

## key words

Nitrate

Nano-adsorbent

Flow rate

Bed height

Thomas and Yoon-Nelson

\* corresponding author:  
l.taghavi@srbiau.ac.ir

## Fixed-bed column studies of nitrate ion adsorption using modified montmorillonite adsorbent

Maryam Darvish<sup>1</sup>, Lobat Taghavi<sup>1\*</sup>, Shahram Moradi Dehaghi<sup>2</sup>,  
Abdol Reza Karbassi<sup>3</sup>

1- Ph.D. candidate of Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

\*1- Associate professor of Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Associate professor of Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3- Associate professor of Department of Environmental Engineering, Graduate Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

## Abstract

**Research subject:** In recent years, due to limited water resources and the extraordinary increase in nitrates in the environment, efforts to remove and control in order to benefit from the natural adsorbents have been made. Although according to the negatively charged surface of bentonite particles, the adsorbent needs to be improved.

**Research approach:** In the current study, the adsorption of nitrate columns by the modified calcium montmorillonite adsorbent was investigated. Furthermore, in order to change the surface load and increase the adsorption efficiency, three-step acid leaching, oxidation layering, and loading of the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide on the adsorbent were performed. Molecular interaction and crystallography of pure montmorillonite and synthetic nano-adsorbent (ACZ) were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray analysis. Moreover, the morphology of ACZ nano adsorbents was evaluated using transmission electron microscopy and scanning electron microscopy.

**Main results:** Nanoparticle compaction and less access to pores and cavities in the fixed bed column reduced the adsorbent capacity inside the column compared to the discontinuous system.

The results showed that an increase in inlet concentration from 80 to 150 mg/L increased the adsorption capacity from 67.39 to 88.25 mg/g. Reducing the inlet flow rate increased the penetration time, interaction, and greater access to the binding sites for nitrate ions and finally improved the column performance and increased the inlet flow rate reduced the adsorption capacity and breakthrough time. Therefore, the adsorption of nitrate ions by the stage of internal mass transfer is controlled and depends on the duration of interaction and the possibility of penetration into the active sites. With increasing the bed height from 4.2 to 9 cm, there was a significant increase in adsorption capacity from 60.608 to 77.167 mg/g. The effect of detergents and recovery showed an absorption column; After 3 leaching steps, acid leaching played an important role in increasing column recovery. Experimental data with correlation coefficients of  $R^2 > 0.95$  corresponded to Thomas and Yoon-Nelson kinetic models. In this study, the ACZ nano adsorbent column was proposed as a factor for rapid removal of nitrate ions from aqueous solutions and groundwater. In order to use this system to remove nitrate ions from the aqueous solutions and groundwater is require compliance with environmental standards of adsorbent waste.

# مطالعات ستون بستر ثابت جذب یون نیترات توسط جاذب مونت موریلونیت اصلاح شده

مریم درویش<sup>۱</sup>، لعبت تقوی<sup>۱\*</sup>، شهرام مرادی دهقی<sup>۲</sup>، عبدالرضا کرباسی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۱- دانشیار دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشیار دانشکده شیمی، واحد شمال تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
۳- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده تحصیلات تکمیلی محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

پژوهش‌های کاربردی  
مهندسی شیمی - پلیمر

## چکیده

در سال‌های اخیر، به دلیل محدودیت منابع آبی و افزایش غیرمعمول نیترات در محیط، تلاش‌های بسیاری به منظور حذف و کنترل آن در راستای بهره‌مندی از جاذب‌های طبیعی (رس‌ها) صورت گرفته است. اما با توجه به بار منفی سطحی ذرات بنتونیت، جاذب نیازمند اصلاح است. در مطالعه جاری، جذب ستونی نیترات توسط جاذب مونت‌موریلونیت کلسیم اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور تغییر بار سطحی و افزایش بازدهی جذب، سه مرحله اسیدشویی، لایه‌گذاری اکسیدروی و بارگذاری سطح‌فعال (Surfactant) کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید بر روی جاذب انجام شد. برهم‌کنش مولکولی و بلورشناسی مونت‌موریلونیت خالص و نانوجاذب سنتزی (ACZ) با طیف‌سنجی فرسرخ و تحلیل پرتوی ایکس شناسایی شد. همچنین ریختار (Morphology) نانوجاذب ACZ قبل و بعد از مواجهه با آلاینده نیترات با استفاده از میکروسکوپی الکترونی پویشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری ارزیابی شد. فشردگی نانوذرات و دسترسی کم‌تر به منافذ و حفرات در ستون بستر ثابت، سبب کاهش ظرفیت جذب جاذب درون ستون نسبت به حالت ناپیوسته شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت خوراک ورودی از ۸۰ به ۱۲۰ و ۱۵۰ mg/L، به ترتیب ۶۷/۳۹٪ و ۸۸/۲۵٪ ظرفیت جذب افزایش یافت. کاهش دبی جریان ورودی سبب افزایش زمان نفوذ، برهم‌کنش و دسترسی بیش‌تر به محل‌های اتصال برای یون‌های نیترات و در نهایت موجب بهبود عملکرد ستون شد. همچنین افزایش دبی جریان ورودی، کاهش ظرفیت جذب و زمان شکست را به همراه داشت. بنابراین جذب یون‌های نیترات توسط مرحله انتقال جرم داخلی، کنترل و به مدت زمان برهم‌کنش و فرصت نفوذ به درون جایگاه‌های فعال وابسته است. با افزایش در ارتفاع بستر از ۴/۲ به ۹ cm، افزایش محسوسی در ظرفیت جذب از ۶۰/۶۰۸ به ۷۷/۱۶۷ mg/g به دست آمد. اثر نوع شوینده و تعداد مراحل بازبازی ستون جذب نشان داد؛ پس از ۳ مرحله آبشویی، اسیدشویی نقش مهمی در افزایش بازبازی ستون داشت. داده‌های تجربی با ضرایب همبستگی  $R^2 > 0/95$  با دو مدل سینتیکی توماس و یون-نلسون مطابقت داشت. در پژوهش حاضر، ستون نانوجاذب ACZ به‌عنوان عامل حذف سریع یون نیترات از محلول‌های آبی با قابلیت استفاده مجدد معرفی و پیشنهاد شد. به‌منظور استفاده از این سامانه برای جداسازی یون نیترات از محلول‌های آبی و آب‌های زیرزمینی، رعایت استانداردهای زیست‌محیطی پسماند جاذب ضروری است.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای  
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱  
زمستان ۱۳۹۹، صفحه ۱۰۵-۸۹

## کلمات کلیدی

نیترات

نانوجاذب

دبی جریان

ارتفاع بستر

توماس و یون-نلسون

\*مسئول مکاتبات:

l.taghavi@srbiau.ac.ir

## ۱ مقدمه

مصرف آب آلوده سبب به خطر انداختن حیات موجودات زنده می‌شود. کیفیت آب به عوامل بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی بستگی دارد که در اثر فعالیت‌های مختلف انسانی، کشاورزی و صنعتی آلودگی ایجاد می‌شود. نیترات، اکسیده‌ترین شکل نیتروژن است که در سامانه‌های طبیعی حضور دارد. تجمع نیترات در محیط، ناشی از هرزآب‌های حاوی کودهای کشاورزی، آلودگی نقطه‌ای از فاضلاب‌های انسانی، پسماندهای حاصل از فرایندهای صنعتی مانند کاغذسازی و مهمات‌سازی و همچنین سوزاندن سوخت‌های فسیلی مانند نفت و گاز در نیروگاه‌ها و موتورهای با احتراق درون‌سوز به ایجاد اسیدنیتریک و آمونیاک می‌انجامد که در نهایت به‌صورت باران‌های اسیدی وارد خاک می‌شوند. در اثر فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک، نیتروژن آلی به آمونیوم سپس به نیتريت و در نهایت به نیترات تبدیل می‌شود و به‌دلیل حلالیت بالای یون نیترات در آب از طریق خاک به درون آب‌های زیرزمینی انتقال می‌یابد [۱]. مصرف مقادیر بالای نیترات در انسان‌ها باعث سقط جنین، افسردگی، تأثیر بر سامانه عصبی، سرطان، متهموگلوبین در نوزادان و در غذا یا آب دام‌ها سبب کاهش زادوولد، افزایش مرده‌زایی، دیر وزن گرفتن جنین یا حتی مرگ‌ومیر می‌شود [۲]. به هر حال افزایش غلظت نیترات عامل خطرناکی برای سلامتی است که با ایجاد آگاهی عمومی می‌توان با استفاده از راهکارهایی از میزان آن کاست. بر همین اساس استاندارد میزان یون نیترات در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) زیر  $50 \text{ mg/L}$  و در سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA)،  $\text{mg/L}$  ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است [۳]. حذف یون نیترات از آب به روش سختی زدایی، آهک‌زنی یا فیلتر کردن، به‌دلیل حلالیت بالا، پایداری و پتانسیل کم‌تر برای جذب یا ترکیب با گونه‌های دیگر به آسانی امکان‌پذیر نیست. امروزه روش‌های زیادی برای حذف یون نیترات وجود دارد که از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به استفاده از کربن فعال [۴]، تبادل یونی [۵]، جذب سطحی [۶]، مشتقات کیتوسان [۷]، نانواهن صفر ظرفیت [۸]، نانوذرات دوفلزی [۹]، اسمز معکوس [۱۰] و نیتریفیکاسیون شیمیایی [۱۱] اشاره کرد. جذب سطحی، فرایند تجمع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است. در بین جاذب‌های سطحی، رس‌ها به‌دلیل ارزان و دردسترس بودن، سازگاری با محیط زیست، احیا و استفاده مجدد و سرعت و قدرت جذب بالا، بسیار کاربرد دارند [۱۲]. ذرات رس در سطح خود بار منفی خالصی حمل می‌کنند و در این شرایط قادر به جذب آنیون‌ها نیستند؛ لذا می‌توان با تغییر در سطح رس‌ها از طریق سطح‌فعال‌های کاتیونی، برای حذف و

پالایش آنیون‌ها و ترکیبات آنیونی مضر از محیط‌های آبی اقدام کرد. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر روی رس‌های اصلاح‌شده و سایر جاذب‌ها برای حذف یون نیترات انجام شده است. از جمله می‌توان به خاک رس قرمز اصلاح‌شده با EDTA، بنتونیت اصلاح‌شده با اسیدسولفوریک ۴ نرمال، زئولیت اصلاح‌شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید و پسماند جامد حاوی بور اشاره کرد [۱۶-۱۳]. با طراحی مناسب ستون جذب می‌توان به تغییرات غلظت جریان خروجی یا همان منحنی رخنه دست یافت. در پژوهشی حذف یون نیترات توسط ستون دینامیک محتوی رزین انتخابی purolite A-520E از آب‌های زیرزمینی انجام شد. در این تحقیق، حضور یون‌های کلرید و سولفات بر کاهش ظرفیت جذب یون نیترات توسط جاذب، تأثیر بسزایی گذاشته است [۱۷]. پس از آن تحقیقی در زمینه حذف یون نیترات از آب‌های زیرزمینی با استفاده از ستون جاذب حاوی رزین آنیونی غیرانتخابی purolite A-400 انجام شد. در این پژوهش مقایسه مدل‌های توماس، بوهارت-آدامز، لین-وانگ و لبورسکا بررسی شدند. نتایج نشان داد مدل توماس و به‌تبع آن دو مدل دیگر در پیش‌بینی منحنی‌های رخنه آزمایش‌ها از موفقیت بیش‌تری در مقایسه با مدل و لبورسکا برخوردار بوده و در تمام مسیر فرایند با دقت بسیار خوبی غلظت نرمال شده نیترات در جریان خروجی از ستون‌ها را پیش‌بینی کرد [۱۸]. طی پژوهشی با استفاده از ستون پلی‌اکریلونیتریل پوشش داده شده با نانواکسید آهن، حذف یون نیترات بررسی شد. نتایج این مطالعه، نشان داد فرایند جذب به مقدار زیادی تحت تأثیر دبی محلول است و به نحو مؤثری از فرمول توماس پیروی می‌کند [۱]. اصلاح سطح نانورس باعث افزایش فاصله بین لایه‌های رس و افزایش سایت‌های جذب و قدرت جذبی نانورس‌ها می‌شود. بنابراین از اکتادسیل آمین به‌عنوان اصلاح‌کننده سطح رس به‌منظور حذف یون نیترات از محلول‌های آبی استفاده شد. در این پژوهش حداکثر میزان جذب یون نیترات در  $5 \sim \text{pH}$ ، غلظت اولیه  $100$  میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس  $40$  دقیقه و مقدار  $0.7$  گرم از نانوجاذب به‌دست آمد [۱۹]. مطالعه‌ای در زمینه حذف نیترات به‌وسیله خاک رس قرمز اصلاح شده با EDTA از محلول‌های آبی در حضور مداخله‌گرهای آنیونی صورت گرفت. نتایج نشان داد که فرایند جذب با افزایش غلظت مداخله‌گرها کاهش و با کاهش pH، افزایش می‌یابد [۱۳]. همچنین حذف نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از خاک‌های رس طبیعی اصلاح شده انجام شده است. اصلاحات بنتونیت توسط اسید کلریدریک ۲ نرمال، اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ نرمال صورت گرفت و نتایج فرایند جذب حاکی از آن است که اصلاح با اسیدسولفوریک

به منظور خروج سیلیس و انواع ناخالصی‌های مونت‌موریلونیت از روش تهنشینی استفاده شد. بدین منظور ۲۰۰ گرم مونت‌موریلونیت در ۱۰ لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. محلول تعلیقه در ظرفی به حجم ۱۰ لیتر ریخته شد. مطابق قانون استوکس ذرات بزرگ‌تر از یک میکرون طی ۵ روز در ته ظرف ته‌نشین شدند. در نهایت مواد ته‌نشین شده از ته ظرف خارج شد.

## ۲-۳ آماده‌سازی نانوجاذب (Activation) ACZ oxide Clay Zinc

کلسیم مونت‌موریلونیت پس از شستشو با آب مقطر، در محلول غلیظ اسیدسولفوریک به مدت ۷۲ ساعت روی همزن مغناطیسی (مدل M.J54 شرکت ZEISS آلمان) با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شد و توسط آب و آمونیاک خنثی شد. در پایان پس از سانتریفیوژ، رسوب طی دو مرحله در کوره با مدل F6000FurnaceUSA ساخت کشور آمریکا در دماهای ۴۰۰ و ۹۰۰ °C قرار گرفت و نانوکلسیم مونت‌موریلونیت CM تهیه شد؛ در ادامه برای پیرایش سطوح جذب لایه‌گذاری و بارگذاری سطحی انجام پذیرفت. در مرحله‌ی لایه‌گذاری، ۱۲ گرم نیترات روی ۶ آب به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر را به ۵۰ گرم CM اضافه کرده و با محلول هیدروکسید سدیم یک مولار روی ۱۲ pH تنظیم شد. نمونه‌ها پس از شستشو با آب مقطر و سانتریفیوژ در کوره با دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۴ ساعت قرار گرفتند و در نهایت اکسیدروی بر روی مونت‌موریلونیت جایگزین شد. در مرحله بارگذاری، محلول ۶ درصد وزنی/وزنی سطح‌فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید را به محصول مرحله لایه‌گذاری اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد روی همزن قرار داده شد و با محلول آب دو بار تقطیر و الکل ۱ به ۱ حجمی/حجمی شستشو دادیم و نمونه‌ها پس از سانتریفیوژ در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد ظرف مدت ۳ روز خشک شدند. در پایان، نمونه‌های نانوجاذب ACZ خرد و از سرند شماره 22 (British Mesh. No) گذرانده و برای استفاده در ستون‌های جذب قرار گرفتند [۳].

## ۲-۴ مشخصات نانوجاذب سنتز شده

به منظور بررسی گروه‌های عاملی، مشاهده ساختار میکروسکوپی و اندازه نانوذرات، جاذب سنتز شده از دستگاه‌های (FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) مدل SpectrumeGX، کشور آمریکا، در محدوده طول موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ، (FESEM) (Microscope Field Emission Scanning Electron

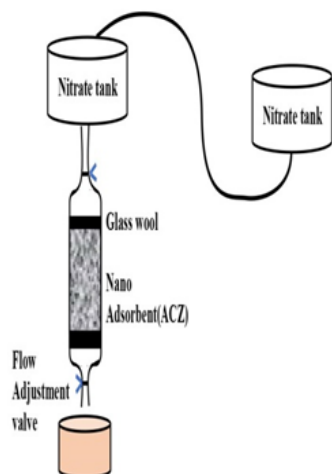
۴ نرمال قابلیت خوبی برای جذب نیترات نسبت به اسید سولفوریک ۲ نرمال و اسید کلریدریک ۲ نرمال را دارد [۱۴]. طی تحقیقی کاربرد زئولیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید در جذب و واجذب نیترات از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت [۱۵]. در پژوهشی دیگر اصلاح ساقه ذرت توسط اپی-کلروهیدرین، پیریدین، دی‌متیل‌فرمالدهید و دی‌اتیل‌آمین در سامانه ناپیوسته برای جذب یون نیترات و یون فسفات انجام شد. طی این تحقیق بیش‌ترین ظرفیت جذب یون نیترات و یون فسفات به ترتیب  $13/605$  و  $22/883$  میلی‌گرم بر گرم به دست آمد [۲۰]. با توجه به نتایج قبلی به دست آمده توسط گروه نویسندگان درخصوص استفاده از بنتونیت به دلیل ظرفیت جذب بالاتر از سایر رس‌های آلی و اصلاح آن توسط سطح‌فعال HDTMA برای جذب یون نیترات از محلول‌های آبی [۲۱-۲۲] هدف اصلی در این پژوهش، بررسی تأثیر پارامترهای غلظت اولیه محلول ورودی، ارتفاع بستر، دبی جریان ورودی بر فرایند جذب یون نیترات درون ستون بستر ثابت توسط جاذب مونت‌موریلونیت‌های کلسیمی با اصلاح سه مرحله‌ای اسیدشویی، لایه‌گذاری اکسیدروی و بارگذاری سطح‌فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید بوده است. مطالعات ساختاری و ریخت‌شناسی نانوجاذب ACZ توسط دستگاه‌های TEM، FTIR، FESEM، BET و XRD انجام شد. فرایند بازیابی ستون‌ها نیز به دو روش آب‌شویی و اسیدشویی انجام پذیرفت. به منظور بررسی ویژگی‌های سینتیکی فرایند جذب از مدل‌های توماس و یون-نلسون استفاده شد. هدف کاربردی از اجرای این طرح، استفاده از مونت‌موریلونیت رسی ارزان‌قیمت و در دسترس، سازگار با محیط‌زیست، جذب سریع و قابل بازیافت برای حذف پیوسته یون نیترات از محلول‌های آبی بوده است.

## ۲ روش کار

### ۲-۱ مواد

نیترات پتاسیم ( $\text{KNO}_3$ )، نیترات روی ۶ آب ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، سطح‌فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMAB)،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ، NaOH و  $\text{NH}_4\text{OH}$  از شرکت مرک آلمان خریداری شد. در این مطالعه مونت‌موریلونیت استخراجی از معادن چاه گلستان سرایان واقع در خراسان جنوبی، به دلیل کیفیت و خلوص بالا تهیه شد. برای تهیه تمامی محلول‌های آبی از آب مقطر استفاده شده است.

### ۲-۲ خالص سازی کلسیم مونت‌موریلونیت (CM)



شکل ۱ طرح واره و پایلوت ستون بستر ثابت ACZ مورد استفاده در مطالعه جذب یون نیترات  
Figure 1. Schematic & pilot Images of fixed bed column ACZ used in adsorption study of nitrate ion

سنجش قرار گرفتند و هنگامی که عملکرد ستون‌ها به حداقل رسید، جذب‌ها را با آب مقطر شسته و پس از خشک شدن، مجدداً عملکرد ستون‌ها بررسی شدند. پس از ۳ مرحله تکرار، جذب‌ها برای بازیافت از ستون خارج و در محلول غلیظ اسیدسولفوریک به منظور باز شدن لایه‌های سیلیکاتی و خروج آلاینده‌ها قرار داده شدند. سپس با آبشویی، pH به حدود ۷ رسانده شد. محلول ۶٪ وزنی/وزنی سطح فعال را که در مرحله اسیدشویی از نانوساختار خارج شده بود، مجدداً اضافه و نمونه‌ها آسیاب و مش بندی شده و عملکرد ستون‌ها مورد سنجش قرار گرفت. برای اطمینان از صحت نتایج، هر مرحله از آزمایش سه بار تکرار و میانگین آن‌ها گزارش شد.

به منظور سنجش یون نیترات از دستگاه طیف‌سنج نوری UV/Vis Spectrometer T80<sup>+</sup> بر اساس تفاضل در دو طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر استفاده شد. طول موج ۲۲۰ نانومتر مربوط به جذب یون نیترات و طول موج ۲۷۵ نانومتر مربوط به مجموع جذب یون نیترات و مواد آلی است [۲۳]. درصد و ظرفیت جذب نانوجاذب ACZ با استفاده از معادله ۱ و ۲ محاسبه شده است.

$$\% R = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

R درصد جذب یون نیترات،  $C_0$  غلظت اولیه یون نیترات (mg/L)،  $C_e$  غلظت تعادلی یون نیترات (mg/L)،  $q_e$  ظرفیت جذب یون نیترات (mg/g)، V مقدار محلول یون نیترات (L) و m جرم جاذب (g) است.

## ۲-۶ مدل‌های سینتیکی ستون‌های جذب

SIGMA VP شرکت ZEISS آلمان، TEM (Transmission Electron Microscopy) مدل EM10C-100KV شرکت ZEISS آلمان، در زاویه بین ۰/۸ تا ۰/۷۰، XRD (X-Ray Diffraction) مدل x'Pert Pro شرکت Panalytical آلمان، با تابش CuK $\alpha$  در ۴۰ kV و ۳۰ mA در ناحیه ۲ $\theta$  از ۱۰ تا ۷۰ و به منظور برآورد سطح ویژه مونت-موریلونیت خالص شده و نانوجاذب سنتزی از آزمون BET (Brunauer, Emmett and Teller) با استفاده از جذب نیتروژن در دمای K77 و دستگاه مدل BELSORPmini II شرکت BEIJING ژاپن، استفاده شد.

## ۲-۵ ارزیابی عملکرد جذب در ستون بستر ثابت

این مطالعه تجربی به صورت پیوسته در ستون‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۱ سانتی‌متر و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر انجام و برای جلوگیری از عبور نانوذرات جاذب، انتهای ستون با پشم شیشه و کاغذ فیلتر واتمن پوشانده شد (شکل ۱). به منظور جلوگیری از افت فشار و تغییر سرعت جریان، دو مخزن حاوی یون نیترات در بالای ستون قرار داده شد. ابتدا طبق راهنمای کتاب استاندارد متد آب و فاضلاب [۲۳] به منظور تهیه محلول‌های نیترات، از محلول (Stock) ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، نیترات پتاسیم ۹۹/۹۹٪ استفاده و کلیه آزمایشات جذب در دمای  $23 \pm 1$  °C و در pH خنثی توسط pH-meter ۷۶۵ ساخت شرکت Calimatic آلمان) انجام شد. برای اطمینان از عدم حضور هرگونه مواد شیمیایی در داخل ستون ACZ، ۲۴ ساعت ستون را از آب مقطر پر کرده و سپس با آب فوق خالص شستشو دادیم. محلول‌های خروجی از ستون‌ها در فواصل زمانی معین با دبی ۴ و ۸ میلی‌لیتر بر دقیقه و ارتفاع بستر ۴/۲، ۷ و ۹ سانتی‌متر و غلظت‌های ۸۰ و ۱۲۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر توسط طیف‌سنج نوری مورد

### ۳ نتایج و بحث

#### ۳-۱ ساختار بلوری XRD نانوجاذب سنتز شده

آزمون پراش پرتوی ایکس بین زوایای ۰/۸ تا ۷۰ درجه انجام گرفت. بالاترین شدت قله برای مونت موریلونیت  $2\theta = 19.7^\circ$  مطابق با فاصله  $d = 4.5 \text{ \AA}$  به دست آمد (شکل ۲). بر اساس نتایج XRD، متوسط اندازه بلوری نانوذرات با استفاده از معادله دبای شرر حدود ACZ،  $49/105 \text{ nm}$  تخمین زده شد که این مقدار با نتایج آزمون TEM مطابقت دارد. معادله دبای شرر به شرح زیر است:

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (5)$$

D اندازه متوسط کریستالیت (nm)، K ضریب شکل بلور (۱-K)،  $\lambda$  طول موج لوله پرتاب کننده پرتوی ایکس (۱/۵۴ nm)،  $\beta$  پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه و  $\theta$  زاویه پراش است.

#### ۳-۲ طیفسنجی FTIR

طیفسنجی FTIR به عنوان روشی کارآمد برای شناسایی پیوندها و تعیین گروه عاملی در فرایند اصلاح CM مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۳). ارتعاشات داخلی کششی و خمشی Si-O و Al-O مربوط به واحدهای ساختاری سیلیکاتها به ترتیب در محدوده های ۹۵۰ تا  $\text{cm}^{-1}$  و ۱۲۵۰ و ۴۲۰ تا  $\text{cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. پایداری ساختاری این نانوجاذب سنتزی به خوبی در ظاهر قله های اصلی مونت موریلونیت خالص نیز مشاهده شده است. در طیف FTIR مربوط به مونت موریلونیت خالص شده، قله جذبی مشاهده شده در  $3437 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش های کششی گروه عامل هیدروکسیل و پیوند هیدروژنی آب و پیوندهای ۲۹۲۰ و  $2850 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به O-H متیل های سطح فعال و باند  $479 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Zn-O است.

#### ۳-۳ طیفسنجی FE-SEM

شکل (۴)، میکروگرافی از نانوکامپوزیت ACZ در شرایط متفاوت قبل و بعد از تماس با یون نیترات توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی است. با توجه به این شکل، مشخص می شود که نانوکامپوزیت سنتزی دارای صفحات شش وجهی به صورت لایه های انباشته بر روی هم بوده و تغییرات ناشی از حضور یون نیترات در میان انباشتگی صفحات قابل مشاهده است. همچنین اندازه تقریبی نانوذرات ۵۰ nm برآورد شده است.

بر اساس مطالعات صورت گرفته بر روی جاذب اصلاح شده در روش ناپیوسته، بیشترین تطابق داده های آزمایشگاهی با مدل همدمای لنگمر و معادله سینتیکی درجه دوم است [۳].

#### مدل توماس

مدل سینتیکی توماس با فرض درجه دوم بودن واکنش و جذب تک لایه ای جاذب مطابق مدل لنگمر، انتخاب شده است. در این مدل سرعت جذب به واکنش سطحی بین ظرفیت های جذب و توانایی جاذب بستگی دارد. بنابراین جذب حل شونده روی جاذب به صورت مستقیم صورت می گیرد.

به منظور بررسی فرایند جذب در بستر با ستون ثابت از فرمول توماس استفاده شد. مدل خطی مدل توماس به صورت زیر است:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) - 1 = \left(\frac{K_{Th} Q_e M}{Q}\right) - K_{Th} C_0 \quad (3)$$

که در فرمول بالا  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت های ورودی و خروجی یون نیترات (mg/g) از ستون در زمان مشخص،  $K_{Th}$  ثابت سرعت توماس (L/mg min)، M جرم جاذب (g)،  $Q_e$  حداکثر میزان جذب (mg/g)، Q دبی جریان ورودی (mL/min) است. در این مدل، ثابت توماس و بیشترین ظرفیت جذب از شیب خط و عرض از مبدأ  $\ln[(C_t - C_0) - 1]$  بر حسب زمان به دست آمده است.

#### مدل یون نلسون

مدل یون نلسون بر اساس نظریه جذب تک لایه ای و احتمال شکست ماده جذب شونده توسعه یافته است. این مدل ساده و آسان بوده و قابل استفاده برای سامانه ستونی تک جزئی است. در این مدل، میزان کاهش احتمال جذب برای هر مولکول جذب شونده متناسب با توانایی جاذب و زمان شکست جذب شونده روی جاذب است. مدل خطی یون-نلسون به صورت زیر بیان شده است:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (4)$$

که در فرمول بالا  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت های ورودی و خروجی یون نیترات (mg/L) از ستون در زمان مشخص،  $K_{YN}$  ثابت یون-نلسون (min/۱)،  $\tau$  زمان لازم برای جذب ۵۰٪ از جذب شونده (min)، t زمان آزمایش ها (min) و در این مدل ثابت یون-نلسون (۱/min) از شیب خط منحنی  $\ln(C_t / (C_0 - C_t))$  بر حسب زمان به دست آمده است.

## ۳-۴ نتایج آزمون TEM

اکسیدروی و سطح فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید با مونت موریلونیت در روی سطح نشسته، واکنش داده و شبکه تشکیل داده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت در شکل (۵) نشان می‌دهد که اندازه تقریبی نانوذرات با ریختار شش‌وجهی در حدود ۵۰ nm بوده است.

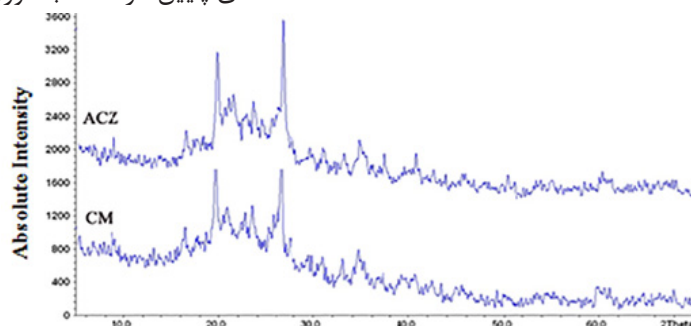
## ۳-۵ آزمون سطح ویژه (BET) مونت موریلونیت خالص و نانوجاذب سنتزی

مقادیر مربوط به سطح ویژه و میانگین قطر حفرات در جدول (۱) آمده است. آزمون سطح ویژه

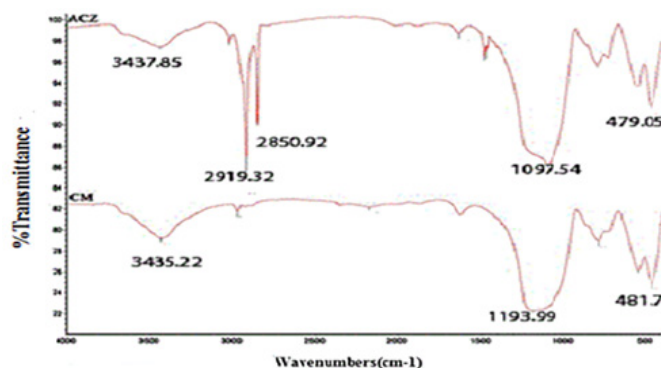
نانوجاذب، میزان قدرت فیزیکی و شیمیایی جذب یون نیترات را تقویت می‌کند.

## ۳-۶ تأثیر غلظت خوراک ورودی بر حذف یون نیترات

منحنی‌های شکست برای غلظت‌های ۸۰ و ۱۲۰ و ۱۵۰ mg/L جریان خوراک ورودی به ستون نانوجاذب ACZ در شکل (۶) نشان داده شده است. با بررسی منحنی‌های شکست مشخص شد که با افزایش غلظت جریان خوراک ورودی (افزایش اختلاف غلظتی یا انتقال جرمی)، زمان شکست و زمان اشباع زودتر رخ می‌دهد و در نتیجه سبب افزایش بازدهی و زمانی استفاده از ستون و همچنین افزایش حجم محلول آمایش شده در غلظت‌های پایین‌تر شد. به طوری که با افزایش غلظت



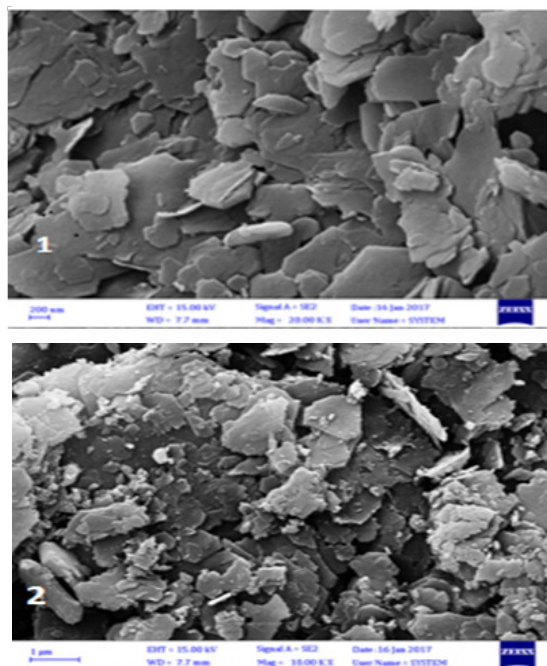
شکل ۲ آزمون پرتو ایکس نانوجاذب CM & ACZ  
Figure 2. FT-IR spectra of CM & ACZ nano- adsorbent



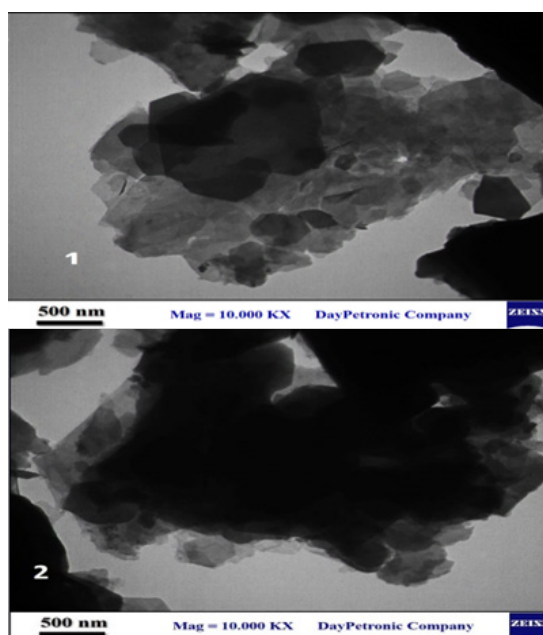
شکل ۳ طیفسنجی فروسرخ نانوجاذب CM & ACZ  
Figure 3. XRD patterns of CM & ACZ nano- adsorbent

خوراک ورودی از ۸۰ به ۱۲۰ و ۱۵۰ mg/L، به ترتیب ۶۷/۳۹٪ و ۸۸/۲۵٪ ظرفیت جذب افزایش یافت. قابل ذکر است افزایش غلظت جریان ورودی به صورت مستقیم با ظرفیت جاذب در نقاط شکست و اشباع متناسب بوده و به دلیل فشردگی حجم آلاینده نیترات ورودی به ستون نانوجاذب، سبب انسداد سطح و حفره‌های جاذب و غیر قابل استفاده شدن جایگاه‌های فعال موجود در داخل حفره‌های جاذب می‌شود [۲۴ و ۲۲]. با به کارگیری حداکثری از توان جاذب و جنبه‌های زیست‌محیطی

مونت موریلونیت خالص و نانوکامپوزیت ACZ به ترتیب ۱۰۲/۲۲ و ۱۶۸/۱۷ m<sup>2</sup>/g است که نشان‌دهنده افزایش چشمگیر سطح مخصوص جاذب بعد از اصلاح توسط اکسیدروی و سطح فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید است. با لایه‌گذاری اکسیدروی و بارگذاری سطح فعال بر روی مونت موریلونیت خالص، فضای بین مولکولی افزایش یافته و فاصله سطوح بیش‌تر می‌شود. افزایش سطح به حجم و در نتیجه افزایش سطح ویژه، نقاط فعال و گروه‌های عاملی در



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی قبل (۱) و بعد از فرایند جذب (۲)  
Figure 4. FE-SEM images of ACZ before(1) & after adsorption process (2)

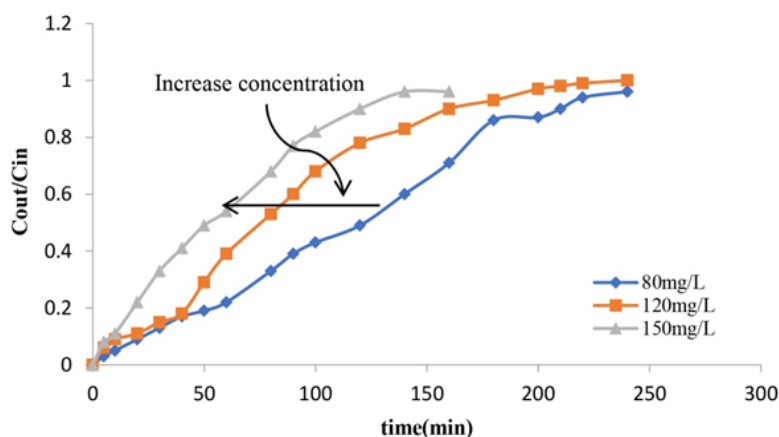


شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ACZ قبل (۱) و بعد از فرایند جذب (۲)  
Figure 5. TEM images of ACZ before(1) & after adsorption process (2)

جدول ۱ پارامترهای BET  
Table 1. BET parameters

Sample	Specific Surface (m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
Pure bentonite (CM)	102.22	31.216	0.1901
Nano composite(ACZ)	168.17	11.69	0.3824





شکل ۶ تأثیر غلظت ورودی (۸۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ mg/L) بر منحنی شکست (دبی جریان ۴ mL/min و ارتفاع بستر ۴/۲ cm)  
Figure 6. Effect of inlet concentration (120, 80 and 150 mg/L) on the breakthrough curve (inlet flow rate 4mL/min, bed height 4.2cm)

نفوذ یا برهم کنش با نانوجاذب در ناحیه جذب ستون و استفاده بهینه از جایگاه‌های اتصال را در اختیار داشته باشند. در نتیجه حجم مؤثر جذب بر روی جاذب افزایش و به تبع آن میزان جذب نیز افزایش می‌یابد [۲۴ و ۲۷].

### ۳-۸ تأثیر دبی خوراک ورودی بر منحنی شکست

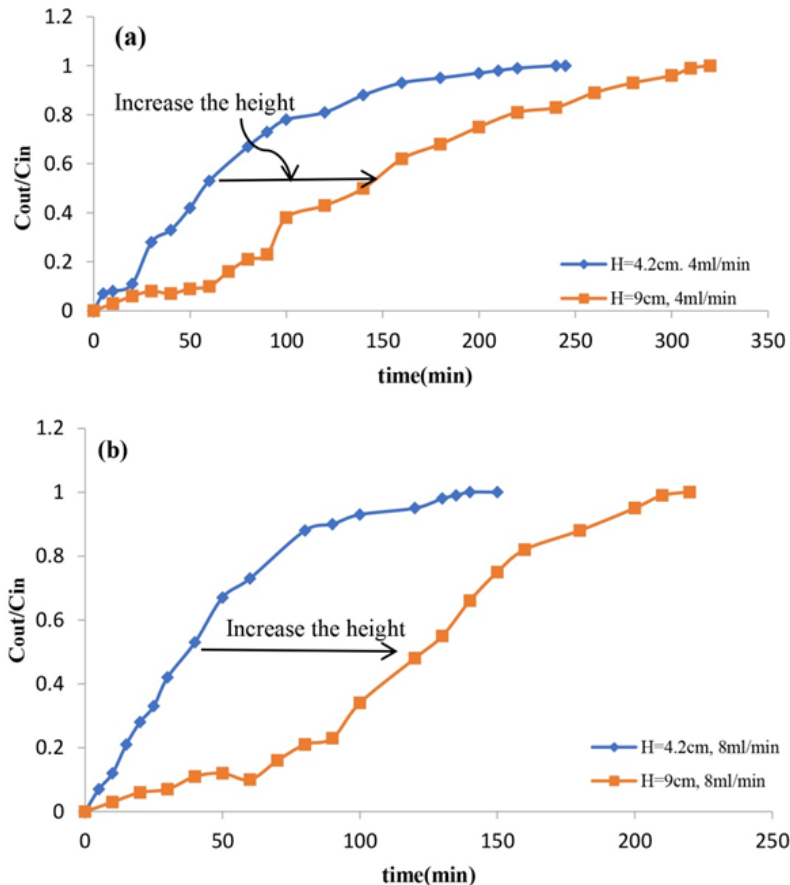
نتایج آزمایش‌های مربوط به اثر دبی جریان ورودی ۴ و ۸ mL/min یون نیترات با غلظت ورودی ۱۲۰ mg/L، ارتفاع بستر ۴/۲ و ۹ cm ستون در شکل (۸) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در هر دو ارتفاع بستر، با افزایش دبی جریان خوراک ورودی منحنی‌های شکست به سمت مبدأ حرکت پیدا کرده‌اند. با افزایش دبی جریان، شیب منحنی‌ها افزایش و زمان شکست و زمان اشباع ستون کاهش یافته است [۱۳ و ۲۸]. در نتیجه افزایش دبی جریان ورودی، ظرفیت جذب ستون نانوجاذب ACZ در شکل (۸) قسمت (a) از ۶۰/۶۰۸ به ۷۷/۱۶۷ mg/g و در شکل (۸) قسمت (b) از ۷۷/۱۶۷ به ۵۵/۰۶۶ mg/g کاهش یافت. نتایج بالا نشان می‌دهد که با افزایش دبی، ظرفیت جذب و زمان ماند یون نیترات در ستون جاذب به دلیل نبود زمان کافی برای نفوذ و تماس کاهش می‌یابد و محلول بدون اینکه به تعادل در حضور جاذب برسد ستون را ترک می‌کند؛ بنابراین در زمان کوتاه‌تری به نقطه شکست می‌رسد. جذب یون‌های نیترات توسط مرحله انتقال جرم داخلی، کنترل و به مدت زمان برهم کنش و فرصت نفوذ به درون جایگاه‌های فعال وابسته است. به‌منظور بررسی بیش‌تر پارامتر زمان تماس، از مطالعات مربوط به هیدرودینامیک ستون استفاده شد؛ به‌طوری‌که با افزایش و کاهش هم‌زمان دبی خوراک ورودی و ارتفاع بستر، مدت زمان تماس بین سیال مایع و ستون جاذب مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه‌ای کارایی ستون

آمایش یون نیترات، بررسی کارایی ستون در دبی mL/min ۴ و ارتفاع بستر ۴/۲ cm انتخاب شد. ظرفیت جذب این جاذب در حالت ناپیوسته و در شرایط بهینه pH~۷ و در جاذب ۱ g برای غلظت‌های اولیه ۸۰ و ۱۲۰ mg/L و ۱۵۰ به ترتیب برابر با ۸۸/۵۱ و ۱۱۹/۹۲ و ۲۳۳/۱۲ mg/g به دست آمده است [۳] که در مقایسه با جاذب‌های دیگر، توانایی بالاتری برای جذب یون نیترات دارد. در حالت پیوسته، به ترتیب مقادیر ۳۹/۸۷ و ۵۴/۳۳ mg/g و ۶۰/۶۰۸ به دست آمد که نشان می‌دهد اختلاف غلظت عامل محرکی برای جذب در نانوجاذب ACZ است.

### ۳-۷ تأثیر ارتفاع بستر ACZ بر حذف یون نیترات

تأثیر تغییر ارتفاع بستر ستون جاذب ۴/۲، ۷ و ۹ cm بر جذب یون نیترات در دو دبی ۴ و ۸ mL/min مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل (۷) آورده شده است. همان‌طور که در منحنی‌های شکست مشخص است، با افزایش ارتفاع بستر (جرم بیش‌تر جاذب بارگذاری شده درون ستون در دبی خوراک ورودی یکسان) شیب منحنی شکست، کاهش و زمان شکست، زمان اشباع و ظرفیت جذب ستون افزایش یافته است.

در پژوهشی به‌منظور بررسی اثر افزایش ارتفاع بستر از ۱۰ سانتی‌متر به ۳۰ سانتی‌متر روی ستون کربن فعال همراه پودر استخوان برای حذف یون نیترات، مشاهده شد ظرفیت جذب ستون از ۹۵/۵۷ به ۹۰/۵۴ mg/g کاهش یافته است [۲۵]. در نتیجه افزایش ارتفاع بستر، ظرفیت جذب ستون نانوجاذب ACZ در شکل (۷) قسمت (a) از ۶۰/۶۰۸ به ۷۷/۱۶۷ mg/g و در شکل (۷) قسمت (b) از ۵۵/۰۶۶ به ۷۳/۷۵۰ mg/g افزایش پیدا کرد. همچنین استفاده از ستون‌هایی با ارتفاع بستر بلندتر، افزایش چشمگیر بازده حذف یون نیترات را کاملاً توجیه‌پذیر می‌کند. شایان ذکر است این تغییر، بستری را فراهم می‌کند تا یون‌های نیترات، مدت زمان کافی برای



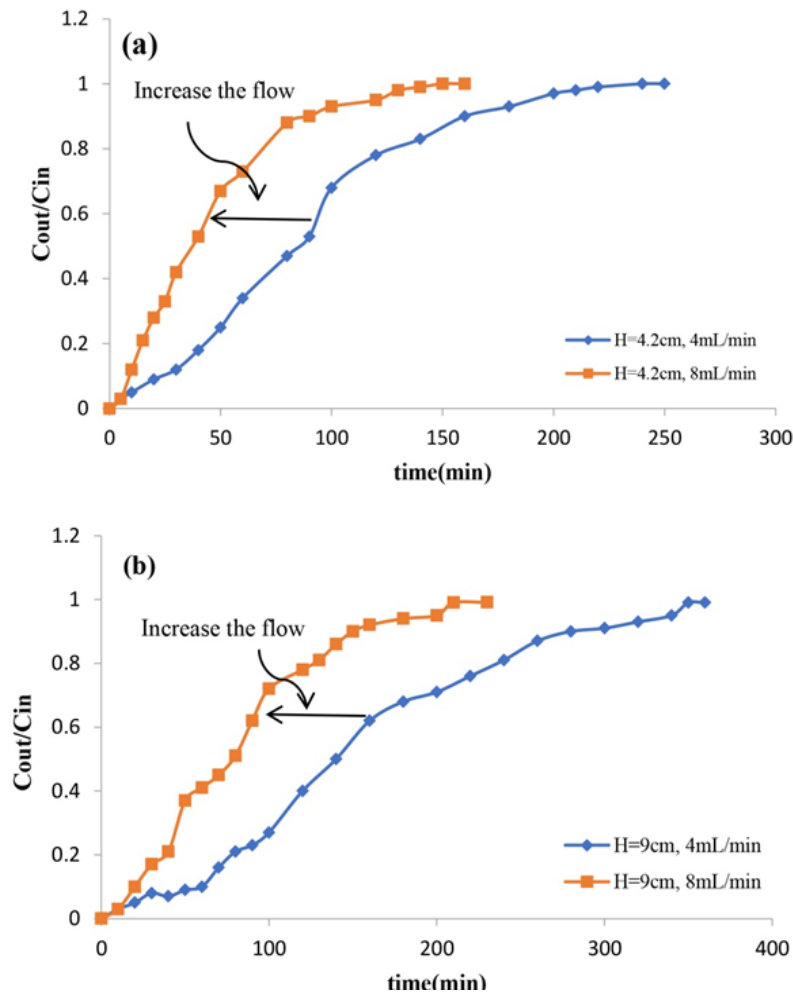
شکل ۷ تأثیر ارتفاع بستر (۴/۲ و ۹ cm) بر منحنی شکست (a) دبی جریان ورودی ۴ mL/min و (b) دبی جریان ورودی ۸ mL/min با غلظت ورودی ۱۲۰ mg/L

Figure 7. Effect of bed height (4.2 and 9cm) on the breakthrough curve (a) inlet flow rate 4mL/min and (b) inlet flow rate 8 mL/min with inlet concentration 120 mg/L

### ۹-۳ تأثیر بازیابی ستون

بازیابی جاذبها از نظر اقتصادی و زیست محیطی اهمیت فراوانی دارد. در پژوهش حاضر اثر نوع شوینده و تعداد مراحل بازیابی ستون جذب برای غلظت ورودی ۱۲۰ mg/L یون نیترات در دبی ۴ mL/min و ارتفاع بستر ۴/۲ cm طی مراحل آبشویی و اسیدشویی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشگاهی در شکل ۱۰ نشان می دهد که پس از ۳ مرحله آبشویی، کارایی ستون به کم تر از ۱۰٪ رسید و عملاً ستون، بازدهی خود را از دست داده است. بنابراین جاذبها از ستون خارج و اسیدشویی شدند. اسیدشویی نقش مهمی در افزایش بازیابی ستون داشته است؛ به طوری که جاذبها پس از این مرحله، تقریباً ۸۰٪ توانایی خود را به دست آورند و حداکثر ظرفیت جذب ستون به ۵۳/۶۰۸ mg/g رسید. در تحقیقی با استفاده از مونومر یونیت اصلاح شده توسط اکسیدروی و سطح فعال کاتیونی HDTMAB برای حذف ناپیوسته یون نیترات و بازیابی جاذبها در شرایط اسیدی و خنثی اقدام شد. نتایج نشان دادند که

پلی اکریلونیتریل به منظور حذف یون نیترات در دبی ۲ میلی لیتر بر دقیقه انجام شد. نتایج نشان دادند که با کاهش ارتفاع ستون از ۱۵ به ۵ cm، زمان شکست از ۳ به ۱ ساعت رسید [۱]. شکل (۹) قسمت (a) افزایش دبی جریان ورودی و کاهش ارتفاع بستر (در شرایط هم زمان) را بر منحنی شکست نشان می دهد که به تبع آن کاهش مضاعف زمان برهم کنش یون های نیترات درون ستون رخ می دهد. در چنین شرایطی نانو جاذب به دلیل مدت زمان تماس کوتاه تر، کم تر اشباع می شود [۲۹]. در نتیجه کارایی ستون از ۳۶۰ به ۱۳۵ min کاهش یافت. شکل (۹) قسمت (b) افزایش دبی جریان ورودی و ارتفاع بستر (در شرایط هم زمان) را بر منحنی شکست نشان می دهد. در این شرایط افزایش دبی و ارتفاع بستر طوری تنظیم شده است که زمان ماند درون ستون برای هر دو آزمایش یکسان باشد. عملکرد ستون به دلیل در دسترس بودن جایگاه های اتصال بیشتر جاذب، کاهش مقاومت انتقال جرم خارجی، افزایش دبی جریان ورودی و همچنین بهبود در مشخصات پراکندگی محوری (Axial Dispersion) جریان در اثر افزایش ارتفاع بستر، افزایش چشمگیری یافت [۲۷].



شکل ۸. تأثیر دبی جریان ورودی (۴ و ۸ mL/min) بر منحنی شکست (a) ارتفاع بستر ۴/۲ cm و (b) ارتفاع بستر ۹ cm با غلظت ورودی ۱۲۰ mg/L  
Fig.8. Effect of inlet flow rate (4 and 8mL/min) on the breakthrough curve (a) bed height 4.2 cm; and (b) bed height 9 cm with inlet concentration 120 mg/L

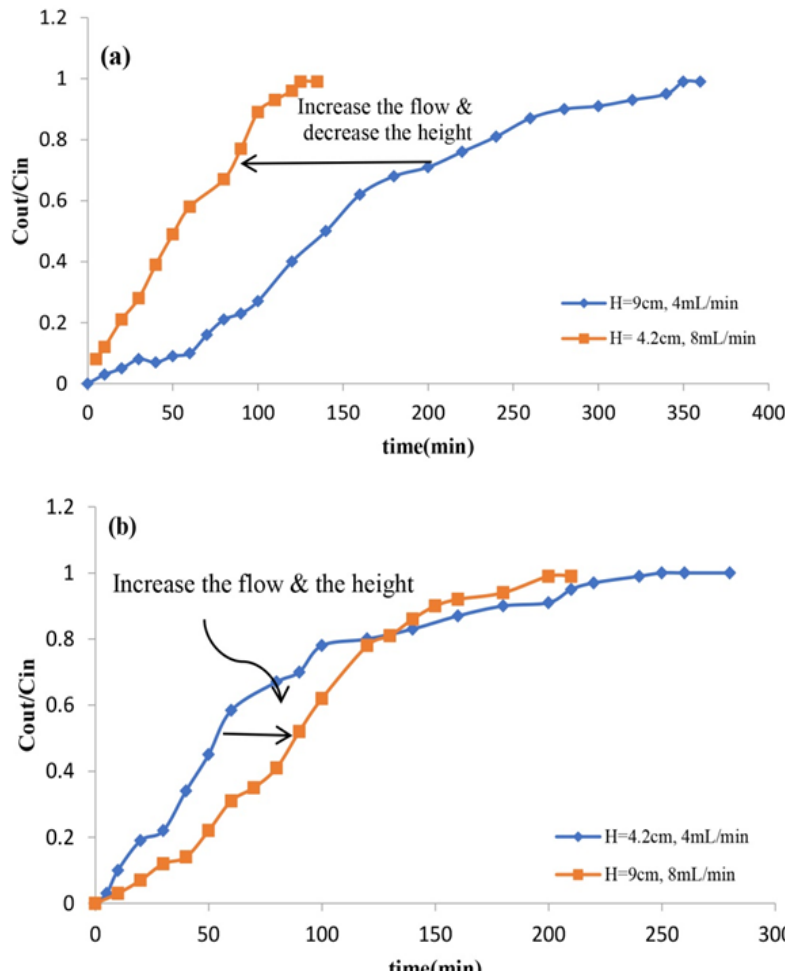
یون- نلسون به منظور طراحی ستون‌های جذب ارائه شده است. مدل سینتیکی توماس از معادله بقای جرم و با فرض درجه دوم بودن واکنش و تعادل جذب از مدل لنگمر بدون پراکنش محوری، پیروی می‌کند [۱۸]. در این مدل از مقاومت انتقال جرم درون ذره‌ای و انتقال جرم بیرونی چشم‌پوشی می‌شود و سرعت جذب به واکنش سطحی بین ظرفیت‌های جذب و توانایی جذب بستگی دارد [۱]. پارامترهای به‌دست آمده از مدل توماس در شکل (۱۱) و جدول (۲) نشان داده شده است. با توجه به جدول (۲) مقادیر ضریب همبستگی در محدوده ۰/۹۵۲۲ تا ۰/۹۹۳۶ می‌باشد. ثابت توماس به دبی ورودی بستگی دارد. مقادیر ثابت سرعت توماس با افزایش دبی به دلیل کاهش مقاومت انتقال جرمی، افزایش و بیش‌ترین ظرفیت جذب  $Q_e$  کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش ارتفاع بستر، ثابت سرعت توماس  $K_{Th}$  کاهش و بیش‌ترین ظرفیت جذب  $Q_e$  افزایش می‌یابد. زمان شکست و زمان اشباع با افزایش ارتفاع بستر نیز افزایش یافته است. بنابراین زمان بیش‌تری برای اشباع ستون نیاز است. دبی جریان بالاتر، عامل بازدارنده‌ای برای

پس از سه مرحله آب‌شویی، ظرفیت جذب جاذب‌ها به ۱۱/۳۶ mg/g و ۱۱/۲۹، ۱۳/۱۵، ۸/۳۳ برای افزایش بازده ستون، اسیدشویی جاذب‌ها صورت پذیرفت [۳]. احیای اسیدی جاذب خاک اره چوب اصلاح‌شده با اسیدسولفوریک و اسیدنیتریک برای حذف سرب، همچنین الکترودهای کربن فعال شده با سطح‌فعال کاتیونی CTAB برای جذب یون نیترات راندمان بالای این روش را نشان داد [۳۱-۳۰].

رس‌ها به خودی‌خود راهبرد زیست‌سازگار و دوستدار محیط‌زیست دارند ولی اصلاحات صورت‌گرفته بر روی آن‌ها سبب تجمع روی و سطح‌فعال‌های کاتیونی در پساب و پسماند جاذب شده است [۳۲].

### ۱۰-۳ بررسی فرایند جذب

نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌ها به‌عنوان اطلاعات زمینه‌ای در طراحی ستون‌های جذب، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش، مدل‌های سینتیکی توماس و

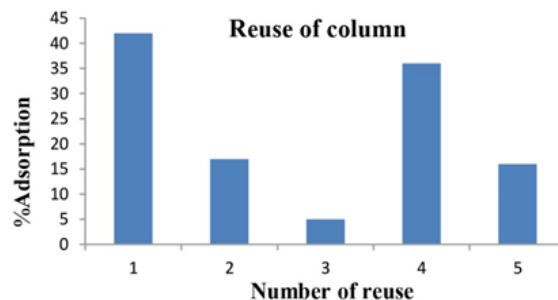


شکل ۹ تأثیر تغییر هم زمان دبی جریان خوراک ورودی و ارتفاع بستر بر منحنی شکست (a) افزایش دبی جریان ورودی (از ۴/۲ به ۸ mL/min) و کاهش ارتفاع بستر (از ۹ به ۴/۲ cm) (b) افزایش دبی جریان ورودی (از ۴ به ۸ mL/min) و افزایش ارتفاع بستر ثابت (از ۴/۲ به ۹ cm با غلظت ورودی ۱۲۰ mg/L

Fig.9. Effect of simultaneous changes of inlet flow rate and bed height on the breakthrough curve (a) increase in inlet flow rate (from 4 to 8mL/min) and decrease in bed height ( from 9 to 4.2 cm) and (b) increase in inlet flow rate ( from 4 to 8mL/min) and increase in bed height ( from 4.2 to 9 cm) with inlet concentration 120 mg/L

بررسی و بیشترین ظرفیت جذب مدل توماس mg/g در ۰/۲۴ مطابق با نتایج آزمایشگاهی گزارش شد [۳۳]. مطالعه‌ای دیگر، حذف یون نیترات توسط نانواکسیم PAN انجام شد. نتایج آزمایشگاهی به دست آمده با مدل سینتیکی توماس تطابق خوبی داشته و همچنین با افزایش دبی جریان، ثابت توماس  $K_{Th}$  افزایش و

جذب یون نیترات روی ستون نانوجاذب ACZ محسوب می‌شود. در تحقیقی حذف یون نیترات توسط ستون حاوی پلی‌اکریلونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشگاهی مطابقت بالایی با مدل توماس نشان داده و عملکرد ستون در دبی‌های پایین مؤثرتر گزارش شده است [۱]. حذف یون نیترات توسط جاذب نانوالومینا

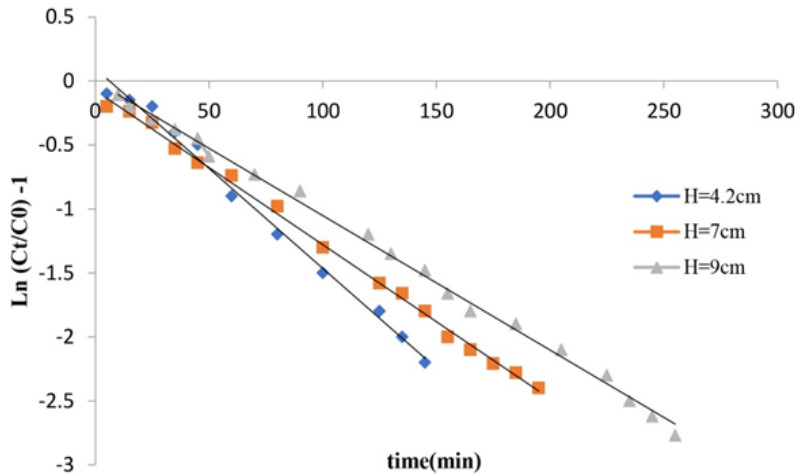


شکل ۱۰ اثر نوع شوینده و تعداد بازیابی، مراحل (۱-۳) شستشو با آب مقطر و (۴-۵) شستشو پس از اسید شوئی، نانوجاذب ACZ با ارتفاع بستر ۴/۲ سانتی‌متر و دبی ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه

Figure 10. Effect of detergents and recovery, Number (3-1) is reuse with distilled water and number (5-4) is after acidic washing on ACZ nano adsorbent in 4.2cm bed height & 4mL/min flow rate

ارتفاع بستر از ۴/۲ به ۹ cm، به دلیل افزایش میزان و تماس جاذب با آلاینده نیترات  $\tau$  از ۶۸ به ۱۷۱ دقیقه روند افزایشی و ثابت یون - نلسون  $K_{YN}$  روند کاهشی را نشان می‌دهد. همچنین در تحقیقی ستون حاوی کربن فعال همراه پودر استخوان به منظور حذف یون نیترات مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها نشان داد که با

بیشترین ظرفیت جذب  $Q_e$  کاهش یافت [۳۴]. مطابق بررسی‌های انجام شده بر روی ستون حاوی کربن فعال چوب برای حذف رنگ اسید آبی ۹۲ و قرمز ۲۹، مشخص شد با افزایش دبی جریان برای هر دو ستون رنگ اسید آبی ۹۲ و قرمز ۲۹، ثابت توماس  $K_{Th}$  افزایش و بیش‌ترین ظرفیت جذب  $Q_e$  کاهش می‌یابد [۳۵]. نتایج محققان



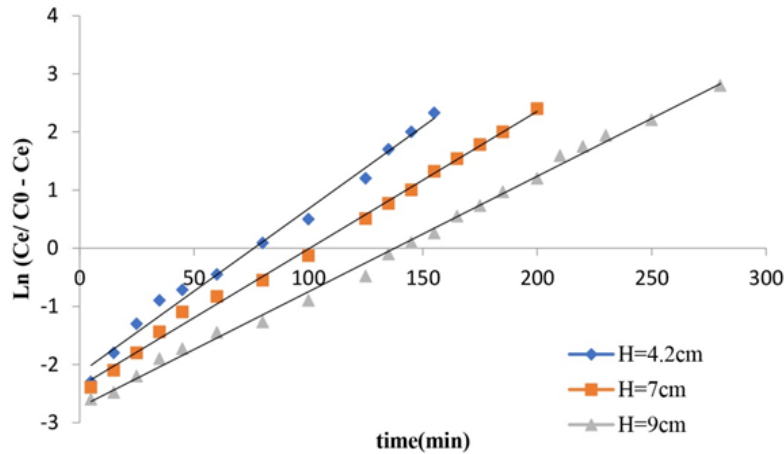
شکل ۱۱ داده‌های توماس برای جذب یون نیترات بر روی ACZ  
Figure 11. Thomas plots for adsorption of nitrate ion on ACZ

جدول ۲ پارامترهای توماس برای جذب یون نیترات بر روی ستون ACZ  
Table 2. Thomas parameters for column adsorption of nitrate ion onto ACZ column

Revenue ( $R^2$ )	Flow (mL/min)	Thomas constant (L/mg min)	Maximum absorption capacity of Thomas (mg/g)	Maximum absorption capacity (mg/g)	Bed height (cm)	Input concentration (mg/L)
98.94	4	0.0285	63.152	60.608	4.2	120
98.80	4	0.0283	66.383	66.848	7	120
98.64	4	0.0282	76.634	77.167	9	120
95.88	4	0.0296	60.109	58.166	4.2	80
98.38	4	0.0279	78.288	77.966	4.2	150
97.66	8	0.0298	57.019	55.066	4.2	120
98.48	8	0.0285	66.211	65.112	7	120
95.22	8	0.0282	75.425	73.750	9	120

افزایش ارتفاع بستر از ۱۰ به ۳۰ cm، مقادیر  $\tau$  افزایش و ثابت یون - نلسون  $K_{YN}$  کاهش یافته است که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت دارد [۲۵]. اثر حذف رنگ اسید نارنجی ۷ توسط ستون حاوی پوسته تخم‌مرغ مطالعه شد. نتایج آزمایشگاهی و مدل یون - نلسون نشان دادند که با افزایش دبی ورودی، مقادیر  $\tau$  افزایش و  $K_{YN}$  کاهش می‌یابد [۲۸].

اشاره شده در بالا با نتایج تحقیق حاضر مطابقت دارد. ثابت یون - نلسون  $K_{YN}$  و زمان موردنیاز برای حذف ۵۰٪ آلاینده  $\tau$  با استفاده از فرم خطی معادله یون - نلسون در شکل (۱۲) و جدول (۳) نشان داده شده است. در این مدل مقادیر ضریب همبستگی  $R^2$  همانند مدل توماس تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. با توجه به این مدل در حالی که دبی جریان ورودی از ۴ به ۸ mL/min افزایش می‌یابد،  $\tau$  کاهش و ثابت یون - نلسون  $K_{YN}$  افزایش یافته است. همچنین با افزایش



شکل ۱۲. نمودار داده‌های یون-نلسون برای جذب یون نیترات بر روی ACZ  
Figure 12. Yoon-Nelson plot for adsorption of nitrate ion on ACZ

جدول ۳ پارامترهای یون-نلسون برای جذب یون نیترات بر روی ستون ACZ  
Table 3. Yoon-Nelson parameters for adsorption of nitrate ion onto ACZ column

Revenue (R <sup>2</sup> )	Flow (mL/min)	Yoon-Nelson constant (1/min)	$\tau$ (min)	Bed height (cm)	Input concentration (mg/L)
98.94	4	0.0285	60.608	4.2	120
98.80	4	0.0283	66.848	7	120
98.64	4	0.0282	77.167	9	120
95.88	4	0.0296	58.166	4.2	80
98.38	4	0.0279	77.966	4.2	150
97.66	8	0.0298	55.066	4.2	120
98.48	8	0.0285	65.112	7	120
95.22	8	0.0282	73.750	9	120

#### ۴ نتیجه‌گیری

مهم حاصل از مطالعه حاضر به شرح زیر است: افزایش غلظت خوراک ورودی از ۸۰ به ۱۲۰ و ۱۵۰ mg/L، موجب افزایش ۸۸/۲۵٪ ظرفیت جذب شد. اختلاف غلظت عامل محرک برای جذب بوده و سایر مؤلفه‌های عملیاتی مانند نقاط شکست، اشباع و کارایی ستون به دلیل فشردگی حجم آلاینده نیترات ورودی و به تبع آن انسداد سطح و حفره‌های جاذب و غیر قابل استفاده شدن جایگاه‌های فعال موجود در داخل حفره‌های جاذب، دچار افت شدند. بهبود ظرفیت جذب از ۶۰/۶۰۸ به ۷۷/۱۶۷ mg/g در اثر افزایش ارتفاع بستر، به کارگیری ستون‌هایی با ارتفاع بستر بلندتر را به سبب افزایش جرم بیش‌تر جاذب بارگذاری شده و تعداد جایگاه‌های اتصال درون ستون، زمان شکست و زمان اشباع توجه‌پذیر کرد. با افزایش دبی جریان خوراک ورودی، زمان تماس آلاینده با بستر جاذب و فرصت نفوذ کم‌تر شده و محلول

در این مطالعه امکان‌سنجی استفاده از ستون نانوجاذب ACZ برای حذف یون نیترات از محلول‌های آبی در حالت پیوسته بررسی شد. در شرایط کلی رس‌های سه‌لایه‌ای مونت‌موریلونیت، تمایل شدیدی به جذب آب دارند؛ اما به دلیل فشردگی لایه‌های رس و عدم دسترسی دقیق به کلیه مکان‌های جذب توسط آلاینده نیترات در داخل بستر ستون، ظرفیت جذب در روش پیوسته نسبت به روش ناپیوسته جاذب موردنظر تقریباً ۳۵٪ کاهش یافت. نتایج حاصل از تحقیق نشان داد که ضمن ساده بودن فرایند عملیاتی و قابلیت احیای مجدد نانوکامپوزیت نسبت به سایر روش‌ها و نانوجاذب‌ها، می‌تواند به شکلی مؤثر برای حذف آنیون‌ها درون ستون‌های بستر ثابت مورد استفاده قرار گیرد. نتایج

از هر دو مدل سینتیکی توماس و یون-نلسون تبعیت می‌کند. آزمون‌های XRD، FTIR، FESEM، TEM و BET و نتایج دستگاه طیف‌سنج نوری ثابت کرد که نانوجاذب تهیه شده به دلیل حضور گروه‌های عاملی متنوع‌تر، چگالی محل‌های اتصال بیش‌تر نسبت به مونت‌موریلونیت خالص، گزینه‌ای بهتر برای فرایند جذب سطحی یون نیترات است. افزایش سطح ویژه و گروه‌های عاملی در نانوجاذب آماده شده در مقایسه با مونت‌موریلونیت خالص، افزایش ظرفیت جذب فیزیکی و شیمیایی یون‌های نیترات را توجیه کرد. رس‌ها به خودی‌خود استراتژی زیست‌سازگار و دوستدار محیط‌زیست دارند ولی اصلاحات صورت‌گرفته بر روی آن‌ها سبب تجمع روی و سطح‌فعال‌های کاتیونی در پساب و پسماند جاذب شده است. بنابراین به‌منظور استفاده از این سامانه برای جداسازی یون نیترات از محلول‌های آبی و آب‌های زیرزمینی، رعایت استانداردهای زیست‌محیطی پسماند جاذب ضروری است. بنابراین می‌توان از ستون‌های حاوی نانوجاذب ACZ به‌عنوان سامانه پیوسته کم‌هزینه و درعین حال قابل دسترس برای حذف آلاینده مهم نیترات از محلول‌های آبی استفاده کرد.

خروجی از ستون در زمان کوتاه‌تری به نقطه شکست رسیده و ستون زودتر اشباع می‌شود. به‌طوری‌که می‌توان گفت مکان‌های برهم‌کنش به‌علت کوتاه شدن زمان تماس ناشی از افزایش دبی، کم‌تر در دسترس قرار می‌گیرند و می‌توان بیان کرد ستون در دبی پایین‌تر عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد در نتیجه با کاهش دبی جریان ورودی ظرفیت جذب ستون نانوجاذب ACZ از ۵۵/۰۶۶ mg/g به ۶۰/۶۰۸ mg/g رسیده و در چنین شرایطی می‌توان عنوان کرد اثر ناشی از کاهش دبی جریان، به مراتب بیش‌تر از افزایش مقاومت انتقال جرمی فیلم مایع اطراف نانوجاذب بوده بنابراین نفوذ درون‌ذره‌ای، فرایند را تحت کنترل قرار داده است. از آنجایی‌که دیدگاه بازیابی جاذب‌ها از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی اهمیت فراوانی دارد، در پژوهش حاضر اثر نوع شوینده و تعداد مراحل بازیابی مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که نانوجاذب تهیه شده ACZ قابلیت بازیابی مناسبی برای استفاده مجدد را داشت. مرحله اسیدشویی نسبت به آبشویی عملکرد بازیابی بهتری را نشان داده به‌طوری‌که با اسیدشویی ۸۰٪ توانایی جاذب برگشت‌پذیر شد. مقادیر مدل‌های توماس و یون-نلسون، همبستگی رضایت‌بخشی با  $R^2 > 0.95$  داشته و نتایج آزمایشگاهی

## مراجع

- [1] Jahangiri-rad M., Jamshidi A., Rafiee M. and Nabizadeh R., Efficiency Assessment of Fixed Bed Adsorption Column For The Removal of Nitrate Using PAN-oxime-nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Iranian Journal of Health & Environment, 1 (8), 89-95, 2014.
- [2] Kostraba J. N., Gay E. C., Rewers M. and Hamman R. F., Nitrate Levels in Community Drinking Water And Risk of IDDM: An Ecological Analysis, Diabetes Care, 15(11), 1505-1508, 1992.
- [3] Darvish M., Moradi Dehaghi Sh., Taghavi L. and Karbassi, A. R., Removal of Nitrate Using Synthetic Nano Composite ZnO/organoclay: Kinetic And Isotherm Studies, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 1(39), 105-118, 2018.
- [4] Ologundudu T. O., Odiyo J. O. and Ekosse G. E., Fluoride Sorption Efficiency of Vermiculite Functionalised With Cationic Surfactant: Isotherm And Kinetics, Applied Sciences, 6(10), 277-291, 2016.
- [5] Dehestaniathar S. and Rezaee A., Adsorption of Nitrate from Aqueous Solution Using Activated Carbon Supported FeO, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, and FeSO<sub>4</sub>, Journal of Advances In Environmental Health Research (JAEHR), 2(3), 181-188, 2014.
- [6] Rezvani P. and Taghizadeh M. M., On Using Clay and Nanoclay Ceramic Granules in Reducing Lead, Arsenic, Nitrate, and Turbidity from Water, Applied Water Science, 5(8), 131- 137, 2018.
- [7] Sharma S., Vibhuti V. and Pundhir A., Removal of Fluoride from Water Using Bioadsorbents, Current Research In Microbiology and Biotechnology, 2(6), 509-512, 2014.
- [8] Sharma S. K. and Sobti R. C., Nitrate Removal from Ground Water: A Review, Journal of Chemistry, 9(4), 1667-1675, 2012.
- [9] Nagendrappa G., Organic Synthesis Using Clay And Clay-Supported Catalysts, Applied Clay Science, 53(2), 106-138, 2011.
- [10] Józwiak T., Filipkowska U., Szymczyk P. and Mielcarek A., Application of Cross-Linked Chitosan for Nitrate Nitrogen (v) Removal from Aqueous Solutions, Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives, 19(1), 41-52, 2014.
- [11] Schoeman J. J., Nitrate-Nitrogen Removal With Small-Scale Reverse Osmosis, Electrodialysis And Ion-Exchange Units In Rural Areas, South African Water Research Commission, 35(5), 721-728, 2009.
- [12] Nasseh N., Barikbin B., Taghavi L. and Harifi A., Analysis of Application of The Almond Green Hull Derived Carbon In Hexavalent Chromium Removal From Synthetic Wastewater, Journal of Environmental Science and Technology, 2 (18), 178-192, 2016.
- [13] Ehrampoush M. H., Ghaneian M. T. and Khosravi R., Investigation of Nitrate Removal From Aqueous Solution By EDTA Modified Red Clay In Presence Of Anionic Interferences, Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences, 57 (18), 20-32, 2017.
- [14] Eslami A., Yazdanbakhsh A. R., Asadi A. and Ghadimi M., Nitrate Removal From Drinking Water Using Modified Natural Clays, Water And Wastewater Consulting Engineers, 3, 127-134, 2012.
- [15] Nemati Shamsabad F., Torabi Golsefidi H. and Naji A. M., Effect of Particle Size And Surfactant Concentration On Nitrate Adsorption Efficiency and Desorption By Modified Zeolite With HDTMA In Aqueous Solution, Journal of Water and Soil Conservation, 24 (1), 157-172, 2017.
- [16] Olgun A., Atar A. and Wang Sh., Batch And Column Studies of Phosphate And Nitrate Adsorption On Waste Solids Containing Boron Impurity, Chemical Engineering Journal, 222, 108-119, 2013.
- [17] Samatya S., Kabay N., Yuksel U., Arda M. and Yuksel M., Removal of Nitrate from Aqueous Solution By Nitrate Selective Ion Exchange Resins, Reactive & Functional Polymers, 11(66), 1206-1214, 2006.
- [18] Moussavi A. and Asadi H., Nitrate Removal from Ground Water By Purolite A-400 Resin In A Fixed Bed Column, Water and Soil Science, 4 (21), 17-34, 2011.
- [19] Enkari M. and Ebrahimh Aghmasjed E., Removal of Nitrate Ion From Aqueous Solution Using OctaDecylAmine Modified Montmorillonite Nanoclay, Journal of Environment and Water Engineering, 4 (4), 286-298, 2019.
- [20] Chunhui Fana C. and Yingchao Zh., Adsorption Isotherms, Kinetics And Thermodynamics of Nitrate And Phosphate In Binary Systems On A Novel Adsorbent Derived From Corn Stalks, Journal of Geochemical Exploration, 188, 95-



100, 2018.

[21] Xi Y., Mallavarapu M. and Naidu R., Preparation, Characterization of Surfactants Modified Clay Minerals and Nitrate Adsorption, *Applied Clay Science*, 48, 92-96, 2010.

[22] Battas A., ElGaidoumi A., Ksakas A. and Kherbeche A., Adsorption Study for The Removal of Nitrate from Water Using Local Clay, *Scientific World Journal*, 1, 1-10, 2019.

[23] APHA-AWWA-WEF, Standard Method for The Examination of Water And Wastewater 20th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C, USA, 1998.

[24] Himanshu P., Fixed-Bed Column Adsorption Study: A Comprehensive Review, *Applied Water Science*, 9, 45-62, 2019.

[25] Nwankwo I. H., Nwaiwu N. E. and Nwabanne J. T., Kinetics of Nitrate Removal From Bed Column, *Journal Of Geography, Environment and Earth Science International*, 18(4), 1-8, 2018.

[26] Shamsedin M., Nasiri Zarandi M., Fazli M. and Hagh Bin K., Removal of Strontium (II) from Aqueous Solution by Surface Adsorption by Exogel Obtained From TEOS: Investigation of Batch System with Fixed Bed, *Journal of Applied Chemistry*, 33 (9), 35-50, 2015.

[27] Sohbatzadeh H., Keshtkar A. and Safdari J., Fixed-Bed Column Studies of U(VI) Biosorption Using *Pseudomonas Putida* - Chitosan Hybrid Biosorbent, *Applied Research in Chemical - Polymer Engineering*, 1, 69-81, 2020.

[28] Chafi, M., Akazdam, S., Asrir, C., Sebbahi, L., Gourich, B., Barka, N., Essahli, M. 2015. Continuous fixed bed reactor application for decolorization of textile effluent by adsorption on NaOH treated eggshell. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*; 9(10): 1242-1248.

[29] Barron- Zambrano J., Szygula A., Ruiz M., Sastre A.M. and Guibal E., Biosorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solutions by Chitosan: Column Studies, *Journal of Environmental Management*, 91, 2675-2669, 2010.

[30] Biswas S. and Mishra U., Continuous Fixed-Bed Column Study and Adsorption Modeling: Removal of Lead Ion from Aqueous Solution by Charcoal Originated from Chemical Carbonization of Rubber Wood Sawdust, *Journal of Chemistry*, 1, 1-9, 2015.

[31] Palko J. W., Oyarzun D. I., Ha B., Stadermann M. and Santiago J. G., Nitrate Removal

from Water Using Electrostatic Regeneration of Functionalized Adsorbent, *Chemical Engineering journal*, 1, 1-29, 2017.

[32] Goharrizi R.S., Taghavi L., Sarrafi A., Karbassi A. R., and Moradi Dehaghi Sh., Kinetic and Isotherm Study of 2, 4, 6-Trichlorophenol's Fast Adsorption from Aqueous Solutions by Synthesized Magnetite-Bentonite Nanocomposite, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 41, 347-356, 2019.

[33] Golstanifar H., Nasser S., Mahvi A. H., Dehghani M. H. and Asadi A., Nitrate Removal from Groundwater Resources Using Nano-Gamma-Alumina and Determining the Adsorption Isotherms, *Iranian Journal of Health & Environment*, 4 (5), 457-468, 2013.

[34] Jahangiri-rad M., Jamshidi A., Rafiee A. and Nabizadeh R., Adsorption Performance of Packed Bed Column for Nitrate Removal Using PAN-Oxime-Nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 1 (12), 90-95, 2014.

[35] Sivakumar P. and Palanisamy P. N., Packed Bed Column Studies for the Removal of Acid Blue 92 and Basic Red 29 Using Nonconventional Adsorbent, *Indian Journal of Chemical Technology*, 16(4), 301-307, 2009.