

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی زئولیت در حذف نیترات از پساب شهری توسط ذرات نانو Fe_3O_4 در مقیاس صنعتی

محمد نپتون^۱، محمدجواد نحوی نیا^۲، جواد مظفری^{۳*} و مژگان زنده دل^۴

چکیده

نانوجاذب‌ها به‌عنوان یک محصول نوظهور نقش مهمی در کنترل و حذف آلودگی‌های محیطی ایفا می‌کنند. از این رو، در این مطالعه جاذب زئولیت کلینوپتیلولایت و نانو کامپوزیت تهیه‌شده از نانو ذرات A Zeolite Fe_3O_4 به‌منظور حذف یون نیترات از پساب واقعی در سیستم صنعتی تهیه شد. همچنین تیمار زئولیت و تیمار زئولیت-خاک رس برای مقایسه مورد آزمایش قرار گرفتند. ستون‌های آزمایشگاهی از جنس PVC به ارتفاع یک متر و قطر ۱۰۰ mm استفاده شد. ستون‌های مورد بررسی تا ارتفاع ۶۰ سانتی‌متر از مواد ذکرشده پر شدند و روی ستون‌ها به اندازه ۲۰ سانتی‌متر پساب به‌صورت مستمر قرار گرفت. آزمایش به‌صورت فاکتوریل و در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی در سه تکرار اجرا شد. نتایج نشان داد نانو کامپوزیت با پایه زئولیت و Fe_3O_4 توانایی جذب بیش از ۷۰ درصد نیترات را در مقیاس آزمایشگاهی کوچک و جریان غیرمستمر داراست. در جریان مستمر و در مقیاس بزرگ آزمایشگاهی که دارای کاربرد صنعتی است، میزان جذب نانو کامپوزیت، پس از ۸ ساعت جریان مستمر به ۲۷ درصد خواهد رسید. این میزان جذب برای زئولیت-خاک رس ۱۷ درصد و برای زئولیت ۱۳/۴ درصد است. کاهش زمان تماس و افزایش میزان پساب در جریان مستمر، سبب کاهش تأثیر جاذب‌ها خواهد شد. نتایج آنالیز واریانس یک‌طرفه برای مقایسه اثر حذف پساب در مقیاس صنعتی بین جاذب‌های مورد استفاده نشان داد که جاذب نانو کامپوزیت استفاده‌شده دارای کارایی بیشتری نسبت به جاذب زئولیت و زئولیت-خاک رس است. به‌طور کلی نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت استفاده‌شده در این مطالعه توانایی نسبی در حذف نیترات از محیط آبی را دارد و در صورت افزایش زمان تماس، می‌توان در مقیاس صنعتی با درصد جذب مناسبی از آن استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: پساب، مقیاس صنعتی، نانو کامپوزیت، نیترات.

ارجاع: نپتون م.، نحوی نیا م.، ج. مظفری ج. و زنده دل م. ۱۴۰۲. بررسی کارایی زئولیت در حذف نیترات از پساب شهری توسط ذرات نانو Fe_3O_4 در مقیاس صنعتی. ۴۹: ۱۱۱-۱۲۰. <https://dx.doi.org/10.22034/TWRJ.2023.14219.2490>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه اراک.

۲- استادیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه اراک.

۳- دانشیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه اراک.

۴- استاد گروه شیمی، دانشگاه اراک.

* نویسنده مسئول: J-mozafari@araku.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۰۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۳

مقدمه

که افزایش غلظت سورفکتانت، منجر به افزایش ظرفیت جذب تعادلی می‌شود. ویسنت مارتینز و همکاران (۲۰۲۱) به بررسی حذف نیترات به کمک نانوذرات آهن در مقیاس کوچک آزمایشگاهی پرداختند و بیان کردند که ۱۰۰ درصد جذب در pH برابر با ۵ و دمای محیط به دست می‌آید. مانی‌کاندان و همکاران (۲۰۲۲) به بررسی حذف نیترات با نانوکامپوزیت ZnO/MOGAC پرداختند. نتایج نشان داد که ۱۰ میلی‌گرم از ZnO/MOGAC NCs یون NO_3^- را پس از ۹۰ دقیقه تا ۹۵ درصد حذف کردند. جبله و همکاران (۱۴۰۱) به بررسی کارایی نانوسیلیس اصلاح‌شده با پوکه معدنی در کاهش میزان نیترات پساب مزارع پرورش ماهی پرداختند. نتایج نشان داد نانوسیلیس اصلاح‌شده با پوکه معدنی برای حذف نیترات ۸۶ درصد راندمان دارد. خورشیدی و همکاران (۲۰۲۲) به بررسی حذف نیترات با استفاده از نانوکامپوزیت تهیه‌شده از ذرات Fe_3O_4 پرداختند. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه شامل ۰/۰۲ میلی‌گرم کاتالیزور در pH برابر با ۵/۷ درصد کاهش نیترات در دمای ۳۵ درجه سلسیوس پس از ۴۵ دقیقه به دست آمد. اکبری جونوش و همکاران (۱۴۰۱) به بررسی حذف نیترات با استفاده از فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکود فوم نیکل پوشیده‌شده با نانوذرات آهن پرداختند. نتایج این پژوهش نشان‌دهنده توانایی بسیار مناسب الکتروکود $Ni-Fe/Fe_3O_4$ در کاهش الکتروکاتالیستی نیترات و گندزدایی آب آلوده است. در پژوهش‌های بررسی‌شده، مقیاس آزمایشگاهی کوچک و جریان غیرمستمر است، اما در این پژوهش مقیاس آزمایشگاهی بزرگ و جریان مستمر برای نزدیکی به مقیاس صنعتی در نظر گرفته شده است. وجود جریان غیرمستمر سبب دور شدن نتایج از واقعیت در مقیاس صنعتی می‌شود؛ بنابراین، هدف این پژوهش، بررسی میزان افزایش کارایی زئولیت در حذف نیترات از پساب شهری توسط ذرات نانو Fe_3O_4 به‌عنوان عامل احیاکننده در مقیاس صنعتی است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش نانوذرات Fe_3O_4 برای افزایش کارایی زئولیت در حذف نیترات از محلول‌های آبی و پساب واقعی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از نمونه زئولیت‌های معادن واقع در جنوب شرقی سمنان استفاده شد. ابتدا زئولیت خردشده توسط الک‌های استاندارد (مش

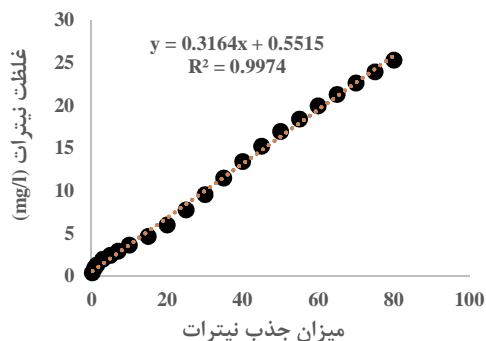
افزایش کارایی زئولیت در حذف نیترات از پساب کمک شایانی به صنعت تصفیه آب و کاهش آلودگی محیط زیست خواهد کرد. یکی از روش‌هایی که امکان افزایش کارایی زئولیت را دارد، استفاده از ذرات نانو است. باتناگار و همکاران (۲۰۱۰) در بررسی حذف نیترات توسط نانو ذرات آلومینا به کارایی زیاد این ذرات در حذف نیترات از آب دست یافتند. نائیج و همکاران (۱۳۹۱) به بررسی حذف نیترات در مقیاس کوچک با استفاده از نانوذرات آهن نشاندهنده بر زئولیت پرداختند. زئولیت اصلاح‌شده با نانو ذره آهن صفر به‌علت داشتن جایگاه‌های فراوان جذب به‌عنوان عامل احیا می‌تواند توانایی زیادی در حذف نیترات از آب آشامیدنی داشته باشد. یغماییان و همکاران (۱۳۹۵) به بررسی حذف نیترات از محلول‌های آبی با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پرداختند و بیان کردند در pH برابر با ۵/۸ و زمان تماس ۵۵ دقیقه، بیش از ۸۰ درصد جذب به دست می‌آید. قارلقی و همکاران (۱۳۹۵) به بررسی کارایی نانوذرات اکسید آهن برای تصفیه پساب فاضلاب شهری پرداختند. آن‌ها بیان کردند که در pH برابر با ۳ و زمان تماس ۱۵ دقیقه بیشترین میزان جذب به دست می‌آید. یانگ و همکاران (۲۰۱۷) راندمان حذف نیترات و فسفر موجود در محلول آبی را با جذب سطحی بر نانو جاذب WO_3 بررسی کردند. نتایج نشان داد که راندمان حذف فسفر و نیتروژن در شرایط بهینه جذب به ترتیب برابر با ۲۵/۱۷ و ۷ میلی‌گرم بر گرم جاذب بود. پورخباز و همکاران (۱۳۹۸) به بررسی حذف نیترات با استفاده از نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم پرداختند. آن‌ها نتیجه گرفتند که در pH برابر با ۵ و زمان تماس ۵۰ دقیقه، بیش از ۶۲ درصد جذب نیترات وجود خواهد داشت. علیقارداشی و همکاران (۱۳۹۸)، به بررسی کارایی نانوکامپوزیت فعال‌شده دندیریم-گرافن اکساید در حذف نیترات از محیط‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی پرداختند. با توجه به توانایی مطلوب نانوکامپوزیت تولیدی، می‌توان این روش را به‌عنوان روشی مناسب به‌منظور تصفیه آب‌ها یا پساب‌های حاوی یون نیترات به‌صورت درجا استفاده کرد. عباس پلنگی و همکاران (۱۳۹۸) به بررسی حذف نیترات به‌منظور استفاده مجدد از زهاب کشاورزی، کنترل تغذیه‌گرایی و کاهش اثرات محیط زیستی، پرداختند. نتایج پژوهش حاکی از آن بود

تهیه زئولیت A تکرار شد. نانوکامپوزیت Fe_3O_4/A Zeolite با نسبت‌های متفاوت از زئولیت و نانو Fe_3O_4 تهیه شد، به‌صورتی که مجموع هر دو ماده برابر با ۲ گرم شود (جدول ۱).

جدول ۱- درصد وزنی زئولیت و نانو Fe_3O_4 در ترکیبات مختلف نانوکامپوزیت

وزن نانو Fe_3O_4	وزن زئولیت A	نسبت وزنی نانوکامپوزیت
۰ gr	۲ gr	A Zeolite
۰/۲ gr	۱/۸ gr	A Zeolite: 0.1 Fe_3O_4
۰/۴ gr	۱/۶ gr	A Zeolite: 0.25 Fe_3O_4
۰/۵ gr	۱/۵ gr	A Zeolite: 0.3 Fe_3O_4
۰/۶۷ gr	۱/۳۴ gr	A Zeolite: 0.5 Fe_3O_4
۱/۰ gr	۱/۰ gr	A Zeolite: 1 Fe_3O_4
۱/۳۴ gr	۰/۶۷ gr	A Zeolite: 2 Fe_3O_4
۱/۵ gr	۰/۵ gr	A Zeolite: 3 Fe_3O_4

در گام چهارم مقادیر نیترات در آزمایش‌های جذب تعیین شد. میزان نیترات با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV visible (طیف ماورای بنفش) و با روش استاندارد $NO_3(-B)-450$ در طول موج‌های ۲۲۰ و ۲۷۰ nm تعیین شد. قبل از آنالیز، دستگاه با محلول استاندارد واسنجی و خط واسنجی رسم شد. به‌منظور اندازه‌گیری نیترات پس از عصاره‌گیری، میزان ۵۰ میلی‌گرم از هر نمونه، با یک میلی‌گرم اسید کلریدریک یک نرمال ترکیب شد. سپس میزان نیترات توسط دستگاه اندازه‌گیری و نمودار میزان غلظت و جذب نمونه‌های استاندارد رسم شد. برای اندازه‌گیری غلظت هر نمونه، در ابتدا میزان جذب آن توسط دستگاه قرائت و سپس میزان غلظت نیترات نمونه با استفاده از شکل ۱ مشخص شد.



شکل ۱- خط واسنجی و معادله رگرسیونی برای تعیین غلظت نیترات با دستگاه اسپکتروفتومتر

۴۰) غربال شد. در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر شست‌وشو داده و ۲۴ ساعت در آون خشک شد. سپس در اسید کلریدریک ۲۰، به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شده و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا خشک شود (نیروی و همکاران، ۲۰۱۵). در گام اول زئولیت A با استفاده از پیش‌ماده سدیم کلینوپتیلولیت، سدیم کلرید، سدیم هیدرواکسید و سدیم آلومینات به روش هیدروترمال در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و در مدت زمان ۸ ساعت تهیه شد. سه گرم محصول با استفاده از این روش حاصل شده و سپس تا رسیدن به pH خنثی با آب مقطر شست‌وشو داده و سپس در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. برای تهیه سدیم کلینوپتیلولیت، کلینوپتیلولیت طبیعی به مدت یک شبانه‌روز در محلولی اشباع از کلرید سدیم همزده شد. محصول پس از جداسازی برای حذف یون‌های کلرید شست‌وشو داده شد. پس از مرحله شست‌وشو و حذف کامل کلر، رسوب حاصل تحت دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد. در گام دوم نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با روش هم‌رسوبی (فاسمی و همکاران، ۲۰۱۷) سنتز شد. در این روش ۲ میلی‌مول کلرید آهن (II) چهار آبه و ۴ میلی‌مول کلرید آهن (III) شش آبه در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و سپس به مدت ۳۰ دقیقه محتویات ارلن در دمای محیط همزده شد. در ادامه دمای محلول به ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس رسانده شده و در حالی که محلول به‌شدت در حال هم‌خوردن بود، به‌صورت قطره‌قطره ۳۰ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵ درصد (حدود ۲۰ دقیقه) به آن افزوده شد تا رسوب سیاه رنگ تشکیل شود. سپس صبر کرده تا دمای محلول به دمای محیط برسد. در ادامه ۴۰ میلی‌لیتر اتانول خالص در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به نمونه فوق افزوده و به مدت یک ساعت مخلوط همزده شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر جاذب آگرزول تترائیل ارتو سیلان (TEOS) به مخلوط اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت با دور ۵۰۰ rpm همزده شد. در پایان محصول با آب و اتانول شسته تا pH محلول خنثی شود و سپس در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شد. در گام سوم نانو ذرات Fe_3O_4 تهیه شده، در مرحله اضافه‌کردن سدیم کلینوپتیلولیت به پیش ماده تهیه زئولیت A افزوده شد و در ادامه مراحل کار همانند

پلیکا می‌شود. در زیر هر لوله، توری گذاشته شده است. دبی خروجی نیز $0/162$ لیتر بر ثانیه اندازه‌گیری شد. از ورودی و خروجی آب استوانه‌ها به مدت شش ساعت و در زمان‌های دو دقیقه، پنج دقیقه، ۱۵ دقیقه، ۳۰ دقیقه، یک، دو، چهار و هشت ساعت نمونه‌برداری صورت گرفت. نهایتاً نمونه‌ها به آزمایشگاه منتقل شده و به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر میزان نیترات موجود در آن‌ها تعیین شد. درصد جذب نیترات در پساب با معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$C(\%) = \left(\frac{C_{tw} - C_{ow}}{C_{ow}} \right) \times 100 \quad (1)$$

که C_{tw} : غلظت نیترات در زه‌آب خروجی، C_{ow} : غلظت نیترات در پساب ورودی و C : درصد جذب نیترات (درصد) است. به منظور تجزیه و تحلیل آماری داده‌های آزمایش، برای تجزیه واریانس، از نرم‌افزار SAS نسخه ۹/۲ و برای مقایسه میانگین غلظت نیترات در تیمارهای مختلف از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح یک درصد استفاده شد.

تعیین ترکیب بهینه نانوکامپوزیت براساس جذب نیترات

به منظور بررسی ترکیب بهینه نانوکامپوزیت Fe_3O_4/A Zeolite همه نمونه‌ها در همزن در مجاورت محلول آلایندة نیترات قرار گرفت. نتایج آزمایش در شکل ۳ حاکی از آن است که نانوکامپوزیت با $33/3$ درصد نانو Fe_3O_4 (نسبت A Zeolite: $0.5 Fe_3O_4$) و pH برابر با ۵، بیشترین راندمان (۷۰ درصد) را برای جذب نیترات دارد.

آنالیز آزمایش در مقیاس صنعتی سیستم پیوسته
در این مرحله روند جذب نیترات از پساب شبیه‌سازی شده در عبور مستمر آب از ستون‌های حاوی مواد جاذب و کاهش نیترات مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در دو طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر نتایج میزان نیترات در نمونه‌های مختلف تعیین شد.

نتایج آزمایش جاذب زئولیت

جدول ۲ میزان نیترات پساب خروجی به صورت مستمر در تیمار با جاذب زئولیت (شش کیلوگرم) را نشان می‌دهد. روند جذب نیترات توسط زئولیت به صورت کاهشی بوده و

در گام پنجم به منظور بررسی کاهش میزان نیترات از پساب شهری اراک، ستون‌های آزمایشگاهی از جنس PVC به ارتفاع یک متر و قطر ۱۰۰ میلی‌متر استفاده شد. آزمایش به صورت فاکتوریل و در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی در سه تکرار اجرا شد. تیمارهای مورد بررسی شامل سه ماده جاذب (الف) شش کیلوگرم زئولیت (کلینوپتیلولیت)، (ب) سه کیلوگرم زئولیت و سه کیلوگرم خاک رس قرمز و (ج) شش کیلوگرم نانوکامپوزیت تهیه شده از زئولیت و نانومگنتیک با نسبت بهینه (نسبت A Zeolite: $0.5 Fe_3O_4$) بود که در داخل ستون‌ها تا ارتفاع ۶۰ سانتی‌متر پر شد. در زیر لوله‌ها، از یک تبدیل به منظور هدایت پساب تصفیه شده به درون ظروف نمونه‌برداری استفاده شد. استوانه‌ها روی یک پایه فلزی قرار داده شدند و پساب مصنوعی ساخته شده از منبع تغذیه وارد هر یک از ستون‌های آزمایشگاهی شد. از یک بشکه ۶۰ لیتری به عنوان منبع تغذیه پساب مصنوعی استفاده شد. میزان نیترات موجود در پساب شهر اراک بین 35 تا 60 mg/L است؛ بنابراین پساب مصنوعی با غلظت 40 mg/L تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. دمای پساب مورد استفاده بیست درجه سلسیوس و میزان pH پساب تصفیه شده برابر با $7/2$ اندازه‌گیری شد. شکل ۲ منبع تغذیه و ستون‌های آزمایشگاهی استفاده شده در این پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۲- ستون‌های آزمایشگاهی استفاده شده برای جذب

برای شروع آزمایش، روی ستون‌ها به اندازه ۲۰ سانتی‌متر پساب به صورت مستمر قرار گرفت. مطابق با شکل آب از طریق پمپ با دبی ورودی $0/122$ لیتر بر ثانیه وارد لوله

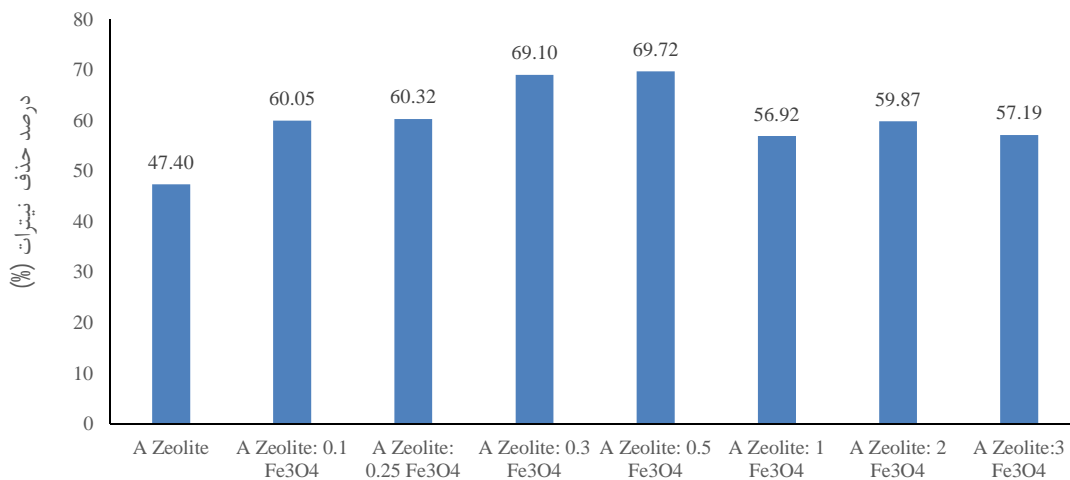
جذب و درنهایت با استفاده از فرمول نمودار استانداردها غلظت نیترات برابر $3/6 \text{ mg/L}$ تعیین شد.

مطابق با جدول ۳ میزان نیترات خروجی از ستون این جاذب پس از زمان عبور پنج دقیقه برابر $21/97 \text{ mg/L}$ بود، سپس تا زمان ۲ ساعت میزان جذب به $21/13$ درصد کاهش یافت و در ادامه تا زمان ۶ ساعت میزان جذب روند کاهشی داشته و درنهایت به $17/08$ درصد رسیده است. نتایج نشان می‌دهد که خاک رس تا حدودی توانایی جذب زئولیت در جذب نیترات از پساب شهری را افزایش می‌دهد.

بیشترین میزان جذب در زمان‌های ابتدایی رخ داده و کاهش میزان نیترات بعد از شش ساعت در حدود $13/38$ درصد بوده است؛ بنابراین می‌توان دریافت که زئولیت تا حدودی توانایی جذب نیترات را دارد.

نتایج آزمایش جاذب زئولیت و خاک رس

جدول ۳ میزان نیترات پساب خروجی به صورت مستمر در تیمار با جاذب زئولیت (سه کیلوگرم) و خاک رس قرمز (سه کیلوگرم) را نشان می‌دهد. در این تحقیق قبل از آزمایش از خاک رس نمونه تهیه شده و با عصاره‌گیری و عبور از کاغذ صافی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مقدار



شکل ۳- درصد جذب نیترات با استفاده از محلول‌های مختلف نانوکامپوزیت A Zeolite: Fe3O4

جدول ۳- عبور پساب شبیه‌سازی شده به صورت مستمر از تیمار زئولیت و خاک رس

گام	زمان (دقیقه)	نیترات (mg/L)	درصد جذب (درصد)
۱	۰	۳۸/۲۴	۰
۲	۵	۲۱/۹۷	۴۲/۵
۳	۱۰	۲۳/۹۵	۳۷/۳۷
۴	۱۵	۲۵/۲۶	۳۳/۹۳
۵	۳۰	۲۶/۹۳	۲۹/۵۷
۶	۶۰	۲۹/۱۰	۲۳/۸۹
۷	۱۲۰	۳۰/۱۶	۲۱/۱۳
۸	۲۴۰	۳۱/۱۴	۱۸/۵۶
۹	۴۸۰	۳۱/۷۱	۱۷/۰۸

جدول ۲- عبور پساب شبیه‌سازی شده به صورت مستمر از تیمار زئولیت

گام	زمان (دقیقه)	نیترات (mg/lit)	درصد جذب (درصد)
۱	۰	۳۸/۲۴	۰
۲	۵	۲۴/۸۹	۳۴/۹۱
۳	۱۰	۲۵/۹۱	۳۲/۲۴
۴	۱۵	۲۷/۸۶	۲۷/۱۳
۵	۳۰	۲۹/۱۴	۲۳/۷۸
۶	۶۰	۳۰/۹۱	۱۹/۱۷
۷	۱۲۰	۳۲/۶	۱۴/۷۳
۸	۲۴۰	۳۲/۹۸	۱۳/۷۵
۹	۴۸۰	۳۳/۱۵	۱۳/۳۸

نتایج آزمایش جاذب نانوکامپوزیت

با توجه به نتایج تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی، بیشترین میزان تأثیر در کاهش نیترات در مقادیر درصدهای وزنی متفاوت نانوکامپوزیت Fe_3O_4/A Zeolite، مربوط به نانوکامپوزیت با ۳۳ درصد Fe_3O_4 حاصل شد؛ اما با توجه به اینکه اختلاف این میزان تأثیر با نانوکامپوزیت با ۱۰ درصد Fe_3O_4 از لحاظ آماری معنی‌دار نبود ($P > 0.05$)؛ بنابراین به‌منظور صرفه اقتصادی در آزمایش در مقیاس صنعتی از نانوکامپوزیت با ۱۰ درصد Fe_3O_4 (شش کیلوگرم ژئولیت و ۶۰۰ گرم نانو Fe_3O_4) استفاده شد. جدول ۴ میزان نیترات پساب خروجی به‌صورت مستمر در تیمار با جاذب نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.

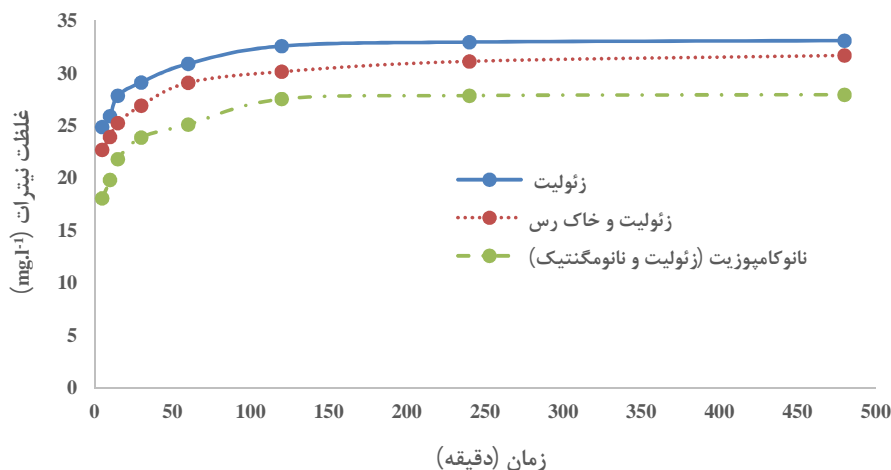
جدول ۴- عبور پساب شبیه‌سازی‌شده به‌صورت مستمر از تیمار نانوکامپوزیت

گام	زمان (دقیقه)	نیترات (mg/L)	درصد جذب (درصد)
۱	۰	۳۸/۲۴	۰
۲	۵	۱۶/۸۹	۵۵/۸۲
۳	۱۰	۱۹/۸۴	۴۸/۱۱
۴	۱۵	۲۱/۸۱	۴۲/۹۵
۵	۳۰	۲۳/۸۹	۳۷/۵۲
۶	۶۰	۲۵/۱۲	۳۴/۳۱
۷	۱۲۰	۲۷/۵۴	۲۷/۹۷
۸	۲۴۰	۲۷/۸۸	۲۷/۱۰
۹	۴۸۰	۲۷/۹۶	۲۶/۸۷

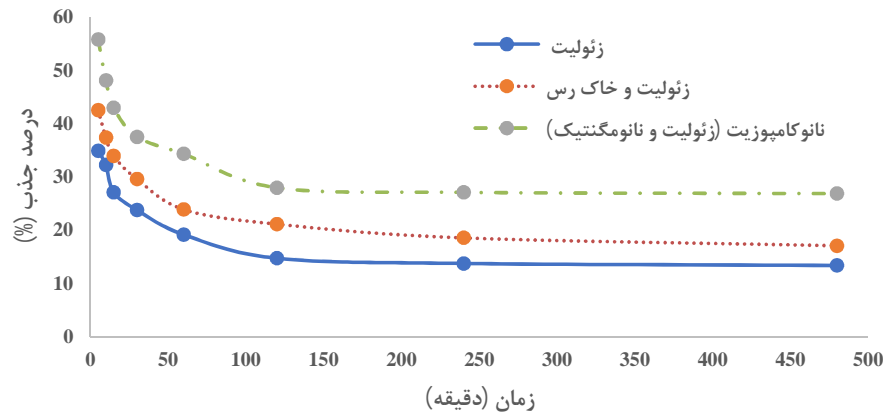
جذب نیترات بعد از ۵ دقیقه به میزان قابل‌توجهی در مقایسه با دیگر جاذب‌ها افزایش می‌یابد (۵۵/۸۲ درصد). میزان جذب نیترات توسط جاذب نانومگنتیک نیز روند کاهشی داشته و بیشترین میزان کاهش غلظت نیترات توسط جاذب نانومگنتیک در زمان ۴ ساعت ۳۰/۷ درصد بوده است؛ بنابراین جذب نهایی نیترات بیشترین مقدار جذب را توسط جاذب نانومگنتیک در مقایسه با سایر جاذب‌ها نشان می‌دهد. نتایج میزان جذب توسط تیمار ژئولیت در جدول ۴ نشان می‌دهد که توانایی افزایش جذب ژئولیت توسط نانوکامپوزیت بسیار بیشتر از خاک رس است و پس از ۴ ساعت همچنان میزان زیادی از جذب توسط نانوکامپوزیت نشان داده می‌شود.

مقایسه کارایی جاذب‌های مختلف

شکل ۴ غلظت نیترات در زهاب خروجی تیمارهای مختلف و شکل ۵ کارایی جاذب‌های مورد بررسی در حذف نیترات در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴ و ۵ بیشترین تأثیر کاهش نیترات در تیمار جاذب نانوکامپوزیت و کمترین تأثیر در تیمار ژئولیت است. در هر سه جاذب، بیشترین تأثیر کاهش نیترات در زمان ابتدایی (پنج دقیقه اول) است و در ساعت‌های پایانی روند کاهش جذب تقریباً ثابت است؛ بنابراین می‌توان دریافت که نانو Fe_3O_4 کارایی ژئولیت را در حذف نیترات از پساب شهری به میزان قابل‌توجهی افزایش می‌دهد.



شکل ۴- مقایسه روند افزایش غلظت نیترات در پساب خروجی تیمارهای مختلف نسبت به زمان



شکل ۵- مقایسه درصد جذب نیترات در جاذب‌های مورد آزمایش در زمان‌های مختلف

است. در پژوهش نائیج و همکاران (۱۳۹۱) که از مقیاس کوچک آزمایشگاهی و جریان غیرمستمر استفاده شد، مقادیر بهینه pH برابر با ۵، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و میزان جذب ۷۸ درصد به دست آمد. در مقیاس کوچک آزمایشگاهی پژوهش حاضر، ۷۰ درصد جذب برای جاذب نانوکامپوزیت به دست آمده است. همچنین بیشترین جذب توسط نانوکامپوزیت استفاده شده در pH=۵ اتفاق می‌افتد. مقایسه این دو پژوهش نشان‌دهنده این است که بیشترین جذب در pH برابر با ۵ بوده و درصد جذب نیز به هم نزدیک است. پژوهش‌های یغماییان و همکاران (۱۳۹۵)، پورخباز و همکاران (۱۳۹۸) و ویسنت مارتینز و همکاران (۲۰۲۱) نیز pH برابر با ۵ را بهترین میزان اسیدیته برای جذب نیترات دانسته‌اند؛ البته باید در نظر گرفت برای پساب شهری، pH نزدیک به ۷ است و نمی‌توان اسیدیته را برای افزایش جذب نیترات، کاهش داد؛ بنابراین میزان بهینه جذب کاهش خواهد یافت. تفاوت اصلی پژوهش حاضر با پژوهش‌های مورد بررسی، مقیاس آزمایشگاهی است. در پژوهش حاضر و در بخش مقیاس صنعتی، علاوه بر بزرگ‌تر بودن ابعاد آزمایش، تفاوت اصلی در وجود جریان مستمر و در نتیجه زمان تماس کوتاه است. این در حالی است که در پژوهش‌های مورد بررسی زمان تماس بیش از ۵۰ دقیقه بوده است، به طوری که پورخباز و همکاران (۱۳۹۸) کمترین زمان تماس را (۵۰ دقیقه) لحاظ کرده است؛ بنابراین میزان جذب نیز بیشتر از پژوهش حاضر در مقیاس صنعتی و جریان مستمر بوده است. برای حل این مشکل باید سیستم جریان مستمر به صورتی طراحی شود که زمان تماس حداقل به بیش از

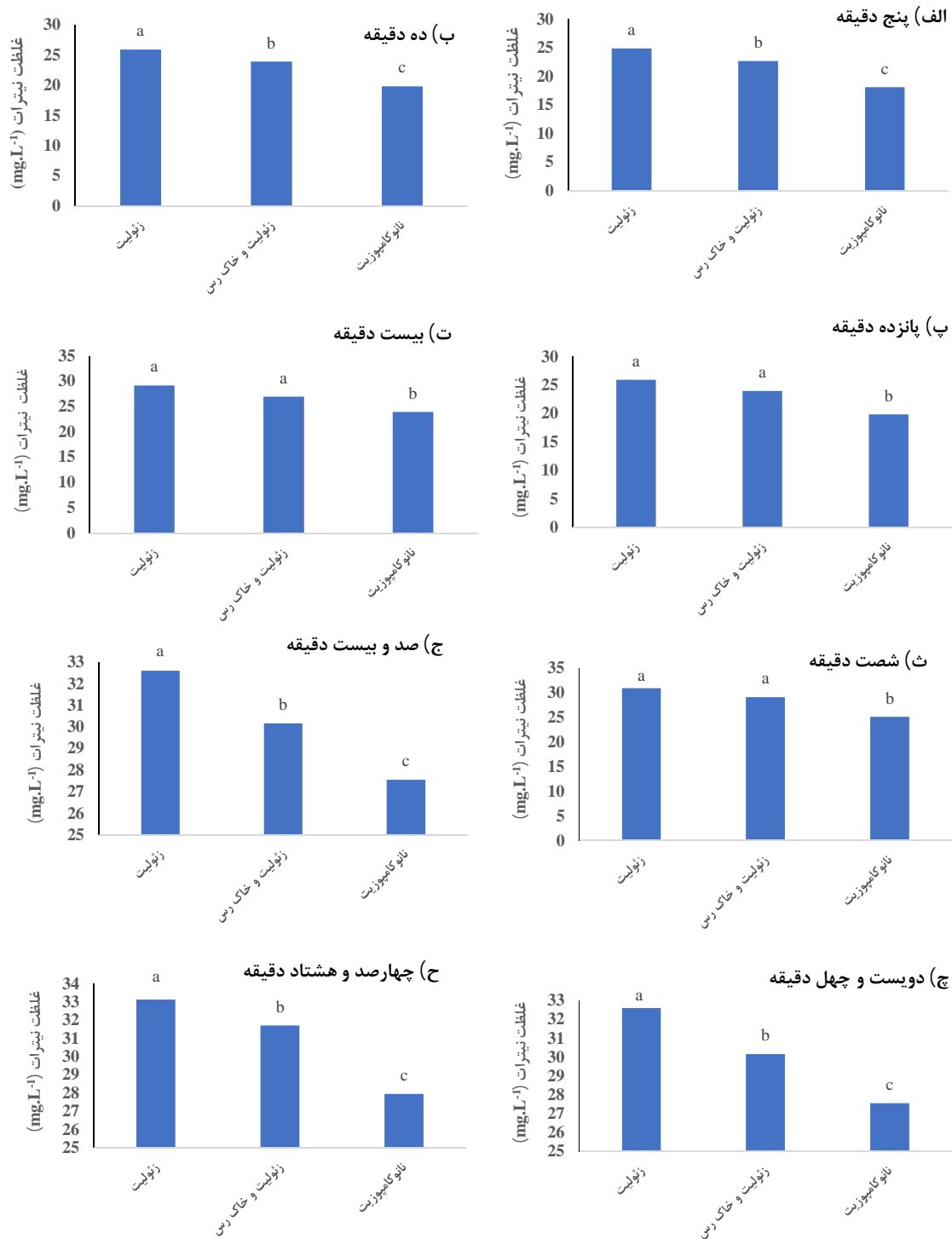
تجزیه و تحلیل آماری

نتایج تجزیه واریانس غلظت نیترات در زهاب خروجی از ستون‌ها با جاذب‌های مختلف در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۴۸۰ دقیقه بررسی و در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که جدول ۵ نشان می‌دهد، اثر نوع جاذب در زمان‌های مختلف در سطح ۱ درصد معنی‌دار شد.

نتایج مربوط به مقایسه میانگین غلظت نیترات در زهاب خروجی از ستون‌های با جاذب مختلف (شکل ۶) نشان می‌دهد که اختلاف بین غلظت نیترات در همه زمان‌های اندازه‌گیری بین جاذب نانوکامپوزیت و دو جاذب دیگر از لحاظ آماری در سطح ۱ درصد معنی‌دار است. با مقایسه میزان غلظت نیترات در جاذب‌های مختلف (شکل ۶) می‌توان گفت غلظت نیترات خروجی از جاذب نانوکامپوزیت در زمان ابتدایی آزمایش (شکل ۶-الف) نسبت به زئولیت به میزان ۲۷ درصد کمتر است و این میزان اختلاف برای زمان انتهایی آزمایش (شکل ۶-ح) به ۱۵ درصد می‌رسد. این مقدار اختلاف بین جاذب نانوکامپوزیت و جاذب رس و زئولیت در ابتدای آزمایش (شکل ۶-الف) برابر ۸ درصد و در پایان آزمایش (شکل ۶-ح) به مقدار ۴ درصد کاهش داشته است. این درصدها بیانگر تفاوت بیشتر غلظت نیترات در دو جاذب زئولیت و نانوکامپوزیت است. با توجه به اینکه ترکیب نانوکامپوزیت (زئولیت اصلاح‌شده با نانو Fe_3O_4) به علت داشتن ترکیبات نانو دارای سطح بیشتری نسبت به جاذب زئولیت و رس است، بنابراین واکنش‌پذیری این جاذب افزایش یافته و جذب نیترات در این جاذب نسبت به سایر جاذب‌ها بیشتر

تماس ۱۵ دقیقه جذب بهینه صورت گرفته است که زمان تماس کمتری نسبت به دیگر پژوهش‌ها است؛ اما باید در نظر داشت که این میزان اسیدیته بسیار پایین بوده و ایجاد آن دور از انتظار خواهد بود.

۵۰ دقیقه برسد. ضمناً می‌توان با طراحی مناسب، عبور از فیلتر را دومرحله‌ای کرد تا بیشترین جذب صورت گیرد؛ البته در پژوهش‌های بررسی‌شده، پژوهش قارلقی و همکاران (۱۳۹۵)، نشان داد که در pH برابر با ۳ و زمان



شکل ۶- مقایسه میانگین غلظت نیترات در جاذب‌های زئولیت، زئولیت و خاک رس و نانوکامپوزیت

جدول ۵- آزمون آنالیز واریانس یک طرفه ANOVA برای جاذب‌های مختلف

منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	جدول توزیع F	سطح معنی داری
بین گروهی (جاذب‌ها)	۱۲۱۹۲/۲۲	۲	۶۰۹۶/۱۱	۶۴۰۸/۱۱	۰/۰۰*
درون گروهی (تکرارها)	۵/۷۱	۶	۰/۹۵		
کل	۱۲۱۹۷/۹۳	۸			

** معنی داری در سطح ۱ درصد، * معنی داری در سطح ۵ درصد

البته باید در نظر داشت که وجود جریان مستمر سبب کاهش میزان جذب نسبت به مقیاس کوچک آزمایشگاهی شده است. با این حال، جذب اولیه نانوکامپوزیت در آزمایش مستمر (۵۶ درصد) نشان دهنده توانایی مناسب جاذب است. در صورتی که مدل فیزیکی جذب در مقیاس صنعتی به صورتی ساخته شود که بتوان زمان جذب را افزایش داد، جاذب نانوکامپوزیت استفاده شده، به عنوان جاذبی بسیار مناسب قابلیت استفاده خواهد داشت.

منابع

۱. اکبری جونوش ز. رضایی ع. و غفاری نژاد ع. ۱۴۰۱. حذف همزمان نیترات و آلودگی میکروبی آب با استفاده از فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروود فوم نیکل پوشیده شده با نانوذرات آهن و مگنتیک. سلامت و محیط زیست. ۱۵(۲): ۳۳۱-۳۴۴.
۲. پورخباز ع. زیدی ا. و مهرجو ف. ۱۳۹۸. بررسی روش حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانوفتوکاتالیست دیاکسید تیتانیم. مجله سلامت و بهداشت. ۱۰(۴): ۳۹۷-۴۱۰.
۳. جبهه ا. هدایتی س. گرگین س. رضائی ح. و هرسیج م. ۱۴۰۱. بررسی کارایی نانو سیلیس اصلاح شده با پوکه معدنی در کاهش میزان نیترات (NO_3^-) و فسفات (PO_4) آب خروجی از پساب مزارع پرورش ماهی. مجله بهره‌برداری و پرورش آبزیان. ۱۱(۲): ۱-۱۰.
۴. عباس پلنگی ع. غلامی ج. و سفیدکوهی ب. ۱۳۹۸. بررسی اثر غلظت سورفکتانت بر اصلاح ژئولیت در حذف نیترات و شبیه‌سازی آن با مدل‌های سینتیکی در ستون با بستر ثابت. مجله آب و فاضلاب. ۳۰(۳): ۷۲-۸۶.
۵. علیقارداشی ا. کاشی تراش اصفهانی ز. و نجفی ف. ۱۳۹۸. ارزیابی کارایی نانوکامپوزیت فعال شده

در مقیاس بزرگ تصفیه پساب شهری و با وجود جریان مستمر، بهینه‌سازی تعدادی از عوامل امکان‌پذیر نیست. یکی از عواملی است که در آب شهری قابلیت بهینه‌شدن ندارد و به‌طور معمول در pH تقریباً برابر با ۷، تصفیه پساب شهری صورت می‌گیرد. همچنین ویسنت مارتینز و همکاران (۲۰۲۱) نشان دادند که تغییر دما اثر کمی بر جذب خواهد داشت. آلاینده‌ها نیز در پساب شهری غلظت مشخصی ندارند. در نتیجه می‌توان بیان کرد که مهم‌ترین پارامتری که قابلیت تغییر را دارد، زمان تماس است؛ بنابراین با افزایش زمان در مقیاس صنعتی می‌توان بهترین سیستم را برای کاهش نیترات به دست آورد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت ساخته شده با نانوذرات Fe_3O_4 و ژئولیت در حذف نیترات از پساب واقعی استفاده و پژوهش با جریان مستمر انجام شد. بررسی ظرفیت جذب جاذب‌های مورد استفاده نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده توانایی زیادی در جذب نیترات از پساب دارد و سبب افزایش قابلیت جذب ژئولیت در حذف نیترات می‌شود. بیشترین میزان جذب نیترات در جاذب نانوکامپوزیت (۲۷ درصد) و کمترین میزان در تیمار ژئولیت (۱۴ درصد) پس از ۸ ساعت به دست آمد. همچنین، جذب نیترات به وسیله آزمایش کوچک مقیاس و جریان غیرمستمر ۷۰ درصد به دست آمده است؛ بنابراین وجود جریان مستمر که سبب کاهش زمان تماس و افزایش میزان جریان در تماس با نانوکامپوزیت می‌شود، سبب کاهش اثر حذف نیترات خواهد شد. نانوکامپوزیت حاصله از ژئولیت و نانو Fe_3O_4 هم به دلیل ظرفیت جذب زیاد ژئولیت و هم به دلیل دارا بودن ذرات نانو Fe_3O_4 به عنوان احیاکننده نسبت به ژئولیت دارای عملکرد بهتری در جذب نیترات بوده و می‌تواند به عنوان یک جاذب مورد اعتماد برای حذف نیترات از پساب شهری استفاده شود؛

- Magnetic Nanoparticles Functionalized with Silver to Remove Nitrates from Waters. *Water* 2021. 13: 1757.
15. Yang Y. Liu J. Zhang B. Zhao Y. and Chen X. 2017. Experimental and theoretical studies of mercury oxidation over $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts in coal-fired flue gas. *Chemical Engineering Journal*. 317: 758-765.
 - دندریمرگرافن اکساید توسط HCl برای حذف نیترات از محلول‌های سنتتیک. *مجله آب و فاضلاب*. ۳۰(۱): ۱۰۱-۱۱۶.
 ۶. قارلقی م. یزدانبخش ا. اسالمیا. و آقایانی ا. ۱۳۹۵. بررسی کارایی نانوذرات اکسید آهن جهت تصفیه پیشرفته پساب تصفیه‌خانه فاضلاب شهری. ۲۶(۱۳۵): ۱۳۰-۱۴۳.
 ۷. نائیج ا. محسنی بندپی ا. جنیدی جعفری ا. اسرافیلی ع. و رضایی ر. ۱۳۹۱. حذف نیترات از آب با استفاده از نانو ذرات آهن صفر نشانده شده بر ژئولیت. *مجله سلامت و محیط‌زیست*. ۵(۱۷): ۴۷۵-۴۸۶.
 ۸. یغمائیان ک. مهرافروز ا. پوراصلان ع. اکبریور م. و اکبریور ب. ۱۳۹۵. بررسی حذف نیترات از محلول‌های آبی با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با نشاسته پایدارشده. *مجله مهندسی بهداشت محیط*. ۳(۴): ۳۲۳-۳۳۵.
 9. Bhatnagar A. Kumar E. and Sillanpää M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*. 163(3): 317-23.
 10. Ghasemi E. Heydari A. and Sillanpää M. 2017. Superparamagnetic Fe_3O_4 @EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal of Ag(I) , Hg(II) , Mn(II) , Zn(II) , Pb(II) and Cd(II) from water and soil environmental samples. *Microchem J*. 131: 51-6.
 11. Khorshidi A. Ansari S. and Shariati S. 2022. Nitrate reduction using Fe_3O_4 -MWCNTs@PEI-Ag nanocomposite as a reusable catalyst. *J Iran Chem Soc*. 19: 3473-3480.
 12. Manikandan V. Balasubramanian B. and Bharti B. 2022. Development of ZnO/MOGAC nanocomposites for enhanced photocatalytic removal of PO_4^{3-} and NO_3^- ions from wastewater under various light irradiations. *Biomass Conv. Bioref.* <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02173-7>.
 13. Niri M. V. Mahvi A. H. Mohammadi M. J. Takdastan A. Zahedi A. and Hashemzadeh B. 2015. Kinetic study of the adsorption of natural organic matter from aqueous solution by surfactant modified zeolite. *Jundishapur J Health Sci*. 7(3): e29867.
 14. Vicente-Martínez Y. Caravaca M. Soto-Meca A. Martín-Pereira M.Á. García-Onsurbe M.d.C. Adsorption Studies on