

## فرآیند تبادل آنیونی به منظور حذف نیترات و رهاسازی آن با استفاده از ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت

راحله ملکیان<sup>۱\*</sup>، جهانگیر عابدی کوپایی<sup>۱</sup>، سید سعید اسلامیان<sup>۱</sup> و مجید افیونی<sup>۲</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۲/۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۶/۶)

### چکیده

تلفات نیتروژن از مزارع تحت آبیاری به ویژه در خاک‌های شنی سبب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی، افزایش کاربرد نیتروژن برای گیاهان و ضرر و زیان اقتصادی می‌شود. این مسأله به دلیل بار منفی نیترات و عدم تمایل ذرات خاک در جذب آن اتفاق می‌افتد. برای جلوگیری از حرکت آنیون‌ها، به موادی نیاز است که دارای تمایل جذب آنیونی بالایی باشند که این مواد به طور طبیعی در دسترس نیست. به دلیل تبادل کاتیونی بالای ژئولیت‌های طبیعی، می‌توان خصوصیات سطحی آنها را به نحوی تغییر داد که قادر به جذب ترکیبات دیگری از جمله آنیون‌ها و مواد آلی غیرقطبی نیز باشند. در این مطالعه عملکرد ژئولیت ایرانی (سمنان) اصلاح شده با سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (SMZ) در دو اندازه میلی‌متر و نانومتر در حضور یون  $\text{Cl}^-$  در حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت و بهترین مدل تجربی فرآیند تبادل یونی تعیین شد. هم‌چنین فرآیند رهاسازی نیترات توسط SMZ به‌عنوان تابعی از زمان و قدرت یونی مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج این مطالعه، SMZ در اندازه میلی‌متر قادر به جذب بیش از  $60 \text{ mmol kg}^{-1}$  نیترات و SMZ در اندازه نانومتر قادر به جذب بیش از  $80 \text{ mmol kg}^{-1}$  نیترات است، که نیترات جذب شده می‌تواند به راحتی تحت شرایط قدرت یونی مختلف رها شود. راندمان حذف برای SMZ میلی‌متری و نانومتری به ترتیب بین  $26/7\%$  تا  $82/3\%$  درصد و  $37/8\%$  تا  $85/5\%$  درصد به دست آمد. متوسط میزان نیترات رها شده از SMZ در اندازه میلی‌متر توسط آب دیونیزه  $6/92$  میلی‌مول در کیلوگرم بود، در حالی که این میزان در محلول‌های واجذب با قدرت‌های یونی  $0/03$ ،  $0/1$  و  $0/3$  مولار به ترتیب به  $14/68$ ،  $22/71$  و  $34/91$  میلی‌مول در کیلوگرم افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت، نیترات، راندمان حذف، رهاسازی، نانومتر

۱. گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ramalekian@yahoo.com

## مقدمه

طبیعی در دسترس نمی‌باشند (۷). استفاده از ژئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت (SMZ) به‌عنوان یک نوع تبادل‌کننده آنیونی سازگار با محیط زیست، در حذف آلاینده‌های آنیونی از آب مورد مطالعه قرار گرفته است (۹). هزینه کاربرد این ماده به‌عنوان یک تبادل‌کننده آنیونی حدود ۱۰٪ رزین‌های مصنوعی تبادل‌کننده آنیونی، برآورد شده است (۷).

تاکنون مطالعات اندکی در مورد جذب نیترات با استفاده از SMZ انجام شده است. از طرفی تاکنون هیچ‌گونه مطالعه‌ای روی اثر SMZ در اندازه نانومتر و هم‌چنین اثر حضور یون کلراید در غلظت‌های مختلف بر جذب نیترات صورت نگرفته است. مطالعه حاضر اولین تحقیقی است که به بررسی واجذب نیترات از ژئولیت طبیعی ایرانی اصلاح‌شده با سورفکتانت و امکان استفاده از آن به‌عنوان کود کندرهش می‌پردازد. به این ترتیب هدف کلی از مطالعه این بخش بررسی عملکرد ژئولیت ایرانی (از معادن سمنان) اصلاح‌شده با سورفکتانت در حذف نیترات در فرآیند تبادل آنیونی و بررسی امکان رهاسازی نیترات توسط این نمونه به‌عنوان کود کندرهش نیترا ته می‌باشد. به این منظور آزمایش‌های زیر انجام شد:

۱. تعیین راندمان حذف نیترات و تعیین بیشترین میزان جذب نیترات توسط SMZ
۳. بررسی تأثیر اندازه ذرات SMZ بر حذف نیترات
۴. بررسی تأثیر حضور یون  $Cl^-$  بر حذف نیترات
۵. بررسی فرآیند رهاسازی نیترات به‌عنوان تابعی از زمان و قدرت یونی

## مواد و روش‌ها

## ۱. خصوصیات ژئولیت

ژئولیت طبیعی کاربردی در این مطالعه از سنگ‌های آتشفشانی معدن سمنان تهیه شد. نتایج تعیین الگوی پراش پرتو ایکس نمونه در دامنه ۴۵-۲۵ به‌وسیله دستگاه پراش سنج پرتو اشعه ایکس (X-Ray diffractometer) نشان داد که ژئولیت مورد استفاده دارای درصد بالای کانی کلینوپتیلولایت (۸۳٪) می‌باشد

تلفات نیتروژن از مزارع تحت آبیاری به‌ویژه در خاک‌های شنی سبب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی، افزایش کاربرد نیتروژن برای گیاهان و ضرر و زیان اقتصادی می‌شود. این مسأله به‌دلیل بار منفی نیترات و عدم تمایل ذرات خاک در جذب آن اتفاق می‌افتد. برای کاهش مشکلات ناشی از آبشویی نیترات در اثر کاربرد کود، روش‌های مختلفی به منظور کنترل رهاسازی نیترات به‌کار گرفته شده است (۷). به‌طور مثال، در تحقیق وانگ و آلو، کودهای کندرهش با حلالیت کم مانند ایزوبوتیلیدن (Isobutylidene)، دی‌اوره و اوره پوشیده شده با رزین پولیولفین (Polyolefin resin-coated urea) در کاهش تلفات سریع نیترات بررسی شدند (۱۵). اما استفاده از کودهای کندرهش اغلب گران قیمت بوده و رهاسازی نیتروژن در زمان نیاز شدید گیاه به آن بسیار ناچیز است (۱۲). تلفات نیتروژن هم‌چنین می‌تواند از طریق کاربرد تبادل‌کننده‌های کاتیونی همراه با کود و کنترل رهاسازی آمونیوم کاهش یابد (۷). به‌دلیل تبادل بالای کاتیونی، کلینوپتیلولایت که نوعی ژئولیت طبیعی است، به‌عنوان تبادل‌کننده کاتیونی ارزان قیمت و اصلاح‌کننده خاک و یا به‌عنوان حامل آمونیوم به کار برده می‌شود (۷). مطالعات انجام شده تاکنون در مورد کودهای کندرهش تنها محدود به رهاسازی  $NH_4^+$  و یا  $K^+$  بوده است. چنانچه نیتروژن کاربردی به یکی از فرم‌های آنیونی مانند نیترات به‌کار برده شود، به‌دلیل دافعه موجود بین ذرات خاک و آنیون، آبشویی آن شدیدتر است (۷). در این صورت لازم است میزان بیشتری از کود نیتروژنه به‌کار برده شود تا نیاز گیاه تأمین گردد و گیاه به خوبی رشد کند. با افزایش میزان کاربرد کود، اثر سوء آن بر محیط زیست و کیفیت آب افزایش می‌یابد. به همین دلیل، تهیه کودهای کندرهش و هم‌چنین اصلاح‌کننده‌های خاک که بتوانند راندمان کود را افزایش داده و هم‌چنین آبشویی نیترات را کاهش دهند، از اهمیت زیادی برخوردار است.

برای جلوگیری از حرکت آنیون‌ها، به موادی نیاز است که دارای تمایل جذب آنیونی بالایی باشند که این مواد به‌طور

ساعت در همزن با دور ۱۵۰ دور در دقیقه مخلوط شد. مطابق با روش لی (۲۰۰۳) مخلوط حاصل به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول رویی دور ریخته شد. ژئولیت اصلاح شده حاصل دو بار با آب دیونیزه شسته شد و پس از آن هوا خشک گردید (۷). روش مشابهی برای تغییر سطح ژئولیت با اندازه ذرات نانو به کار برده شد با این تفاوت که غلظت محلول HDTMA برابر با ۷۷ mM بود.

### ۳. فرآیند حذف نیترات

یک لیتر محلول استوک نیترات پتاسیم با حل کردن مقدار مناسبی از  $KNO_3$  در آب مقطر تهیه شد. سپس غلظت‌های نیترات ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ میلی‌مولار با استفاده از محلول استوک تهیه شد. در ظروف پلی اتیلن ۵۰ میلی‌لیتری ۲/۵ گرم از SMZ و ۲۵ میلی‌لیتر از غلظت‌های به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه با دور ۱۵۰ دور بر دقیقه توسط شیکر تکان داده شدند. تمامی نمونه‌ها برای ژئولیت در اندازه میلی‌متر و نانومتر به‌طور جداگانه و در سه تکرار آماده شدند. پس از آن سوسپانسیون‌ها سانتریفیوژ شده و غلظت نیترات بخش تعادلی با استفاده از روش تقطیر با بخار آب تعیین شد (۵). میزان نیترات تبادل شده در SMZ با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد که در آن  $q_e$  میزان نیترات جذب شده توسط SMZ ( $mmol\ kg^{-1}$ )،  $M$  جرم SMZ (kg)،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی نیترات در محلول ( $mmol\ L^{-1}$ ) و  $V$  حجم محلول (L) هستند (۶). هم‌چنین راندمان حذف نیترات با استفاده از رابطه ۲ تعیین شد (۶).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad [1]$$

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad [2]$$

به منظور بررسی اثر یون رقیب  $Cl^-$  بر جذب نیترات توسط SMZ، مطالعه آزمایشگاهی برای غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۳ مولار کلراید انجام شد. مراحل انجام آزمایش همانند مراحل ذکر شده برای عدم حضور کلراید بود با این تفاوت که برای

(شکل ۱). هم‌چنین تجزیه عنصری نمونه با استفاده از دستگاه تجزیه عنصری (Spectro X-lab 2000 X-Ray) انجام شد، که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

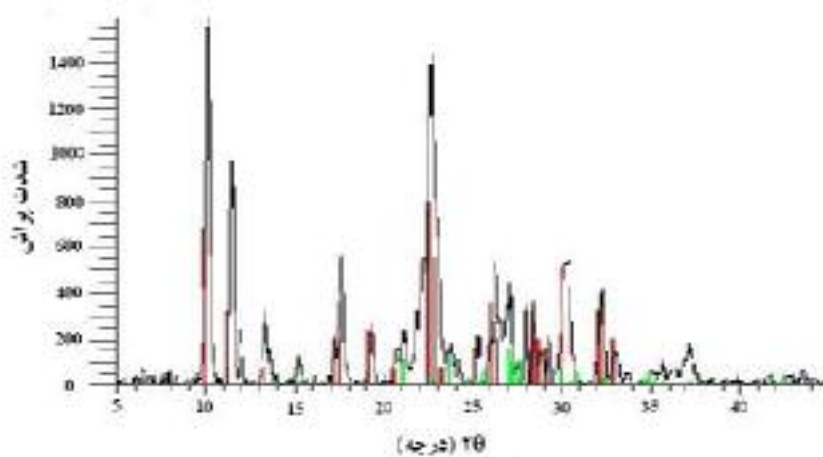
اندازه ژئولیت کاربردی بین ۰/۲ تا ۰/۸ میلی‌متر بود. برای به دست آوردن ژئولیت در اندازه نانومتر، کانی با استفاده دستگاه جت میل (Jet mill) پودر شد. متوسط اندازه ذرات پودر شده با استفاده از دستگاه تعیین‌کننده اندازه ذرات (Malvern Zetasizer 3000, UK) حدود ۳۰۰ نانومتر به دست آمد (شکل ۲).

به منظور بررسی خواص جذبی ژئولیت، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم (۱) و ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی ژئولیت (ECEC) به روش مینگ و دیکسون تعیین شد (۱۳). این آزمایش‌ها برای دو اندازه میلی‌متر و نانومتر و در سه تکرار انجام شد. مقادیر CEC برای ژئولیت میلی‌متری و نانومتری به ترتیب  $140\text{ cmol kg}^{-1}$  و  $165$  و مقادیر ECEC این نمونه‌ها به ترتیب  $70\text{ mmol kg}^{-1}$  و  $115$  تعیین شد.

### ۲. تهیه ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت

به منظور جذب آنیون‌های معدنی در سطح ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت، سطح اصلاح شده باید دارای مکان‌های تبدالی با بار مثبت باشد. این مکان‌ها زمانی شکل می‌گیرند که سورفکتانت به صورت کاملاً دو لایه‌ای (Bilayer) و یا بخشی دو لایه‌ای روی ژئولیت قرار گرفته باشد. تحقیقات پیشین نشان داده است که برای تشکیل سورفکتانت کاملاً دو لایه‌ای، نسبت HDTMA (Hexadecyltrimethylammonium) جذب شده به ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی ژئولیت (ECEC) باید ۲:۱ باشد (۲۰۰ درصد ECEC) (۹).

برای تهیه SMZ از HDTMA-Br (Merck) استفاده شد و ژئولیت به اندازه ۲۰۰ درصد ECEC تغییر سطح داده شد. به این منظور ۶۰ گرم از ژئولیت در اندازه میلی‌متر با ۱۸۰ میلی‌لیتر از محلول HDTMA با غلظت ۴۷ mM به مدت ۲۴

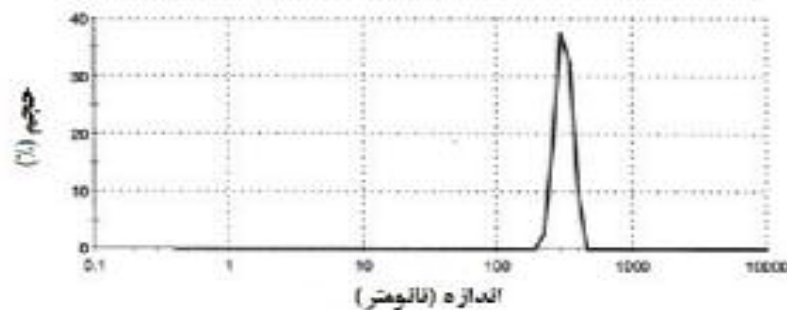


شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه زئولیت مورد مطالعه (□): کلینوپتیلولایت (۸۳٪) و (■): فلدسپار (۱۷٪)

جدول ۱. نتایج تجزیه عنصری کانی مورد مطالعه

عنصر	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	LOI*
درصد وزنی	۶۵/۹۰	۱۱/۲۰	۲/۱۰	۲/۳۱	۳/۲۰	۱/۲۵	۰/۵۲	۱۱/۸۹

\*: درصد کلی آب و مواد فرار (Loss of ignition)



	قطر (میکرومتر)	حجم (%)	عرض (میکرومتر)
Peak 1:	311.7	100.0	43.33
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

شکل ۲. توزیع ذرات کانی پودر شده

#### ۴. ایزوترم‌های تبادل یونی

به منظور توضیح نیترات جذب شده توسط SMZ، ایزوترم‌های جذب فروندلیخ و لانگمویر به ترتیب به صورت معادلات ۳ و ۴ استفاده شدند (۶).

آماده‌سازی محلول استوک و هم‌چنین غلظت‌های نیترات بین ۲ تا ۲۰ میلی‌مولار به جای آب مقطر از محلول‌های الکترولیت زمینه با غلظت‌های ۰/۰۳، ۰/۱ و ۰/۳ مولار کلرید سدیم استفاده شد.

محلول‌هایی با قدرت‌های یونی ۰/۳، ۰/۱ و ۰/۳ مولار در ظروف پلی اتیلن ۵۰ میلی‌لیتری برای زمان‌های مختلف ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲، ۸ و ۱۶ ساعت، در دمای آزمایشگاه و در دور ۱۵۰ دور بر دقیقه توسط شیکر تکان داده شد. پس از آن سوسپانسیون‌ها سانتریفیوژ شده و غلظت نیترات در محلول تعادل رویی با استفاده از روش تقطیر با بخار آب اندازه‌گیری شد (۵). به این ترتیب میزان نیترات رها شده در هر زمان و برای هر قدرت یونی تعیین شد.

## نتایج و بحث

### ۱. راندمان حذف نیترات

شکل ۳ راندمان حذف نیترات را در حضور غلظت‌های مختلف یون رقیب CF و برای دو اندازه ذرات میلی‌متر و نانومتر SMZ نشان می‌دهد. نمونه SMZ اصلاح شده به اندازه ۲۰۰ درصد ECEC دارای کارایی بالایی در حذف نیترات است. این نتیجه دارای تضاد بارزی با رفتار کلینوپتیلولایت می‌باشد. کلینوپتیلولایت هیچ‌گونه تمایلی در برداشت و حذف نیترات نشان نمی‌دهد (۱۴).

### الف) اثر غلظت اولیه نیترات

نتایج نشان داد که غلظت اولیه نیترات عامل مؤثری در راندمان حذف نیترات می‌باشد (شکل ۳). با افزایش غلظت اولیه نیترات راندمان حذف به تدریج کاهش یافت. نتیجه به‌دست آمده مطابق با نتایج تحقیقات پیشین است (۷ و ۱۴). در این تحقیقات بیشترین راندمان حذف نیترات حدود ۸۰٪ گزارش شد و کاهش راندمان حذف در اثر افزایش غلظت اولیه نیترات گزارش شد. از طرفی با افزایش غلظت اولیه نیترات میزان بارگذاری نیترات روی SMZ افزایش می‌یابد. این نتیجه در جدول ۲ قابل مشاهده است.

### ب) اثر اندازه SMZ

نتایج هم‌چنین نشان داد که اندازه SMZ در راندمان حذف

$$q = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad [3]$$

$$q = \frac{bq_m C_e}{(1 + bC_e)} \quad [4]$$

که در آنها  $q$  میزان نیترات جذب شده (mmol/kg) و  $C_e$  غلظت تعادلی نیترات در محلول (mM) می‌باشند. پارامترهای دیگر ثابت‌های ایزوترم‌های جذب را نشان می‌دهند که پارامترهای موجود در هر ایزوترم از طریق برازش دادن بر داده‌های آزمایشگاهی و توسط نرم‌افزار DataFit تعیین شدند. بررسی تطابق بین داده‌های اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده توسط مدل‌ها با استفاده از پارامترهای آماری  $R^2$  و SEE انجام شد و به ترتیب از طریق روابط ۵ و ۶ تعیین شدند.

$$R^2 = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n ((q_e)_i - \bar{q}_e)((q_p)_i - \bar{q}_p)}{\left( \sum_{i=1}^n ((q_e)_i - \bar{q}_e)^2 \right)^{1/2} \left( \sum_{i=1}^n ((q_p)_i - \bar{q}_p)^2 \right)^{1/2}} \right\}^2 \quad [5]$$

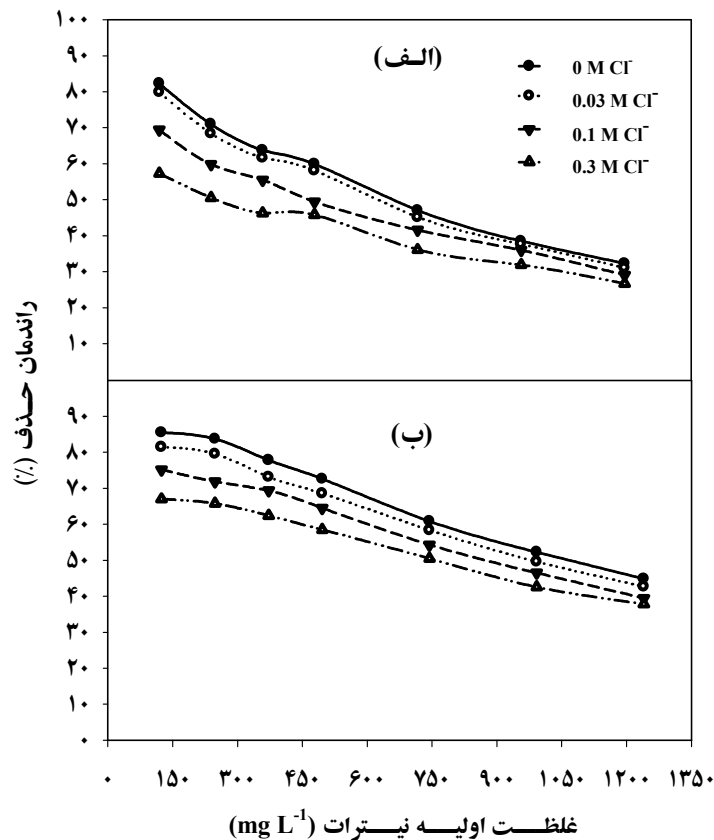
$$SEE = \sqrt{1 - \left( \frac{\sum_{i=1}^n (q_e - q_p)^2}{n - 2} \right)^{1/2}} \quad [6]$$

که در آنها  $q_e$  میزان نیترات جذب اندازه‌گیری شده (mmol/kg) و  $q_p$  مقدار جذب پیش‌بینی شده توسط مدل (mmol/kg) و  $n$  تعداد نمونه‌ها هستند. کوچک بودن مقدار SEE و بزرگ بودن مقدار  $R^2$  نشان‌دهنده تطابق بهتر بین داده‌های اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده می‌باشد.

### ۵. فرآیند رهاسازی نیترات

بررسی رهاسازی نیترات توسط SMZ، روی نمونه SMZ در اندازه میلی‌متر و به‌عنوان تابعی از زمان و قدرت‌های یونی مختلف (آب دیونیزه (DW)، کلرید سدیم ۰/۳، ۰/۱ و ۰/۳ مولار) و در سه تکرار انجام شد.

به این منظور ابتدا بارگذاری SMZ در اندازه میلی‌متر توسط نیترات با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌مولار انجام شد. سپس ۲/۵ گرم SMZ بارگذاری شده با نیترات با ۲۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه و یا



شکل ۳. راندمان حذف نیترات در غلظت‌های مختلف  $Cl^-$  توسط SMZ در اندازه‌های میلی‌متر (الف) و نانومتر (ب)

میزان HDTMA جذب شده توسط کلینوپتیلولایت افزایش می‌یابد. براساس گزارش آنها هر چه میزان جذب HDTMA افزایش یابد، اثر بخشی آن نیز افزایش می‌یابد. آنها هم‌چنین میزان فسفات جذب شده بیشتری را در SMZ با اندازه کوچک‌تر مشاهده کردند (۳).

### ج) اثر حضور یون $Cl^-$

شکل ۳ راندمان حذف نیترات را در عدم حضور یون رقیب و هم‌چنین در حضور یون رقیب  $Cl^-$  و در غلظت‌های مختلف آن (۰/۰۳، ۰/۱ و ۰/۳ مولار) نشان می‌دهد. مطابق این شکل حضور کلراید تا حدودی در راندمان حذف تأثیر داشته است، گرچه این تأثیر چندان چشمگیر نمی‌باشد. بیشترین میزان راندمان حذف در صورت عدم حضور کلراید برای SMZ در اندازه میلی‌متر ۸۲/۲۶ درصد است که این میزان در بیشترین

نیترات مؤثر است. راندمان حذف برای SMZ میلی‌متری بین ۲۶/۶۸ تا ۸۲/۲۶ درصد بود، در حالی که این مقادیر برای اندازه نانومتر بین ۳۷/۸۴ تا ۸۵/۴۹ درصد به‌دست آمدند (شکل ۳). نتایج اندازه‌گیری ECEC زئولیت کلینوپتیلولایت برای دو اندازه میلی‌متر و نانومتر نشان داد که با کوچک‌شدن اندازه ذرات، میزان ECEC افزایش می‌یابد (به‌ترتیب  $70$  و  $115 \text{ mmol kg}^{-1}$  برای اندازه میلی‌متر و نانومتر). در واقع با کوچک‌شدن اندازه ذرات، سایت‌های تبادل کاتیونی سطحی افزایش می‌یابد (۱۶). به همین دلیل با اصلاح‌کردن زئولیت توسط سورفکتانت و تغییر بار سطحی آن، سایت‌های تبادل خارجی بیشتری در اختیار آنیون‌ها برای SMZ در اندازه نانومتر نیز قرار می‌گیرد. رنویک و همکاران در بررسی حذف فسفات توسط کلینوپتیلولایت اصلاح شده در دو اندازه  $0/5$  -  $0/25$  میلی‌متر و کوچک‌تر از  $0/122$  میلی‌متر نشان دادند که با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات،

جدول ۲. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد تخمین برای  $\text{NO}_3^-$  جذب شده از محلول‌هایی با غلظت‌های  $0/03$ ،  $0/1$  و  $0/3$  مولار  $\text{Na}^+$ ، توسط زئولیت با اندازه‌های میلی‌متر و نانومتر

مدل	زئولیت اصلاح شده میلی‌متری				زئولیت اصلاح شده نانومتری			
	0	0/03	0/1	0/3	0	0/03	0/1	0/3
فروندلیخ								
K	29/14	27/41	21/33	16/11	40/03	35/33	30/32	24/40
1/n	0/327	0/336	0/406	0/468	0/357	0/383	0/409	0/466
R <sup>2</sup>	0/961	0/958	0/967	0/964	0/967	0/967	0/956	0/967
SEE	3/886	3/885	3/389	3/268	5/305	5/062	5/498	4/493
لانگمویر								
q <sub>m</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )	71/91	70/36	72/28	71/38	99/24	98/28	95/52	97/26
b (L mmol <sup>-1</sup> )	0/592	0/538	0/320	0/213	0/684	0/522	0/402	0/272
R <sup>2</sup>	0/988	0/989	0/993	0/993	0/995	0/997	0/999	0/998
SEE	2/139	1/991	1/539	1/419	2/159	1/430	0/872	1/017

بالای آن نیز SMZ از کارایی بالایی در حذف نیترات برخوردار است. به عبارت دیگر SMZ تمایل بیشتری در جذب نیترات در مقایسه با کلراید از خود نشان می‌دهد. این مسأله می‌تواند به ساختار یونی کلراید در ارتباط باشد. کلراید دارای ساختار کروی بوده و دارای شعاع هیدراته مشابه با بروماید می‌باشد ( $3/32 \text{ \AA}$  برای  $\text{Cl}^-$  و  $3/30 \text{ \AA}$  برای  $\text{Br}^-$ )، بنابراین بروماید تمایل چندانی در جابه‌جایی با یون کلراید از خود نشان نمی‌دهد (۱۴). این نتیجه با نتایج ارائه شده توسط شیک و همکاران همخوانی دارد. آنها انتخاب یونی را در محلول حاوی یون‌های  $\text{NO}_3^-$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{HCO}_3^-$  به صورت افزایشی به ترتیب زیر ارائه کردند (۱۴):



لی و همکاران نیز تمایل بیشتر جذب نیترات توسط SMZ را در مقایسه با کرومات گزارش کردند (۱۱). زانگ و همکاران در بررسی میزان جذب پرکلرایت توسط SMZ در حضور یون‌های رقیب  $\text{OH}^-$ ،  $\text{CO}_3^{2-}$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{NO}_3^-$  با غلظت  $10^{-3}$  میلی‌مولار، گزارش کردند که تنها حضور  $\text{NO}_3^-$  توانسته است ایزوترم جذب پرکلرایت را به‌طور چشمگیری تغییر دهد (۱۷).

غلظت کلراید ( $0/3$  مولار) به  $57/27$  درصد رسید. در این نمونه SMZ، کمترین میزان راندمان حذف  $32/26$  درصد برای عدم حضور کلراید و  $26/68$  درصد برای بیشترین غلظت کلراید به‌دست آمد. در نمونه SMZ با اندازه نانومتر، بیشترین و کمترین میزان راندمان حذف برای عدم حضور کلراید به ترتیب  $44/88$  و  $85/49$  درصد و برای بیشترین غلظت کلراید به ترتیب  $67$  و  $37/84$  درصد تعیین شد (شکل ۳).

کاهش یافتن راندمان حذف در اثر حضور  $\text{Cl}^-$  تأییدکننده این واقعیت است که حذف آلاینده آنیونی نیترات توسط SMZ به دلیل تبادل آنیونی سطحی می‌باشد (۱۰). لی نیز در بررسی تأثیر قدرت یونی بر حذف کرومات توسط SMZ، کاهش چشمگیری در میزان برداشت کرومات در اثر افزایش قدرت یونی و اثر رقابتی  $\text{Cl}^-$  مشاهده کرد (۸).

میزان کاهش راندمان حذف در اثر حضور  $\text{Cl}^-$  در غلظت‌های پایین نیترات بیشتر بود (شکل ۳). به این ترتیب غلظت اولیه نیترات عامل مؤثری در میزان برداشت آن توسط SMZ و در حضور یون‌های رقیب می‌باشد. اما چنانچه در شکل ۳ نشان داده شده است، حتی در حضور  $\text{Cl}^-$  و در غلظت‌های

مطلوب جذب این پارامتر بین صفر و یک قرار دارد، ۲. برای شرایط نامناسب جذب  $R_L$  بزرگتر از یک می‌باشد، ۳. برای جذب به صورت خطی  $R_L$  برابر با یک و ۴. برای جذب برگشت‌ناپذیر  $R_L$  برابر صفر است (۲).

بررسی تغییرات میزان  $R_L$  در غلظت‌های اولیه متفاوت نیترات و برای دو اندازه میلی‌متر و نانومتر ژئولیت و در غلظت‌های متفاوت  $Cl^-$  نشان داد که مقادیر  $R_L$  در همه تیمارها بین صفر تا یک قرار گرفته است (شکل ۴). قرار گرفتن  $R_L$  در این محدوده نشان‌دهنده این واقعیت است که شرایط حذف نیترات شرایط توسط نمونه SMZ به کار گرفته شده در این مطالعه مطلوب می‌باشد.

با توجه به پارامتر  $q_m$  موجود در مدل لانگمویر برای SMZ در دو اندازه میلی‌متر و نانومتر و برای غلظت‌های متفاوت  $Cl^-$  می‌توان ظرفیت جذب SMZ را تعیین نمود (۶). مقدار ظرفیت جذب نیترات برای ژئولیت در اندازه میلی‌متر و برای غلظت‌های متفاوت کلراید بین ۷۰/۳۶ تا ۷۲/۲۸ میلی‌مول در کیلوگرم به دست آمد. مقدار ظرفیت جذب به دست آمده توسط لانگمویر نزدیک به مقدار ظرفیت جذب مورد انتظار یعنی ۷۰ میلی‌مول در کیلوگرم می‌باشد. نتایج نشان داد که با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات SMZ، میزان ظرفیت جذب آن افزایش می‌یابد (جدول ۲). ظرفیت جذب نیترات برای SMZ در اندازه نانومتر بین ۹۵/۵۲ تا ۹۹/۲۴ میلی‌مول در کیلوگرم به دست آمد که نزدیک به مقدار مورد انتظار یعنی ۱۱۵ میلی‌مول در کیلوگرم می‌باشد. لی ظرفیت جذب نیترات را روی ژئولیت طبیعی آمریکا اصلاح شده به اندازه ۲۰۰ درصد ECEC، ۹۱ میلی‌مول در کیلوگرم به دست آورد (۷).

مقدار پارامتر  $1/n$  در مدل فروندلیخ مقیاسی برای شدت تبادل یونی است. با توجه به جدول ۲، این مقدار برای SMZ در اندازه میلی‌متر بین ۰/۳۲۷ تا ۰/۴۶۸ و برای SMZ در اندازه نانومتر بین ۰/۳۵۷ تا ۰/۴۶۶ می‌باشد. کوچک‌تر از یک بودن این پارامتر نشان می‌دهد که شرایط حذف نیترات برای ژئولیت اصلاح‌شده ایرانی مناسب است (۴).

ذکر این نکته حائز اهمیت است که غلظت آنیون‌های موجود در محلول در ترتیب انتخاب آنها توسط SMZ دارای اهمیت می‌باشد (۲ و ۱۴). در این مطالعه نیز تمایل SMZ در جذب کلراید در غلظت ۰/۰۳ مولار با غلظت ۰/۳ مولار یکسان نبوده و با افزایش غلظت کلراید بر تمایل جذب آن افزوده می‌شود (شکل ۳).

## ۲. ایزوترم‌های جذب نیترات

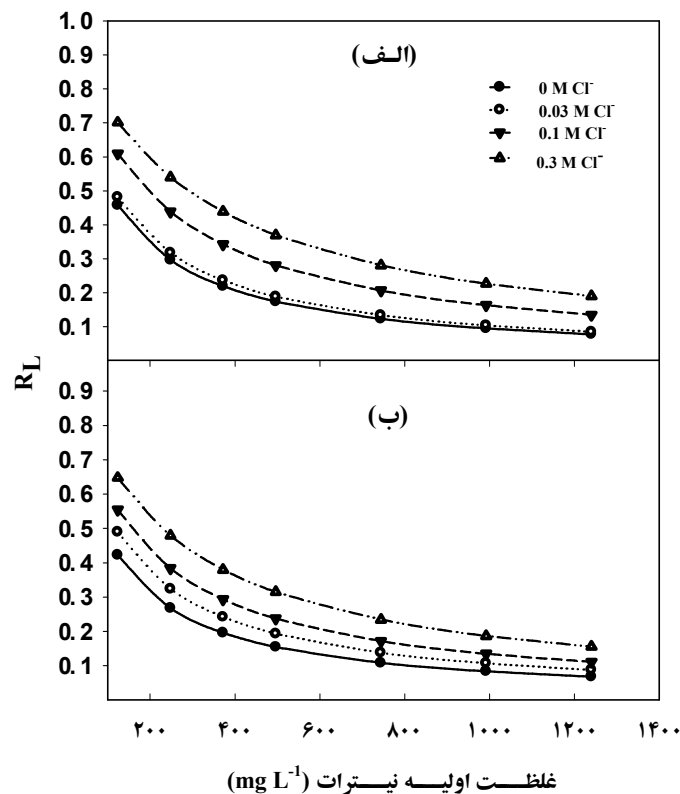
نتایج برآزش داده‌های آزمایشگاهی ایزوترم جذب بر مدل‌های لانگمویر و فروندلیخ در جدول ۲ ارائه شده است. بررسی پارامترهای آماری  $R^2$  و SEE نشان داد که هر دو مدل به خوبی قادر به تشریح داده‌های آزمایشگاهی برای دو اندازه میلی‌متر و نانومتر SMZ و برای غلظت‌های مختلف  $Cl^-$  می‌باشند و مدل لانگمویر در توصیف داده‌های آزمایشگاهی از عملکرد بالاتری برخوردار است (جدول ۲). مقادیر  $R^2$  برای دو اندازه SMZ و غلظت‌های مختلف  $Cl^-$  برای مدل فروندلیخ بین ۰/۹۶۵ تا ۰/۹۶۷ بود، در حالی که این مقادیر برای مدل لانگمویر بین ۰/۹۸۸ تا ۰/۹۹۹ به دست آمد. از طرفی مقادیر SEE برای مدل فروندلیخ بین ۳/۲۶۸ تا ۵/۴۹۸ و برای مدل لانگمویر بین ۰/۸۷۲ تا ۲/۱۵۹ بودند. عملکرد مناسب مدل لانگمویر در تشریح ایزوترم جذب نیترات روی SMZ در تحقیقات لی و شیک و همکاران نیز مشاهده شد (۷ و ۱۴).

با بررسی و آنالیز بیشتر معادله لانگمویر، پارامتر بدون بعد  $R_L$  با استفاده از رابطه ۷ به دست می‌آید (۲).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad [7]$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه نیترات برحسب میلی‌گرم در لیتر و  $b$  پارامتر ثابت مدل لانگمویر می‌باشد. پارامتر  $R_L$  به عنوان شاخص قابل اطمینان جذب و یا فاکتور جدایی (Separation factor) در نظر گرفته می‌شود. چهار حالت ممکن است برای این پارامتر وجود داشته باشد: ۱. برای شرایط





شکل ۴. تغییرات فاکتور جدایی ( $R_L$ ) به صورت تابعی از غلظت اولیه نیترات برای غلظت‌های ۰، ۰/۰۳، ۰/۱ و ۰/۳ مولار کلراید و زئولیت در اندازه میلی‌متر (الف) و نانومتر (ب)

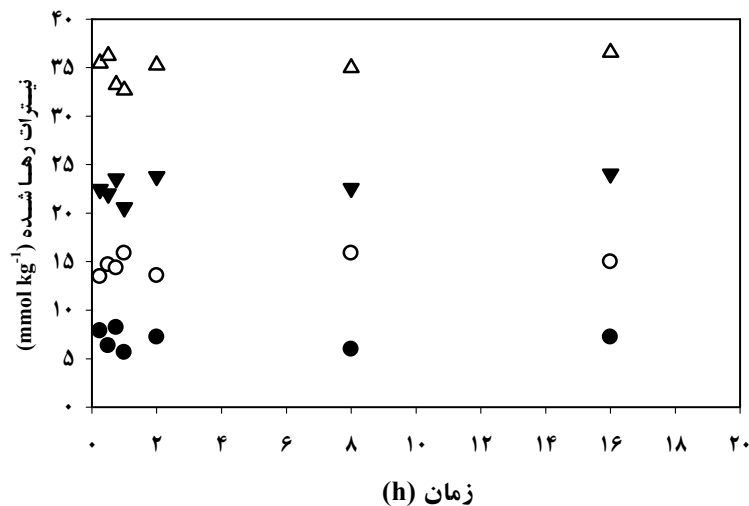
ECEC همخوانی دارد. وی با شش بار تکرار فرآیند رهاسازی نشان داد که بیشترین میزان رهاسازی در اولین تکرار به دست می‌آید و تکرار فرآیند رهاسازی سبب رهاسازی بیشتر نیترات خواهد شد (۷).

نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش قدرت یونی میزان نیترات رها شده از SMZ افزایش می‌یابد (شکل ۵). متوسط میزان نیترات رها شده توسط آب دیونیزه ۶/۹۲ میلی‌مول در کیلوگرم بود، در حالی که این میزان در محلول‌های واجذب با قدرت‌های یونی ۰/۰۳، ۰/۱ و ۰/۳ مولار به ترتیب به ۱۴/۶۸، ۲۲/۷۱ و ۳۴/۹۱ میلی‌مول در کیلوگرم افزایش یافت. از آنجایی که رهاسازی نیترات از سطح SMZ به فرآیند تبادل آنیونی نسبت داده می‌شود (۷)، در اثر افزایش قدرت یونی در محلول واجذب، رقابت الکترولیت زمینه  $Cl^-$  در مقابل نیترات در اشغال سایت‌های جذب افزایش یافته و به همین دلیل

### ۳. فرآیند رهاسازی نیترات

در این تحقیق رهاسازی نیترات بارگذاری شده روی زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت در اندازه میلی‌متر تحت تأثیر قدرت‌های متخلف یونی (۰/۰۳، ۰/۱ و ۰/۳ مولار) و همچنین توسط آب دیونیزه در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر گزارش شده، متوسط مقادیر سه تکرار نمونه در هر آزمایش می‌باشند.

سینتیک رهاسازی نیترات برای تیمارهای مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به این که میزان نیترات رها شده نسبت به زمان تغییر چندانی ندارد، رهاسازی نیترات از سطح SMZ به نوعی لحظه‌ای است. به همین دلیل برآزش داده‌های واجذب بر مدل‌های واجذب امکان‌پذیر نمی‌باشد. نتیجه به دست آمده با نتایج گزارش شده توسط لی در بررسی رهاسازی نیترات از زئولیت اصلاح شده با درصد‌های مختلف



شکل ۵. سینتیک رهاسازی نیترات توسط SMZ در اندازه میلی‌متر و برای محلول‌های واجذب :  
آب دیونیزه (●)، ۰/۳ مولار NaCl (○)، ۰/۱ مولار NaCl (▼) و ۰/۳ مولار NaCl (Δ).

جذب شده می‌تواند به راحتی تحت شرایط قدرت یونی مختلف رها شود. نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان داد که SMZ یک تبادل‌کننده مناسب برای یون نیترات بوده و به این ترتیب می‌تواند به خوبی به منظور حذف نیترات به کار برده شود. از طرفی امکان استفاده از SMZ بارگذاری شده با نیترات، برای کاربرد به عنوان کود کندرهش و به منظور کنترل آلودگی نیترات میسر است.

### سپاسگزاری

بدین وسیله از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (پروژه شماره ۸۷۰۴۱۶۸۹) و دانشگاه صنعتی اصفهان، به دلیل حمایت‌های مادی در انجام این تحقیق سپاسگزاری می‌شود.

رهاسازی مقدار بیشتری از نیترات را نتیجه می‌دهد. نتیجه این آزمایش نشان می‌دهد که نیترات جذب شده توسط SMZ می‌تواند به آسانی توسط آن به داخل محلول آزاد شود. این فرآیند در تهیه کودهای کندرهش از اهمیت زیادی برخوردار است.

### نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که غلظت اولیه نیترات و اندازه SMZ بر راندمان حذف نیترات مؤثر بوده و حضور کلراید نیز تا حدودی در راندمان حذف نیترات تأثیر دارد. داده‌های نیترات تبادل یافته به خوبی به مدل‌های فروندلیخ و لانگمویر برازش داده شدند. SMZ در اندازه میلی‌متر قادر به جذب بیش از  $60 \text{ mmol kg}^{-1}$  نیترات و SMZ در اندازه نانومتر قادر به جذب بیش از  $80 \text{ mmol kg}^{-1}$  نیترات می‌باشد، که نیترات

### منابع مورد استفاده

1. Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity, PP. 891-901. In: Black, C. A. (Ed.), Method of Soil Analysis. SSSA, Madison, Wisc.
2. Haggerty, G. M. and R. S. Bowman. 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. Environ. Sci. Technol. 28(3): 452-458.
3. Hrenovic, J., M. Rozic, L. Sekovanic and A. Anic-Vucinic. 2008. Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria. J. Hazard. Mater. 156(1-3): 576-582.

4. Karadag, D., Y. Koc, M. Turan and B. Armagan. 2006. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* 136(3): 604-609.
5. Keeney, D. R. and D. W. Nelson. 1982. Nitrogen inorganic forms, PP.643-698. *In: Page, A. L. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 2, 2<sup>nd</sup> ed., Agronomy monogr. 9, ASA and SSSA, Madison, WI. USA.*
6. Lei, L. C., X. J. Li and X. W. Zhang. 2008. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Sep. Purif. Technol.* 58(3): 359-366.
7. Li, Z. 2003. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. *Micropor. Mesopor. Mat.* 61(1-3): 181-188.
8. Li, Z. H. 2004. Influence of solution pH and ionic strength on chromate uptake by surfactant-modified zeolite. *J. Environ. Eng. ASCE* 130(2): 205-208.
9. Li, Z. H. and R. S. Bowman. 1997. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol.* 31(8): 2407-2412.
10. Li, Z. H. and R. S. Bowman. 2001. Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Res.* 35(16): 3771-3776.
11. Li, Z. H., I. Anghel and R. S. Bowman. 1998. Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite. *J. Dispers. Sci. Technol.* 19(6-7): 843-857.
12. Miller, R. W. and D. T. Gardiner. 1998. *Soils in Our Environment*. 8<sup>th</sup> ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
13. Ming, D. W. and J. B. Dixon. 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays Clay Miner.* 35(6): 463-468.
14. Schick, J., P. Caillet, J. L. Paillaud, J. Patarin and C. Mangold-Callarec. 2010. Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. *Micropor. Mesopor. Mat.* 132(3): 395-400.
15. Wang, F. L. and A. K. Alva. 1996. Leaching of nitrogen from slow-release urea sources in sandy soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60(5): 1454-1458.
16. Wang, Y. Q., S. J. Liu, Z. Xu, T. W. Han, S. Chuan and T. Zhu. 2006. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* 136(3): 735-740.
17. Zhang, P. F., D. M. Avudzeaga and R. S. Bowman. 2007. Removal of perchlorate from contaminated waters using surfactant-modified zeolite. *J. Environ. Qual.* 36(4): 1069-1075.

## Ion-Exchange Process for Nitrate Removal and Release Using Surfactant Modified Zeolite

R. Malekian<sup>1\*</sup>, J. Abedi-Koupai<sup>1</sup>, S. S. Eslamian<sup>1</sup> and M. Afyuni<sup>2</sup>

(Received : Feb. 21-2012 ; Accepted : Aug. 27-2012)

### Abstract

Nitrogen (N) loss from irrigated cropland, particularly sandy soils, significantly contributes to nitrate contamination in surface and groundwater and increases N applications to crops. This is because negatively charged nitrate normally does not have much affinity to soil particles. To retard the movement of nitrate, materials should have high affinity for anions, which most naturally occurring minerals do not have. The cation-exchange properties of natural zeolites can be exploited to modify their surface chemistries so that other classes of compounds, particularly anions and non-polar organics are retained. In this study, the ability to remove nitrate from aqueous solutions with different  $\text{Cl}^-$  concentrations using Iranian zeolite (Semnan) modified by hexadecyltrimethylammonium bromide in millimeter and nanometer particle sizes was determined and the equilibrium isotherms were characterized. The nitrate release as affected by time and ionic strength was also evaluated. It was demonstrated that SMZ is capable of adsorbing more than  $60 \text{ mmol kg}^{-1}$  and  $80 \text{ mmol kg}^{-1}$  nitrate in millimeter and nanometer sizes, respectively, and adsorbed nitrate can be easily released under different ionic strengths. The millimeter and nanometer-sized SMZ showed 26.7% to 82.3% and 37.8% to 85.5% nitrate removal efficiency, respectively. The average of nitrate released by millimeter-sized SMZ was  $6.92 \text{ mmol kg}^{-1}$  in deionized water while it was 14.68, 22.71, and  $34.91 \text{ mmol kg}^{-1}$  in releasing solutions with ionic strengths of 0.03, 0.1, and 0.3 M, respectively.

**Keywords:** Surfactant modified zeolite, Nitrate, Removal efficiency, Release, Nanometer.

---

1. Dept. of Water Eng., College of Agric., Isf. Univ. Technol., Isfahan, Iran.

2. Dept. of Soil Sci., College of Agric., Isf. Univ. Technol., Isfahan, Iran.

\*: Corresponding Author, Email: ramalekian@yahoo.com