(دما = 30°C ؛ زمان تعادل = 25 ± 3 دقیقه؛ $\text{pH} = 5$ ؛ بهینه: دز جاذب = 40 mg/L ؛ غلظت اولیه نیترات = 40 mg/L)

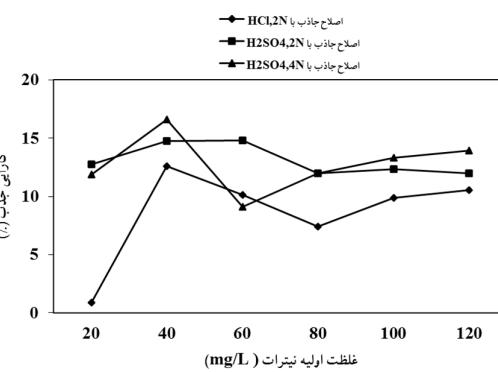
۳-۷- ایزوترم‌های جذب

بیشترین تطبیق ایزوترم جذب بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک ۴ نرمال با مدل فرونالیچ با ضریب همبستگی (R^2) برابر 0.88 ± 0.03 است (شکل ۱۰). همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، پارامتر K مربوط به مدل فرونالیچ در بنتونیت اصلاح

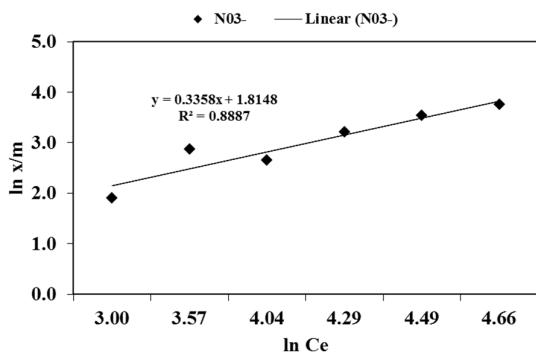
قرار گیرد، افزایش می‌یابد. با این حال مقدار آرسنیک جذب شده در واحد جرم جاذب یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. این روند کاهشی در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب، به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیر اشیاع جذب است.

۳-۵- تأثیر غلظت اولیه نیترات بر حذف آن

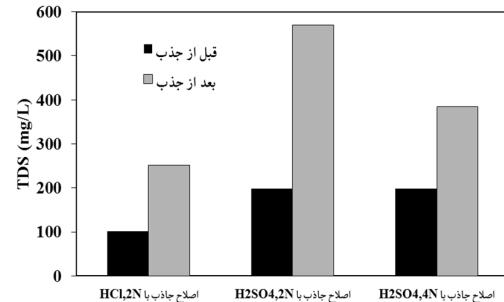
نتایج تعیین تأثیر غلظت اولیه نیترات در شکل ۷ ارائه شده است. بیشترین کارایی حذف نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده با اسید کلریدریک ۲ نرمال، اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال به ترتیب برای غلظتهای اولیه نیترات 40 ± 3 و 40 ± 3 میلی‌گرم در لیتر و برابر $12/50$ و $14/83$ درصد می‌باشد. کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه نیترات ابتدا افزایش و سپس کاهش یافتد. در مطالعه ماماهمودور کاهش در جذب نیترات به علت فقدان سایت‌های فعال لازم برای غلظتهای بالای نیترات گزارش شده است [۱۷]. در مطالعه سارما جینامونی نیز ظرفیت جذب با افزایش غلظت کاهش یافته است [۹]. در مطالعه موسوی مشابه تیجه این تحقیق ابتدا با افزایش غلظت اولیه نیترات مقدار جذب افزایش یافته ولی در ادامه با افزایش بیشتر غلظت اولیه نیترات سرعت افزایش جذب کاهش یافته و در نهایت به مقدار ثابتی می‌رسد [۱۵]. در مطالعه ملکی و همکاران اثر غلظتهای مختلف آرسنیک بر میزان راندمان جذب آن در زمان‌های متفاوت حاکی از این واقعیت بود که ظرفیت تعادلی جذب کاهنده برای جذب آرسنیک با افزایش غلظت اولیه آرسنیک افزایش می‌یابد [۲۰]. سایت‌های فعال جذب در قسمت‌های سطحی و همچنین عمقی جاذب قرار دارند. لذا در شروع واکنش جذب تمامی سایت‌ها آمادگی جذب را دارند اما سایت‌های سطحی بدراحتی در معرض یون‌های آرسنیک قرار داشته و شانس بیشتری برای مواجهه با یون



شکل ۷- کارایی حذف در غلظتهای مختلف نیترات به وسیله بنتونیت اصلاح شده
(دما = 30°C ؛ زمان تعادل = 25 ± 3 دقیقه؛ $\text{pH} = 5$ ؛ بهینه: دز جاذب = 40 mg/L ؛ کدورت اولیه = 42 NTU ؛ $\text{TDS} = 10^3 \text{ mg/L}$)



شکل ۱۰- مدل خطی شده ایزوترم فروندلیج برای جذب نیترات بر روی بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک ۴ نرمال



شکل ۹- تغییرات کل جامدات محلول قبل و بعد از فرایند بهینه جذب نیترات توسط بنتونیت اصلاح شده (دما = ۲۵ ± ۳°C؛ زمان تعادل = ۶۰ دقیقه؛ pH = ۵؛ دز جاذب = ۳ g/L؛ غلظت اولیه نیترات = ۴۰ mg/L)

جدول ۱- ضرایب ایزوترم برای حذف نیترات به وسیله بنتونیتها اصلاح شده

فروندلیج			لانگمیر			
R ²	1/n	K	R ²	b	a	
۰/۷۱	۰/۴۵	۲۱/۹۶	۰/۳۴	-۰/۱۲	-۱/۳۵	اصلاح با اسید کلریدریک ۲ نرمال
۰/۸۷	۰/۲۹	۵۹/۵۱	۰/۳۴	۰/۰۴	۸/۶	اصلاح با اسید سولفوریک ۲ نرمال
۰/۸۸	۰/۳۳	۶۵/۲۸	۰/۰۲	-۰/۰۱۶	-۲۰/۰۸	اصلاح با اسید سولفوریک ۴ نرمال

قابل توجهی برای نیترات نداشته ولی بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک ۴ نرمال دارای قابلیت خوبی برای جذب نیترات است. مدل فروندلیج برای جاذب بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک ۴ نرمال با ضریب همبستگی ۰/۸۸ دارای تناسب بیشتری نسبت به مدل لانگمیر می باشد.

۵- قدردانی
نویسنده‌گان از حمایت‌های فنی و اجرایی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی که انجام این تحقیق را میسر نموده است
قدرتانی می نمایند.

شده با اسید سولفوریک ۴ نرمال بیشتر از سایر اصلاح‌ها می‌باشد بنابراین تمایل ایجاد پیوند و ظرفیت جذب سطحی نیترات بر روی بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک ۴ نرمال بیشتر است [۸ و ۱۵].

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت می‌تواند یک راهکار مناسب برای حذف آلودگی‌های محیطی باشد. در بررسی استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید کلریدریک ۲ نرمال، اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال نشان داده شد بنتونیت اصلاح شده با اسید کلریدریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۲ نرمال ظرفیت جذب

۶- مراجع

- Nanbakhsh, H. (2003). "Study of nitrate and nitrite in Urmia drinking water wells in years 2001 and 2003." *Urmia Medical Journal*, 14(2), 98-103. (In persian)
- Ghadimi, M., and Eslami, A. (2011). "Study of nitrite and nitrate changes trend in Zanjan groundwater resources using GIS from 2006 to 2010." *5th National Conference of Environmental Engineering*; Tehran, Iran. P. 683. (In persian)
- Miranzadeh, M.B., Mostafavi, G.R., and Jalali, A. (2006). "Survey of nitrate concentration in water supply wells and water distribution network in Kashan during 2005-2004." *KAUMS Journal*, 10(2), 39-45. (In Persian).

4. Izanloo1, H., Rahimi, T., Mahmoodian, M. H., Khazaei, M., Yavari, Z., and Asgari, A.R. (2010). "Nitrate removal from water using granules ferric hydroxide absorbent." *J. Health System Research*, 6, 952-959. (In Persian).
5. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. (2009). *Drinking water -Physical and chemical specifications*, ISIRI 1053 5th revision
6. Bhatnagar, A., and Sillanpaa, M. A. (2011). "Review of emerging adsorbents for nitrate removal from water." *Chemical Engineering*, 168, 493-504.
7. Azizi, Sh., Jazayeri, S. H., and Peighambarzadeh, S. M. (2008). "Study of activation parameters on active bentonite adsorption capacity." *Iran Chemistry Engineering Journal*, 7 (3), 50-56. (In Persian)
8. Mena-Duran, C.J., Sun Kou, M.R., Lopez, T., Azamar-Barrios, J.A., Aguilar, D.H., and Domínguez, M.I. (2007). "Nitrate removal using natural clays." *Applied Surface Science*, 253, 5762-5766.
9. Jinamoni, S., and Goswami Archana, S. (2011). "Study of the removal of toxic anions from contaminated water utilizing natural kaolinite clay of Assam." *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2(1), 92-96.
10. Nese Ozturk, T. (2004). "Ennil bektasnitrato removal from aqueous solution by adsorption onto various materials." *J. of Hazardous Materials*, 112, 155-162.
11. APHA, AWWA,WEF. (1999). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., USA.
12. Torkian, A. (1993). *Water and wastewater examination manual*, Isfahan Medical Science University, Isfahan. (In Persian)
13. Tchobanoglou, G. (2003). *Wastewater engineerin:Treatment and reuse*, 4th Ed., Mc Graw-Hill, New York.
14. Chabani, M., Amrane, A., and Bensmaili, A. (2009). "Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA-400." *J. of Hazardous Materials*, 165, 27-33.
15. Mousavi, S., Asadi, H., and Esfandbod, M. (2010). "Ion exchange efficeincy in nitrate removal from Water." *Water and Soil Knowledge.*, 4, 185-200.
16. Ho, Y.S. (2006). "Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods." *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 81-86.
17. Mahamudur, I. (2008). "Development of adsorption media for removal of lead and nitrate from water [dissertation]." *Rourkela: National Institute of Technology*, 2008, 118-156.
18. Naddafi, K., Nabizadeh Nodehi, R., and Jahangiri Rad, M. (2011). "Removal of reactive blue 29 dye from water by single-wall carbon nanotubes." *Iran. J. Health & Environ*, 3 (4), 359-368. (In Persian)
19. Bhatnagar, A., Kumar, E., and Sillanpaa, M. (2010). "Nitrate removal from water by nano-alumina." *Chemical Engineering*, 163, 317-323.
20. Maleki, A., and Eslami, A. (2011). "Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw." *Iran. J. Health and Environ.*, 3 (4), 439-450. (In Persian)
21. Shokouh Saljoghi, Z., Malek Pour A., Rafiee, G.R, Imani, A., Bakhtiary, M. (2011). "Removal of nitrite and nitrate from recirculation aquaculture system effluent by modified bentonites." *J. of Water and Wastewater*, 2, 46-54. (In Persian)
22. Demiral, H., and Gunduzoglu, G. (2010). "Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse." *Bioresource Technology*, 101, 1675-1680.