

حذف نیترات از زه آب کشاورزی با استفاده از ژئولیت اصلاح شده

علی مهدوی مزده^{۱*}، عبدالمجید لیاقت^۲ و یحیی شیخ محمدی^۳

چکیده

در چند دهه اخیر، مصرف کودهای نیتروژن دار باعث افزایش آلودگی محیط زیست شده است. در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، مانند ژئولیت‌ها برای حذف این آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق کارایی ژئولیت سمنان به دو صورت طبیعی و اصلاح شده توسط هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید، در حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ژئولیت اصلاح شده کارایی خوبی در جذب نیترات از محلولهای آزمایشگاهی و زه آب کشاورزی دارد و با افزایش غلظت نیترات از ۱۰ به ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ($N-NO_3$)، میزان جذب از ۰/۲ به ۱/۴ میلی گرم بر گرم افزایش یافت. آزمایش‌های سینتیکی اولیه نشان داد که زمان لازم برای رسیدن به تعادل ۱۵۰ دقیقه می‌باشد. به علاوه میزان جذب در حالت متحرک بیش از حالت ساکن بوده و با افزایش غلظت از ۱۰ به ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، اختلاف جذبی دو حالت از ۰/۰۵ به ۰/۳۷ میلی گرم بر گرم رسید. بررسی ایزوترم جذب در دو حالت ثابت و متحرک نشان داد که ایزوترم لانگمیر تطابق خوبی برای بیان جذب نیترات توسط ژئولیت دارد. ژئولیت اصلاح شده با حذف ۵۶ درصد نیترات از زه آب کشاورزی عملکرد خوبی در حذف نیترات از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم، جذب، حذف نیترات، زه آب کشاورزی، ژئولیت اصلاح شده، سورفاکتانت.

ارجاع: مهدوی ع. لیاقت ع. و شیخ محمدی ی. ۱۳۹۰. حذف نیترات از زه آب کشاورزی با استفاده از ژئولیت اصلاح شده. مجله پژوهش آب ایران. ۱۱۷-۱۲۴ (۸).

۱- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره).
۲- استادیار گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران.
۳- دانشجوی کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران.

* نویسنده مسئول: al.mahdavi@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۴/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۲/۲۱

مقدمه

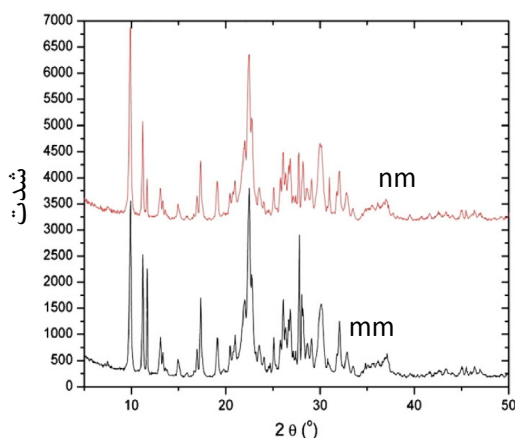
آلودگی منابع آب زیرزمینی و سطحی به نیترات، یکی از مهم ترین مشکلات زیست محیطی و کشاورزی در حال حاضر است. در چند دهه اخیر، مصرف و مدیریت نادرست کودهای نیتروژن دار، باعث افزایش آلودگی محیط زیست شده است. کودهای نیتروژن دار پس از رهاسازی به صورت یون های نیترات (NO_3^-)، نیتريت (NO_2^-) و آمونیوم (NH_4^+) در محیط ظاهر می شود (مهردادی، ۱۳۸۰). آنیون نیترات به دلیل تحرک زیاد و عدم جذب روی سطوح کلوئیدهای خاک به سرعت قابل شستشو بوده و وارد آب های سطحی و زیرزمینی می شود.

نیترات به خودی خود نسبتاً غیرسمی است، اما احیاء آن به صورت نیتريت توسط باکتری های معده، سلامتی انسان را به خطر می اندازد. در بدن کودکان نیترات احیاء شده به نیتريت، با هموگلوبین خون ترکیب و تولید متهموگلوبین^۱ می نماید که انتقال اکسیژن به بافت های بدن را مختل می کند (کاپور و ویراراگون، ۱۹۹۷). بنابراین ارائه راه کارهایی برای کاهش نیترات از آب های آلوده، که یکی از عوامل مهم آلاینده محیط زیست است، لازم و ضروری است. روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متداولی در حذف نیترات و یا کاهش آن در آب های سطحی و زیرزمینی وجود دارد. اما به دلیل هزینه زیاد و کارایی محدود، در سال های اخیر استفاده از روش های تصفیه طبیعی و کاربرد جاذب های ارزان قیمت مانند زئولیت ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است (سلیمانی و همکاران، ۱۳۸۷؛ لی و همکاران، ۲۰۰۳؛ فقیهیان و همکاران، ۲۰۰۱؛ نیک آیین و ناصری، ۱۳۸۵؛ مرتضوی و همکاران، ۱۳۸۹).

زئولیت ها، آلومینوسیلیکات های آبدار بلوری هستند که می توان آنها را به عنوان پلیمرهای معدنی در نظر گرفت. زئولیت از یک شبکه وسیع سه بعدی دارای واحدهای TO_4 چهار وجهی (Al یا Si یا T) تشکیل شده است. یون های آلومینیوم موجود در اسکلت زئولیت، یک شبکه بار منفی ایجاد می کنند (وارک و همکاران، ۱۹۹۴) که مانع از تبادل نیترات و دیگر یون های منفی می شوند (باومن و همکاران، ۲۰۰۳). اما لی و همکاران (۲۰۰۳b) نشان دادند

که برای جذب آنیون ها، بار سطح زئولیت ها باید به بار مثبت تغییر یابد. بدین منظور از سورفاکتانت های آلی مانند هگزا دسیل تری متیل آمونیم (HDTMA-B)، یا تترامتیل آمونیم و یا سیتیل پریدیم استفاده کردند.

سورفاکتانت های کاتیونی تمایل بالایی برای مبادله آنیونی دارند و می توانند برای اصلاح سطح خارجی زئولیت طبیعی بکار روند. سورفاکتانت ها معمولاً دارای زنجیره بلند آلکیل با یک گروه کواترنری آمونیوم در انتهای زنجیره خود، مانند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید می باشند. استفاده از زئولیت های اصلاح شده با سورفاکتانت های کاتیونی برای حذف آلاینده ها از آب به وسیله برخی محققین مطالعه شده است (لی و باومن، ۲۰۰۱؛ لی و همکاران، ۲۰۰۳a؛ باومن و همکاران، ۲۰۰۰ و باومن، ۲۰۰۳). مطالعات اخیر نشان داده است که زئولیت های اصلاح شده با سورفاکتانت های کاتیونی مانند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید، تمایل زیادی برای جذب مواد آلی غیر قطبی ایجاد می کند (لی و باومن، ۲۰۰۱ و کاری و همکاران، ۲۰۰۳). انتخاب هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید برای اصلاح زئولیت طبیعی به دلیل حلالیت در آب و ظرفیت بالا در جذب آنیون ها می باشد (اولیوریا و روبیو، ۲۰۰۷). زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت (SMZ)^۲ پایداری بیولوژیکی و شیمیایی خوبی در pH بالا و پایین و تحت شرایط هوایی و بی هوایی دارد (گورکیان و همکاران، ۲۰۰۲). نتایج آزمایش های ستونی با زئولیت اصلاح شده نشان داد که مقدار جذب یون نیترات در حالت اصلاح شده با سورفاکتانت حدود ۴۰ درصد بیشتر از زئولیت طبیعی است (لی و همکاران، ۲۰۰۳b). فقیهیان و همکاران (۲۰۰۱) با مطالعه جذب یون های نیتريت و نیترات به وسیله زئولیت کرمان به این نتیجه رسیدند که استفاده از تترامتیل آمونیم و تتراتیل آمونیم باعث افزایش جذب این یون ها توسط این کانی از آب های آلوده می شود. سلیمانی و همکاران (۱۳۸۷) نشان دادند که می توان از فیلترهای زئولیت به صورت عملی در حذف آنیون نیتريت و کاتیون آمونیوم از محیط های آبی با راندمان بالای جذب استفاده کرد و برای حذف آنیون هایی مثل نیترات، اصلاح این کانی ها با استفاده از سورفاکتانت ها ضروری است.



شکل ۱- نتایج XRD زئولیت سمنان

هدف کلی از این تحقیق، بررسی توانایی زئولیت‌های طبیعی و اصلاح‌شده در جذب نیترات از پساب‌های کشاورزی و همچنین ارزیابی اثر نوع حرکت در جذب نیترات به‌وسیله زئولیت‌ها است.

مواد و روش‌ها

اصلاح زئولیت‌ها

زئولیت‌های کلینوپتیلولایت مورد استفاده از معادن جنوب سمنان تهیه و به آزمایشگاه انتقال داده شدند. نتایج XRD و آنالیز شیمیایی زئولیت سمنان به نقل از ملکیان و همکاران (۲۰۱۱) در شکل ۱ و جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- مواد شیمیایی موجود در زئولیت سمنان (ملکیان و همکاران، ۲۰۱۱)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	LOI*	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
۶۵/۹	۱۱/۲	۲/۱	۲/۳۱	۳/۲	۱/۲۵	۰/۵۲	۱۱/۸۹	۵/۹

*Loss of ignition

اسپکتروفتومتری ساخت شرکت Jenway مدل ۶۷۰۵ در طول موج ۴۱۰ نانومتر انجام شد.

آزمایش‌های سینتیک

برای بررسی نحوه تغییرات زمانی جذب نیترات توسط زئولیت اصلاح‌شده، تعیین زمان رسیدن به تعادل و همچنین اثر نوع حرکت بر تغییرات زمانی جذب، مجموعه آزمایش‌های سینتیک صورت گرفت. در این آزمایش‌ها ابتدا محلولی با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات تهیه گردیده و پارامتر pH به ۶/۵ رسانده شد. آنگاه ۲۵ میلی‌لیتر از محلول تهیه شده در داخل هر فلاسک ریخته شد. فلاسک‌ها برای مدت نیم تا یک ساعت برای رسیدن به دمای آزمایشگاه (۲۲±۱°C) در محیط آزمایشگاه قرار داده شدند. سپس به آنها مقدار یک گرم زئولیت (اصلاح‌شده یا اصلاح‌نشده) اضافه شده و در داخل شیکر قرار داده شدند. هر فلاسک در زمان مربوط به خود در بازه زمانی (۱۵۰-۰) دقیقه از شیکر خارج گردیده و از آن نمونه‌گیری به‌عمل آمد. قابل ذکر است که آزمایشات در این مرحله با دو تکرار صورت گرفت. برای تنظیم اسیدیته از اسیدکلریدریک و هیدروکسیدسدیم استفاده شد. برای به‌دست آوردن میزان جذب در هر لحظه از معادله زیر استفاده شد.

پس از حذف ناخالصی‌های موجود (به‌صورت چشمی)، دانه‌های زئولیت بین ۰/۳ تا ۰/۸ میلی‌متر، توسط الک‌های استاندارد جدا شد. زئولیت‌های خالص تهیه شده در این مرحله را برای آماده‌سازی سطح، در محلول ۱ مولار کلرید سدیم ریخته و به‌مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۵°C هم زده شدند. سپس برای از بین رفتن یون‌های Cl^- با آب یک بار تقطیر چندین بار شسته شده و در دمای ۱۰۵°C به‌مدت ۱۲ ساعت قرار داده شدند تا به‌طور کامل خشک شوند. در مرحله بعد سطح زئولیت توسط سورفاکتانت هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونوم‌برماید (HDTMA-Br) اصلاح شد. بدین منظور زئولیت‌ها به نسبت ۱ به ۲۰ (زئولیت به سورفاکتانت) با محلول ۰/۰۱ مولار از سورفاکتانت مخلوط شده و این مخلوط به‌مدت ۶ ساعت در دمای ۲۵°C توسط شیکر مخلوط شد. سپس به‌مدت ۱۲ ساعت برای خشک شدن در آون در دمای ۱۰۵°C قرار داده شدند. ذرات زئولیت تهیه شده به این‌روش در ظرف‌های در بسته نگهداری شده و در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

نحوه تهیه محلول‌ها و اندازه‌گیری نیترات

برای تهیه محلول‌های نیترات در ۵ غلظت ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (N-NO₃) از نیترات پتاسیم استفاده شد. اندازه‌گیری نیترات با استفاده از دستگاه

برای بررسی رفتار جذب نیترات بر روی سطح ژئولیت از ۳ مدل ایزوترم خطی، لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. پارامترهای هر یک از مدل‌های ایزوترم با استفاده از روش رگرسیون خطی، تعیین شدند و مناسب‌ترین مدل جذب با محاسبه آماره ضریب تبیین (R^2) و همچنین مجموع مربعات خطا (SSE) مشخص شد.

$$SSE = \sum (q_{i,meas} - q_{i,cal}) \quad (3)$$

که در آن $q_{i,meas}$ و $q_{i,cal}$ به ترتیب مقادیر جذب محاسبه شده و اندازه‌گیری شده می‌باشند. جدول ۲ معادلات مورد استفاده و روش خطی‌سازی هر یک از این معادلات و همچنین نحوه برآورد پارامترها را در روش خطی‌سازی نشان می‌دهد. در معادلات جدول ۲، C_e ، غلظت محلول در زمان تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e ، میزان ماده جذب شونده در واحد جرم ژئولیت (میلی‌گرم بر گرم) پس از رسیدن به تعادل، K_D ، ثابت ایزوترم خطی، K ، مقدار ثابت لانگمیر، q_m مقدار ظرفیت جذب تک لایه‌ای در مدل لانگمیر (میلی‌گرم بر گرم)، n توان مربوط به جذب و F ثابت ایزوترم فروندلیچ است.

ارزیابی کارایی ژئولیت توسط پساب کشاورزی

برای بررسی کارایی ژئولیت اصلاح‌شده و ژئولیت اصلاح‌نشده در تصفیه پساب‌های کشاورزی، از نمونه زه‌آب مزرعه‌ای واقع در شهرستان قزوین استفاده شد. آنالیز کیفیت نمونه زه‌آب در جدول ۳ آمده است.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

که در آن q_t میزان نیترات در فاز جامد (میلی‌گرم بر گرم)، C_0 غلظت اولیه نیترات در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، C_t غلظت نیترات در زمان t (میلی‌گرم بر لیتر)، V ، حجم مایع در داخل راکتور (لیتر) و m ، جرم ژئولیت (گرم) است.

آزمایش‌های تعادلی

به منظور یافتن ایزوترم حاکم بر جذب نیترات به ژئولیت و تعیین اثر عوامل مختلف بر پارامترهای ایزوترم حاکم، مجموعه آزمایش‌های تعادلی اجرا شد. در این آزمایشات محلول‌های آب مقطر و نیترات با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و اسیدیته آن بر روی ۶/۵ تنظیم شد. برای انجام آزمایش‌ها یک گرم از ژئولیت را به بطری‌های حاوی ۲۵ میلی‌لیتر محلول نیترات افزوده و نمونه‌ها به مدت ۱۵۰ دقیقه در دو حالت متحرک و ثابت قرار داده شد. قابل ذکر است که آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه ($22 \pm 1^\circ C$) و با ۳ تکرار انجام گرفت. برای محاسبه میزان جذب از همان معادله ۱ استفاده شد. اما به جای C_t از غلظت محلول در زمان تعادل (C_e) استفاده شد. برای محاسبه درصد حذف (RE) از معادله زیر استفاده شد.

$$Removal(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

جدول ۲- ایزوترم‌های مورد استفاده و نحوه تعیین پارامترهای آنها با استفاده از روش خطی (هو، ۲۰۰۶)

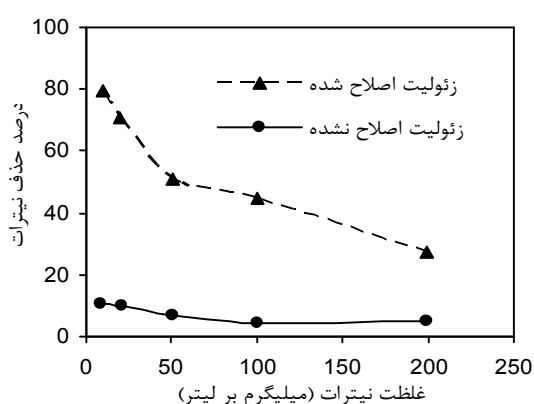
معادله	شکل خطی معادله	نحوه برآورد پارامترها
مدل خطی $q_e = K_D C_e$	$q_e = K_D C_e$	با ترسیم q_e در مقابل C_e
مدل فروندلیچ $q_e = FC_e^n$	$\ln(q_e) = \ln(F) + n \ln(C_e)$	با ترسیم $\ln(q_e)$ در مقابل $\ln(C_e)$
مدل لانگمیر $q_e = \frac{q_m k C_e}{1 + k C_e}$	شکل ۱ $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K q_m}$ شکل ۲ $\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	با ترسیم $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e با ترسیم $\frac{1}{q_e}$ در مقابل $\frac{1}{C_e}$

جدول ۳- آنالیز نمونه پساب کشاورزی

EC ds/m^l	PH	Na ppm	Ca ppm	Mg ppm	K ppm	Cl ppm	CO_3^- Ppm	NO_3^- N ppm	HCO_3^- ppm
۰/۸۹	۷/۸	۹۶	۸۰/۲	۶۳/۱۸	۹۱	۶۹/۱۴	۰	۲۸/۵	۲۴۴

نتایج و بحث مطالعه سینتیک

به ۵/۴٪ کاهش یافت. اما ژئولیت‌های اصلاح‌شده با حداکثر مقدار حذف ۷۹/۷٪ در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی خوبی در حذف نیترات از خود نشان دادند و با افزایش غلظت نیترات به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر این مقدار به ۲۸/۱٪ رسید. علت این کاهش این است که شیب افزایش جذب در اثر افزایش غلظت کمتر از شیب افزایش غلظت است. کارایی خوب ژئولیت‌های اصلاح‌شده در جذب نیترات به دلیل تغییر خصوصیات بار سطحی کانی توسط سورفکتانت هگزا دسیل-تری‌متیل‌آمونیم است که یک سورفکتانت کاتیونی، است.

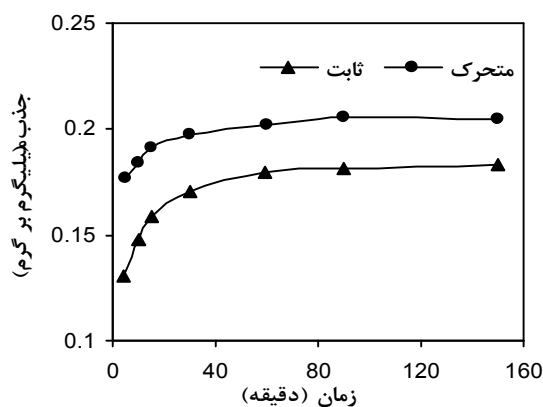


شکل ۳- غلظت‌های اولیه نیترات در مقابل درصد حذف آن توسط ژئولیت

اثر غلظت و حرکت در مقدار جذب توسط ژئولیت‌های اصلاح‌شده

مقادیر جذب و درصد حذف نیترات توسط ژئولیت‌های اصلاح‌شده در غلظت‌های مختلف نیترات در دو حالت ثابت و متحرک در شکل ۴- الف و ۴- ب نشان داده شده است. مقایسه شکل ۴- الف و ۴- ب نشان می‌دهد که در هر دو حالت ثابت و متحرک با افزایش غلظت نیترات میزان جذب افزایش می‌یابد اما درصد حذف آن کاهش می‌یابد. این بدین معنی است که شیب افزایش میزان جذب از شیب میزان افزایش غلظت کمتر است. یعنی اگر غلظت دو برابر شود، میزان جذب کمتر از دو برابر افزایش می‌یابد. در نتیجه درصد حذف کاهش می‌یابد. این نتیجه با نتایج مهدوی و همکاران (۱۳۸۷)، شارما و همکاران (۲۰۰۷)، چیک و همکاران (۲۰۱۰) و ملکیان و همکاران (۲۰۱۱) تطابق دارد.

جذب نیترات بر روی ژئولیت اصلاح‌شده در یک بازه زمانی ۱۵۰-۵ دقیقه با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و با ۶/۵ pH= و در دمای $T=22 \pm 1$ °C برای هر دو حالت متحرک و ثابت (یکبار درون شیکر گذاشته شد و بار دیگر به صورت ثابت بود) آزمایش شد. شکل ۲ تغییرات غلظت نیترات نسبت به زمان در دو حالت ثابت و متحرک را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در هر دو حالت با افزایش زمان در ابتدا میزان جذب به شدت افزایش و پس از حدود ۲۰ دقیقه، از شدت جذب به تدریج کاسته می‌شود و از حدود ۶۰ تا ۱۰۰ دقیقه به بعد تقریباً ثابت می‌گردد. در این تحقیق زمان رسیدن به تعادل ۱۵۰ دقیقه در نظر گرفته شد. چیک و همکاران (۲۰۱۰) در حذف آمونیم توسط ژئولیت اصلاح‌شده دریافتند که سرعت جذب در ۳۰ دقیقه اول سریع‌تر می‌باشد و در ۶۰ دقیقه تعادل به وجود می‌آید. طباطبائی و لیاقت (۲۰۰۴) نیز در حذف سرب توسط ژئولیت نشان دادند که ۸۰٪ حذف در ۷۰ دقیقه ابتدایی اتفاق می‌افتد.



شکل ۲- نمودار جذب سینتیکی

اثر اصلاح ژئولیت‌های کلینوپتیلولایت با سورفکتانت کاتیونی در مقدار جذب

مقدار جذب در غلظت‌های مختلف نیترات توسط ژئولیت‌های اصلاح‌نشده و ژئولیت‌های اصلاح‌شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، ژئولیت اصلاح‌نشده با حداکثر میزان حذف ۱۶٪ در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر جذب قابل قبولی ندارد و با افزایش غلظت نیترات به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان حذف

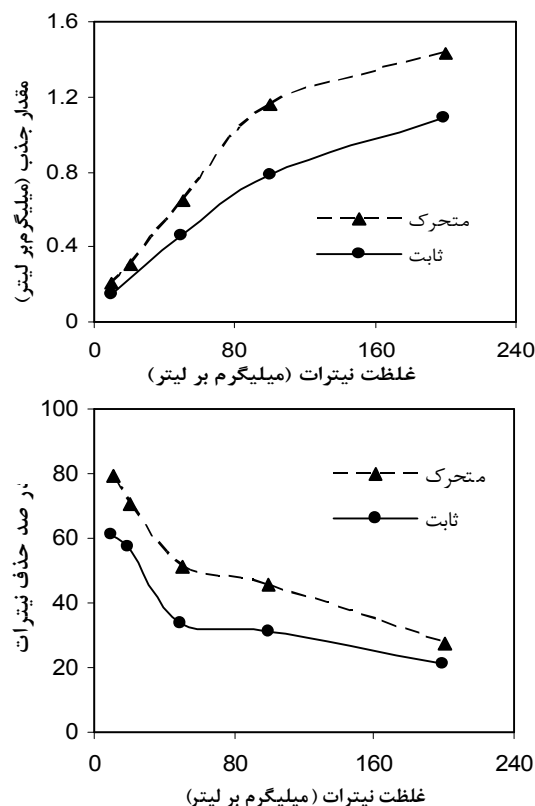
جدول ۴ آمده است. برای انتخاب بهترین ایزوترم جذبی از ضرایب تبیین و مجموع مربعات خطا (معادله ۳) استفاده شد (جدول ۴). مقایسه ضرایب تبیین نشان می‌دهد که معادله لانگمیر نوع اول با $R^2=0/99$ در حالت متحرک و معادله لانگمیر نوع دوم $R^2=0/98$ در حالت ثابت بالاترین ضرایب تبیین را دارند. اما از طرف دیگر لانگمیر نوع اول هم برای حالت متحرک و هم برای حالت ثابت کمترین SSE (به ترتیب $0/031$ و $0/033$) را دارد. به عبارت دیگر داده‌های تجربی به دست آمده در هر دو حالت با ایزوترم لانگمیر تطابق بهتری دارند.

در ضمن مقایسه R^2 و SSE دو شکل خطی‌سازی معادله لانگمیر نشان داد که فرم خطی‌سازی مدل بر ضرایب به دست آمده برای هر معادله تأثیر می‌گذارد. آنچه مسلم است با توجه به دامنه غلظت نیترات در آزمایش‌های انجام شده، این نتایج در محدوده ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات صادق است.

جدول ۴- پارامترهای برآورد شده برای هریک از ایزوترمها در حالت ثابت و متحرک

معادله	پارامترها	متحرک	ثابت
خطی	K	۰/۰۱۱۷	۰/۰۰۷۹
	R^2	۰/۶۱۰	۰/۶۹۸
	SSE	۱/۰۴	۰/۱۹۰
فروندلیچ	F	۰/۱۵۲	۰/۰۸۱
	n	۰/۴۷۱	۰/۵۱۶
	R^2	۰/۹۸۳	۰/۹۸۱
	SSE	۰/۰۵۵	۰/۰۹۰
لانگمیر ۱	q_m	۱/۵۷۱	۱/۳۲۰
	k	۰/۰۴۹۹	۰/۲۳۷
	R^2	۰/۹۹۰	۰/۹۵۱
	SSE	۰/۰۳۱	۰/۰۳۳
لانگمیر ۲	q_m	۱/۰۸۱	۰/۹۲۶
	k	۰/۱۱۰	۰/۰۵۰
	R^2	۰/۹۷۰	۰/۹۸۳
	SSE	۰/۳۱۰	۰/۰۸۴

لی و همکاران (۲۰۰۳b) و باومن و همکاران (۲۰۰۳) نیز ایزوترم لانگمیر را مناسب توصیف ویژگی‌های جذب زئولیت گزارش دادند. به منظور تعیین مطلوب بودن فرآیند جذب نیترات بر روی جاذب با استفاده از جداسازی، از ثابت بدون بعد یا عامل تعادل (معادله ۴) استفاده می‌شود (سالنالی و همکاران، ۲۰۰۷).



شکل ۴- نمودارهای غلظت‌های اولیه نیترات در مقابل (الف) مقدار جذب و (ب) درصد حذف در حالت‌های ثابت و متحرک

همچنین برای بررسی تأثیر حرکت بر جذب نیترات، آزمایش‌ها به دو صورت متحرک و ثابت انجام شد. نتایج نشان داد در حالت متحرک به علت افزایش سطح تماس زئولیت‌ها با یون‌های نیترات نسبت به حالت ثابت، میزان جذب افزایش می‌یابد.

در حالت ثابت با افزایش غلظت محلول، میزان جذب از ۰/۱۵ به ۱/۰۳ میلی‌گرم بر گرم افزایش و درصد حذف از ۶۰/۷ به ۲۰/۶ درصد کاهش یافت. در حالت متحرک با افزایش میزان غلظت محلول، میزان جذب از ۰/۲ به ۱/۴۰ میلی‌گرم بر گرم افزایش پیدا کرد و درصد حذف نیز از ۷۹/۷ به ۲۸/۱ درصد رسید. میزان اختلاف جذب در حالت متحرک و ثابت با افزایش غلظت از ۱۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از ۰/۰۵ به ۰/۳۸ میلی‌گرم بر گرم خواهد رسید.

برای انتخاب بهترین ایزوترم جذبی، با توجه به روش‌های خطی‌سازی ارائه شده در جدول ۲، و با استفاده از رگرسیون خطی، پارامترهای هریک از ایزوترمها برآورد شد که در

نتیجه گیری

ژئولیت‌های اصلاح‌نشده قابلیت جذب نیترات را ندارند و فقط در صورت اصلاح توسط سورفکتانت‌های کاتیونی می‌توان ظرفیت آن‌ها را برای جذب آنیون‌ها افزایش داد.

با افزایش غلظت محلول‌های آزمایشگاهی، مقدار جذب نیترات توسط ژئولیت‌های اصلاح‌شده در هر دو حالت متحرک و ثابت افزایش یافت. با افزایش غلظت از ۱۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان جذب در حالت متحرک از ۰/۲ به ۱/۴ میلی‌گرم بر گرم و در حالت ثابت از ۰/۱۵ به ۱/۰۴ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت.

مقایسه جذب در حالت متحرک با حالت ثابت ژئولیت‌ها نشان داد که حالت متحرک به دلیل سطح تماس و برخورد ژئولیت‌ها با یون‌های نیترات، جذب بیشتری را نسبت به حالت ثابت موجب می‌شود و با افزایش غلظت محلول، مقدار اختلاف جذبی زیاد می‌شود. این اختلاف جذب با افزایش غلظت از ۱۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از ۰/۰۵ به ۰/۳۷ میلی‌گرم بر گرم خواهد رسید.

مقایسه ایزوترم‌های جذبی برای نیترات نشان داد که جذب نیترات برای ژئولیت‌های اصلاح‌شده از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند و همچنین تعیین شاخص جداسازی لانگمیر (R_L) برای ژئولیت اصلاح‌شده نشان داد که مقدار آن بین ۰ و ۱ بوده و در نتیجه، جذب نیترات بر روی ژئولیت اصلاح‌شده مطلوب است.

منابع

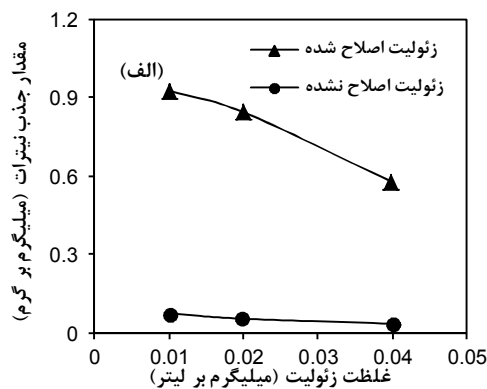
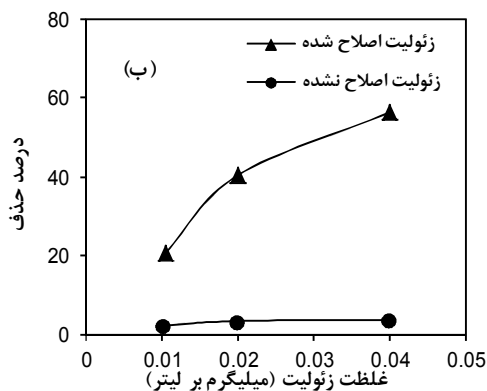
- ۱- سلیمانی م.، انصاری م.، عباسی م. و عابدی ج. ۱۳۸۷. بررسی حذف نیترات و آمونیم از آبهای زیرزمینی با استفاده از فیلترهای کانساری. مجله آب و فاضلاب ۱۹(۶۷): ۱۸-۲۶
- ۲- مرتضوی س. ب.، رماوندی ب. و موسوی غ. ۱۳۸۹. مطالعه حذف نیترات از منابع آبی با استفاده از پودر منیزیم. مجله سلامت و محیط. ۳(۱): ۱۱-۱۸.
- ۳- مهدوی ع.، امید م. ج. و گنجعلی م. ج. ۱۳۸۷. مطالعه آزمایشگاهی جذب و انتقال کادمیم در حضور بار بستر. مجله محیط شناسی. ۳۴(۴۸): ۱-۱۲.
- ۴- مهرداد ن. ۱۳۸۰. مدیریت کیفیت زه‌آب‌های کشاورزی. انتشارات کمیته ملی آبیاری و زهکشی ایران.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1)$$

که R_L عامل تعادل، b ثابت ایزوترم لانگمیر و C_0 غلظت اولیه نیترات بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است. اگر مقدار R_L بین ۰ و ۱ باشد، نشان‌دهنده مطلوب بودن جذب است. در تحقیق حاضر عامل تعادل ۰/۹ به دست آمد که نشان‌دهنده مطلوبیت ژئولیت اصلاح‌شده در جذب نیترات است.

بررسی جذب نیترات زه‌آب کشاورزی توسط ژئولیت

در خصوص ارزیابی کارایی ژئولیت در تصفیه زه‌آب کشاورزی، نمونه زه‌آب واقعی بررسی شد. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است، ژئولیت‌های اصلاح‌شده توانایی خوبی را در جذب نیترات از زه‌آب کشاورزی از خود نشان دادند. غلظت نیترات نمونه پساب کشاورزی که در جدول ۳ آمده است در حدود ۳۸/۵ میلی‌گرم بر لیتر (NO_3-N) می‌باشد. ژئولیت‌های اصلاح‌نشده تقریباً هیچ جذبی نداشتند. ولی در ژئولیت‌های اصلاح‌شده با افزایش غلظت ژئولیت نسبت به پساب مقدار جذب از ۰/۸ به ۰/۵۴ میلی‌گرم بر گرم کاهش و درصد حذف از ۲۲/۳۳ تا ۵۶/۳۶ درصد افزایش می‌یابد.



شکل ۵- تغییرات مقدار جذب (الف) و درصد حذف (ب) در مقابل غلظت زئولیت (جرم زئولیت به حجم پساب)

- with chromate and perchloroethylene. *Water Res.* 35:322-26.
- 14- Li Z. Willms AC. Kniola K. 2003a. Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite. *Clays Clay Miner.* 5:445-51.
- 15- Li Z. Willms C. and Roy S. 2003b. Desorption of hexadecyl trimethyl ammonium from charged surface. *Environmental Geoscience* 10(1): 37-45.
- 16- Malekian R. Abedi-Koupai J. Eslamian S.S. Mousavi S.F. Abbaspour K. and Afyuni M. 2011. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science* 51:323-329.
- 17- Oliveira CR. Rubio J. 2007. New basis for adsorption of ionic pollutants on to modified zeolites. *Minerals Engineering* 20:552-58.
- 18- Saltali K. Sari A. Aydin M. 2007. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality. *J. Hazard. Mater.* 141:258-263.
- 19- Schick J. Caultlet P. Paillaud J.L. Patarin J. Mangold-Callarec C. 2010. Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 132:395-400
- 20- Sharma Y. Kaul SN. and Weng CH. 2007. Adsorptive separation of cadmium from aqueous solutions and wastewaters by river bed sand. *Environmental pollution* 150:251-257.
- 21- Tabatabaei S.H. and Liaghat A. 2004. Heavy metals adsorption characteristics of natural zeolite. *J. Ion Exchange* 15(2):62-67.
- 22- Wark M. Lutz W. Schulz-Ekloff G. Dyer A. 1994. Quantitative monitoring of side products during high loading of zeolites by heavy metals. *Zeolites* 13:658-670.
- ۵- نیک‌آیین م. و ناصری س. ۱۳۸۵. ارزیابی کاربرد آهن عنصری در پاکسازی آبهای آلوده به نیترات. *مجله آب و فاضلاب*. ۶۰: ۱۵-۲۱.
- 6- Bowman RS. Sullivan EJ. Li Z. 2000. Uptake of cations anions and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff. In: Colella C Mumpton FA, editors. *natural zeolite for the third millennium*. Naples, Italy: De Frede Editore. P 287-297.
- 7- Bowman SR. 2003. Application of surfactant modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Material* 61:43-56.
- 8- Cari W. Bowman RS and Li Z. 2003. Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces. *Environ Geo Sciences* 10:37-45.
- 9- Faghihian H. Mostafavi A. and Mohammadi A. 2001. Surface modification of analcime for removal of nitrite and nitrate from aqueous solutions. *J. Sci. I. R. Iran*, 12(4):327-332.
- 10- Gevorkyan RG. Sargsyan HH. Karamyan GG . Keheyan YM. and Yeritsyan HN. 2007. Study of Absorption Properties of Modified Zeolites 20:552-58.
- 11- Ho Y.S. 2006. Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Journal of Environmental Studies* 15(1):81-86.
- 12- Kapoor a. Viraraghavan T. 1997. Nitrate removal from drinkingwater. *J. Environ Eng . ASCE*, 123:371-80.
- 13- Li Z. Bowman SR. 2001. Regeneration of Surfactant- Modified Zeolite after saturation