

استفاده از نانوجاذب برگ راش اصلاح شده در حذف نیترات از محلول‌های آبی در سیستم پیوسته

طیبه دهقان^۱، محمدعلی غلامی سفید کوهی^۱، مجتبی خوش‌روش^۱ و نرگس صمدانی لنگرودی^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۹/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۶/۱۹)

چکیده

در این پژوهش، کارایی حذف نیترات توسط جاذب برگ راش در آزمایش‌های ناپیوسته و پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا طی آزمایش‌های ناپیوسته، اثر pH، زمان تماس، جرم جاذب و غلظت اولیه نیترات بر حذف نیترات بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH، بازدهی و ظرفیت جذب کاهش یافت و جذب نیترات توسط میلی و نانوجاذب برگ راش به ترتیب ۱۲۰ و ۹۰ دقیقه پس از شروع آزمایش به تعادل رسید. با افزایش غلظت نیترات، بازدهی حذف نیترات میلی و نانوجاذب برگ راش به ترتیب از ۵۹/۲ به ۳۹/۷ و از ۸۲/۱ به ۶۹/۹ درصد کاهش یافت. در ادامه طی آزمایش‌های پیوسته دبی‌های ۵، ۸ و ۱۱ میلی‌لیتر در دقیقه و غلظت‌های نیترات ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد که با افزایش غلظت نیترات از ۱۵ به ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر زمان اشباع برای میلی جاذب برگ راش از ۲۴۰ به ۱۵۰ دقیقه و برای نانوجاذب برگ راش از ۳۶۰ به ۲۷۰ دقیقه کاهش یافت. مدل‌های توماس، دوز-پاسخ و یون-نلسون بر نتایج حاصل از آزمایش‌های پیوسته برازش داده شدند. مدل توماس با دقت بالایی بر داده‌های آزمایشگاهی برازش یافت. درمقایسه جاذب‌ها، نانوجاذب دارای قابلیت جذب بیشتری بوده است.

واژه‌های کلیدی: آزمایش ناپیوسته، برگ راش، ستون بستر-ثابت، نانوجاذب

۱. گروه مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۲. گروه شیمی، دانشگاه گلستان، ایران

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: ma.gholami@sanru.ac.ir

مقدمه

نیروژن برای رشد و توسعه گیاهان ضروری است. کشاورزان برای تأمین نیروژن مورد نیاز گیاهان از کودهای نیتروژنی استفاده می‌کنند. بررسی‌ها نشان داده است که بیش از ۵۰ درصد نیترات کودهای نیتروژنی، قبل از اینکه توسط گیاهان جذب شود، از خاک خارج شده و وارد منابع آبی می‌شود (۱). افزایش غلظت نیترات باعث مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی از جمله یوتریفیکاسیون، بیماری متهموگلوبینمیا در نوزادان، دیابت در کودکان و افزایش احتمال بروز سرطان بر اثر تشکیل نیتروزوآمین‌ها می‌شود (۴). یکی از روش‌های مؤثر و ارزان قیمت برای حذف و کاهش نیترات، جذب سطحی است. تاکنون جاذب‌های زیادی از جمله خاک اره درخت کاج (۱۳)، ساقه ذرت (۶)، بیوجار بامبو (۲۶) و پوست پیاز (۱۹) برای حذف و کاهش نیترات به کار برده شده‌اند. امروزه فناوری نانو، یک تکنولوژی کلیدی و مؤثر در علم و صنعت است. این فناوری به دلیل قابلیت زیاد در تعیین و کنترل منابع آلوده کننده، تأثیر قابل ملاحظه‌ای در رفع مشکلات زیست‌محیطی دارد. فناوری نانو به دلیل افزایش سطح تماس با جاذب و واکنش پذیری بالا برای کاهش آلودگی و حذف آلاینده‌ها از منابع آبی به کار برده شده است. در بررسی تأثیر نانوجاذب‌ها بر حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از سیستم جذب پیوسته خاک، گزارش شد که مقدار نیترات جذب شده و ظرفیت جذب با افزایش غلظت نیترات ورودی افزایش یافت (۳). در تحقیقی از زباله بور به عنوان جاذب برای جذب نیترات و فسفات در آزمایش‌های ناپیوسته و پیوسته، استفاده شد. نتایج آزمایش‌های ناپیوسته نشان داد که داده‌های آزمایش با مدل لانگمیر بهترین تطابق را داشت. بیشینه ظرفیت جذب برای نیترات و فسفات به ترتیب ۶۳/۲ و ۵۲/۵ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های پیوسته نشان داد که با افزایش ارتفاع بستر و غلظت ورودی و کاهش دبی جریان، ظرفیت جذب نیترات و فسفات افزایش یافت (۲۰). در تحقیق دیگری، حذف نیترات با استفاده از زئولیت اصلاح شده

در آزمایش‌های پیوسته با بستر ثابت مورد مطالعه قرار گرفت. اثر عواملی مانند pH، غلظت اولیه نیترات، ارتفاع بستر، دما و دبی جریان بر جذب نیترات بررسی شد. مقادیر بهینه عوامل مؤثر بر جذب در pH=۳، دبی جریان برابر ۳ میلی‌لیتر در دقیقه، غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، ارتفاع بستر برابر ۲/۴ سانتی‌متر و دما برابر ۱۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد (۸). با توجه به مطالب گفته شده، در پژوهش حاضر اثر جاذب اصلاح شده برگ راش در مقیاس میلی و نانو بر جذب نیترات از محلول آبی در آزمایش‌های ناپیوسته و پیوسته مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش برگ درخت راش به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. برگ راش از منطقه شصت کلاته واقع در استان گلستان جمع‌آوری شد. برگ‌های تهیه شده بعد از انتقال با آب مقطر شستشو داده و در هوای آزاد خشک شدند. برگ‌ها بعد از خشک شدن توسط آسیاب خرد شده و سپس از الک‌های شماره ۱۸ و ۲۰ عبور داده شدند تا ذراتی در اندازه میلی به دست آید. برای تهیه ذرات نانو از دستگاه بالمیل استفاده شد. به منظور افزایش کارایی حذف نیترات، جاذب‌های مورد مطالعه با استفاده از اپی‌کلروهیدرین، تری‌اتیل‌آمین، متانول و پیریدین اصلاح شدند (۲۸). سطح ویژه جاذب‌ها به روش جذب متیلن‌بلو تعیین شد. در این روش ابتدا غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از متیلن‌بلو به منظور تهیه نمودار کالیبراسیون ساخته و غلظت آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر با طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. سپس ۰/۱ گرم از جاذب داخل ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱۷/۴۶ میلی‌گرم بر لیتر متیلن‌بلو ریخته و روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه و به مدت یک ساعت قرار گرفت. بعد از جدا کردن جاذب از محلول توسط کاغذ صافی، غلظت نهایی آن اندازه‌گیری و با استفاده از رابطه ۱ سطح ویژه جاذب‌ها محاسبه شد (۱۰).

انتخابی مشخص می‌شود که سطح جاذب همگن یا غیرهمگن بوده و جذب به صورت تک‌لایه یا چند لایه انجام می‌شود. در این پژوهش، ایزوترم‌های لانگمویر (رابطه ۴)، فروندلیچ (رابطه ۵) و ریدلیچ-پترسون (رابطه ۶) مورد بررسی قرار گرفت:

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (4)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{aC_e}{1 + bC_e^n} \quad (6)$$

در روابط بالا، q_e ، ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g)؛ C_e ، غلظت ماده جذب شونده در حالت تعادل (mg/L)؛ q_m ، بیشینه ظرفیت جذب جاذب (mg/g)؛ b ، ثابت ایزوترم لانگمویر (L/mg)؛ n_F ، توان ایزوترم فروندلیچ؛ k_n ثابت ایزوترم فروندلیچ؛ a ، b و n ثابت‌های ایزوترم ریدلیچ-پترسون هستند.

آزمایش جذب پیوسته

به منظور بررسی فرایند جذب در آزمایش‌های پیوسته از ستون با بستر ثابت (ارتفاع ۳۵ سانتی‌متر و قطر داخلی ۱۲ میلی‌متر) استفاده شد. در ابتدا و انتهای ستون، از پشم شیشه استفاده شد تا از خروج ذرات ریز جلوگیری شود. با استفاده از پمپ پرستالتیک، محلول از قسمت پایین وارد ستون جذب شد و پس از عبور از بستر جاذب، از بالای ستون خارج شد. نمونه‌برداری از خروجی ستون در مدت زمان‌های مختلف انجام شد. با توجه به pH بهینه به دست آمده از آزمایش‌های ناپیوسته، برای آزمایش‌های پیوسته نیز pH=۳ در نظر گرفته شد. در آزمایش پیوسته دبی‌های ۵، ۸ و ۱۱ میلی‌لیتر در دقیقه و غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش زمانی که غلظت نیترات خروجی به ۱۰ و ۹۵ درصد غلظت اولیه رسید، به ترتیب زمان رخنه و زمان اشباع در نظر گرفته شد (۲۷).

مدل‌های جذب پیوسته

طراحی موفق فرایند جذب در بستر ثابت یک ستون نیاز به

$$S_g = b \frac{N_A}{M_{MB}} \delta_{MB} \quad (1)$$

که در آن: b ، تعداد مولکول‌های جذب شده متیلن‌بلو به جاذب برحسب میلی‌گرم در میلی‌گرم؛ N_A ، عدد آووگادرو که برابر با 6.02×10^{23} مولکول در مول؛ M_{MB} ، وزن مولکولی متیلن‌بلو که برابر با $373/9$ گرم در مول؛ δ_{MB} ، سطح اشغال شده توسط یک مولکول متیلن‌بلو که برابر با $1/08$ نانومتر مربع و S_g سطح ویژه جاذب برحسب مترمربع در گرم است. همچنین تصاویر SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح جاذب‌ها قبل و بعد از اصلاح تهیه شد.

آزمایش‌های جذب ناپیوسته

ابتدا آزمایش‌های جذب ناپیوسته به منظور تعیین تأثیر پارامترهای مختلف بر فرایند جذب با استفاده از جاذب برگ راش در دو مقیاس میلی و نانو تحت شرایط: pH (۱-۲)، زمان تماس (۱۵-۲۴۰ دقیقه)، جرم جاذب (۱/۲-۱/۱ گرم) و غلظت نیترات محلول (۱۵-۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) انجام شد. پس از گذشت زمان مورد نظر، غلظت نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول ۴۱۰ نانومتر، اندازه‌گیری شد (۱۲). درصد بازدهی جذب و میزان جذب نیترات از روابط زیر محاسبه شد:

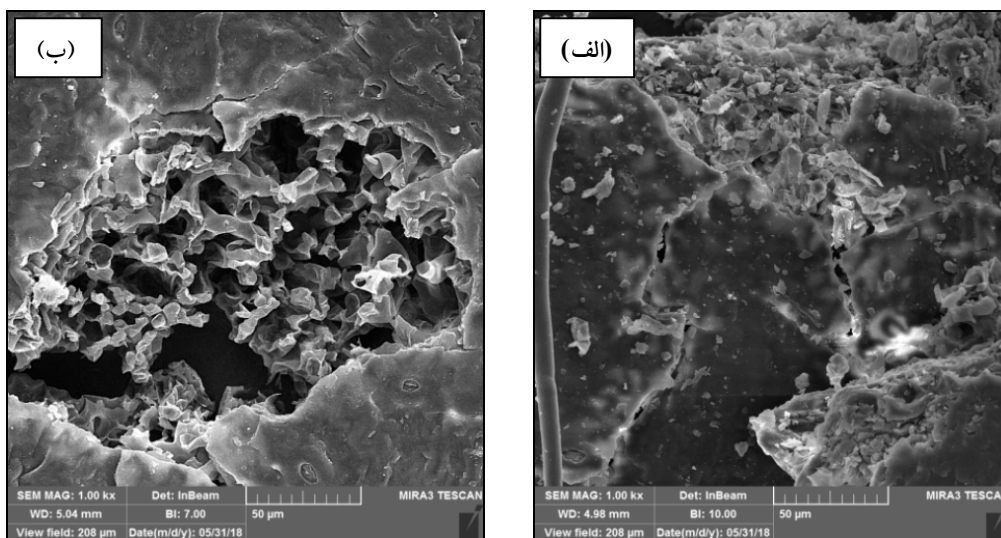
$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \quad (3)$$

که در آن: q ، میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب (ظرفیت جذب) (mg/g)؛ C_0 ، غلظت اولیه ماده حل شونده (mg/L)؛ C_f ، غلظت باقی‌مانده ماده حل شونده (mg/L) پس از گذشت زمان تعادل؛ m ، مقدار جاذب (mg) و V حجم محلول (lit) است.

ایزوترم جذب

به منظور بررسی فرایند جذب بین جاذب و جذب شونده، ایزوترم‌های جذب به کار برده می‌شوند. با توجه به ایزوترم



شکل ۱. تصاویر SEM میلی‌جاذب برگ راش: الف) قبل از اصلاح و ب) بعد از اصلاح

سطح جاذب پس از اصلاح دارای خلل و فرج بیشتر و عمیق‌تر شده که نشان‌دهنده قابلیت جذب بهتر نیترات است.

سطح ویژه میلی و نانوجاذب برگ راش با استفاده از روش متیلن‌بلو به ترتیب ۱۰/۰۹ و ۲۹/۲ مترمربع در گرم به‌دست آمد. سطح ویژه جاذب یکی از مهم‌ترین ویژگی‌ها در جذب است که هرچه مقدار آن بیشتر باشد، بازدهی و ظرفیت جذب نیز بیشتر خواهد بود. از بین جاذب‌های مورد مطالعه، سطح ویژه جاذب برگ راش در مقیاس نانو بیشترین مقدار را دارد که به‌دلیل ریزتر بودن ذرات آن است و انتظار می‌رود دارای قابلیت بالایی در جذب یون‌ها باشد (۱۸).

نتایج آزمایش‌های ناپیوسته

اثر pH بر جذب نیترات: تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب نیترات در برابر تغییرات pH جاذب برگ راش در مقیاس‌های میلی و نانو در شکل ۳ نشان داده شده است. حداکثر و حداقل جذب به ترتیب در pH برابر ۳ و ۱۰ رخ داده است. بیشترین بازدهی حذف و ظرفیت جذب برای میلی‌جاذب برگ راش برابر ۵۳/۷ درصد و ۱/۳۴ میلی‌گرم در گرم و برای نانوجاذب برگ راش برابر ۷۷/۶ درصد و ۱/۹۴ میلی‌گرم در گرم به‌دست آمد. دلیل کاهش جذب با افزایش pH این است که با افزایش

پیش‌بینی مناسب منحنی غلظت- زمان یا همان منحنی رخنه برای مواد خروجی دارد. پیش‌بینی منحنی رخنه با استفاده از مدل‌های ریاضی مختلف امکان‌پذیر می‌شود. در این پژوهش، مدل‌های توماس (رابطه ۷)، دوز- پاسخ (رابطه ۸) و یون- نلسون (رابطه ۹) برای توصیف فرایند جذب پیوسته به‌کار برده شد:

$$\text{LN} \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{Th} q m}{Q} - K_{Th} C_0 t \quad (7)$$

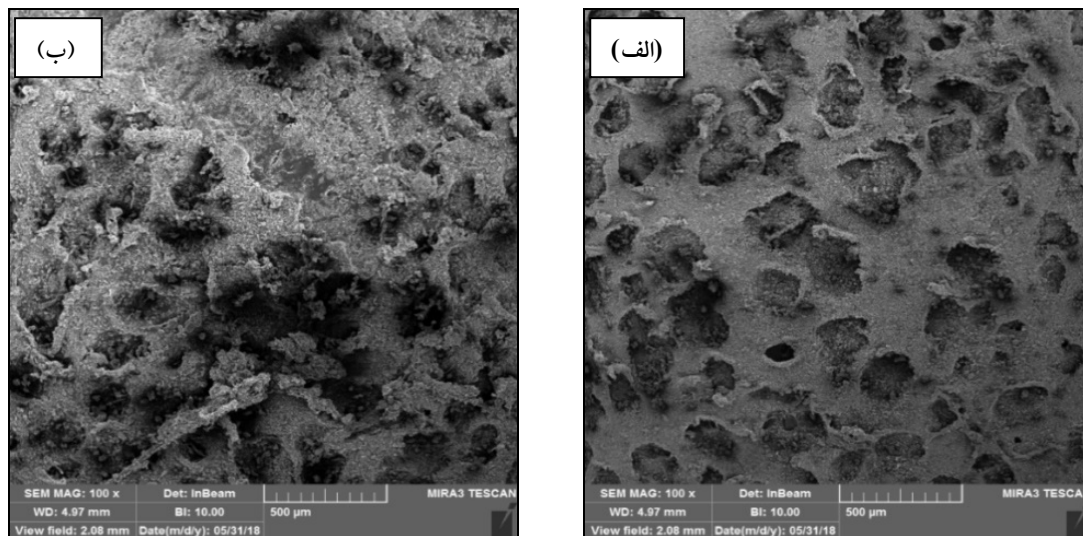
$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q C_0 t}{q_{DR} m} \right)^a} \quad (8)$$

$$\text{LN} \frac{C_t}{C_0 - C_t} = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (9)$$

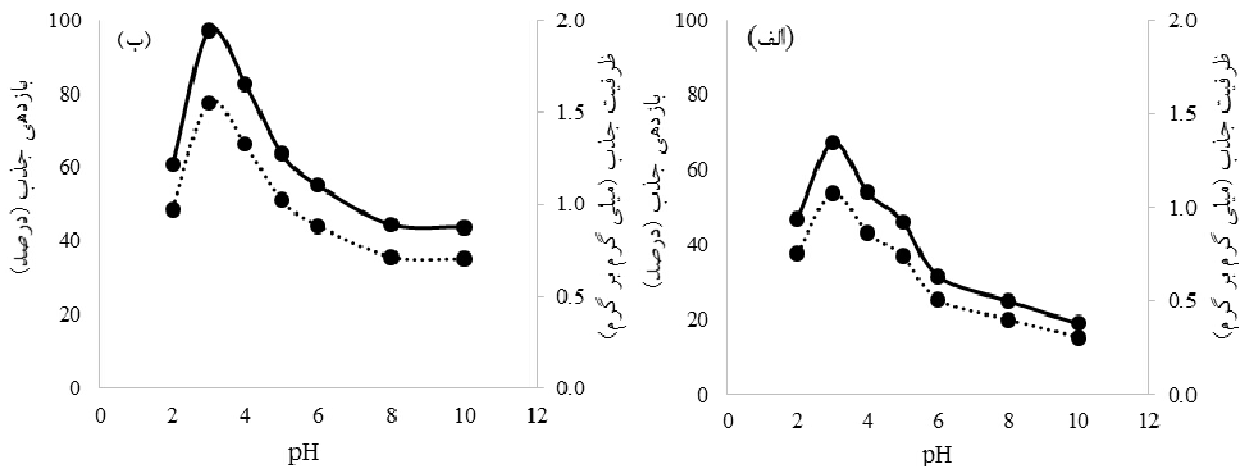
در روابط بالا C_t ، غلظت خروجی نیترات در زمان t (mg/L)؛ C_0 ، غلظت اولیه نیترات (mg/L)؛ K_{Th} ، ثابت توماس (L/h mg)؛ q ، ظرفیت جذب نیترات (mg/g)؛ m ، جرم جاذب در ستون (g)؛ Q ، دبی حجمی (L/h)؛ t ، زمان، a ضریب دوز- پاسخ، k_{YN} ثابت یون- نلسون (min^{-1})، و τ زمان رسیدن به ۵۰ درصد غلظت اولیه نیترات (min) است.

نتایج و بحث

شکل‌های ۱ و ۲ تصاویر SEM برگ راش قبل و بعد از اصلاح را در دو مقیاس میلی و نانو نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود



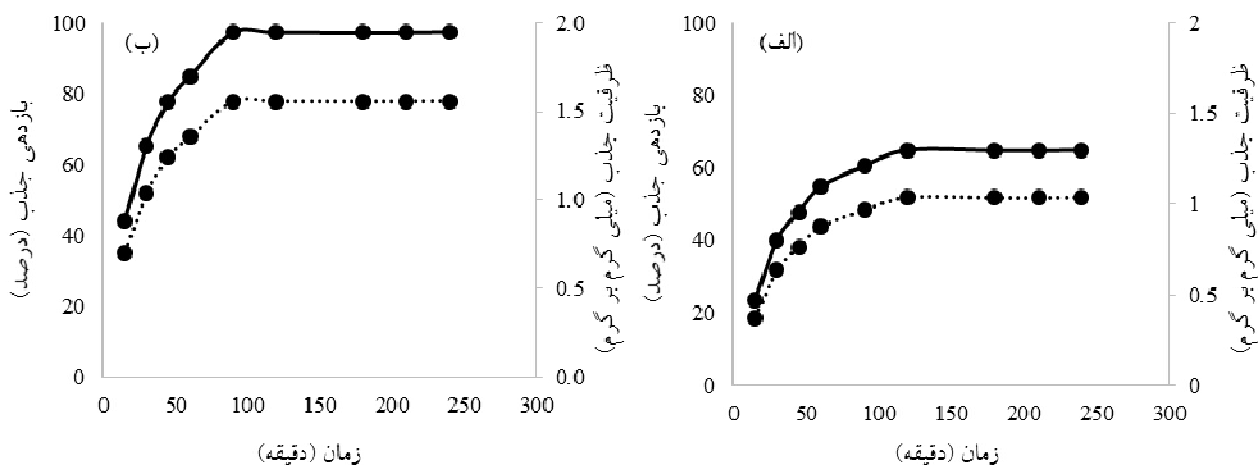
شکل ۲. تصاویر SEM نانوجاذب برگ راش: الف) قبل از اصلاح و ب) بعد از اصلاح



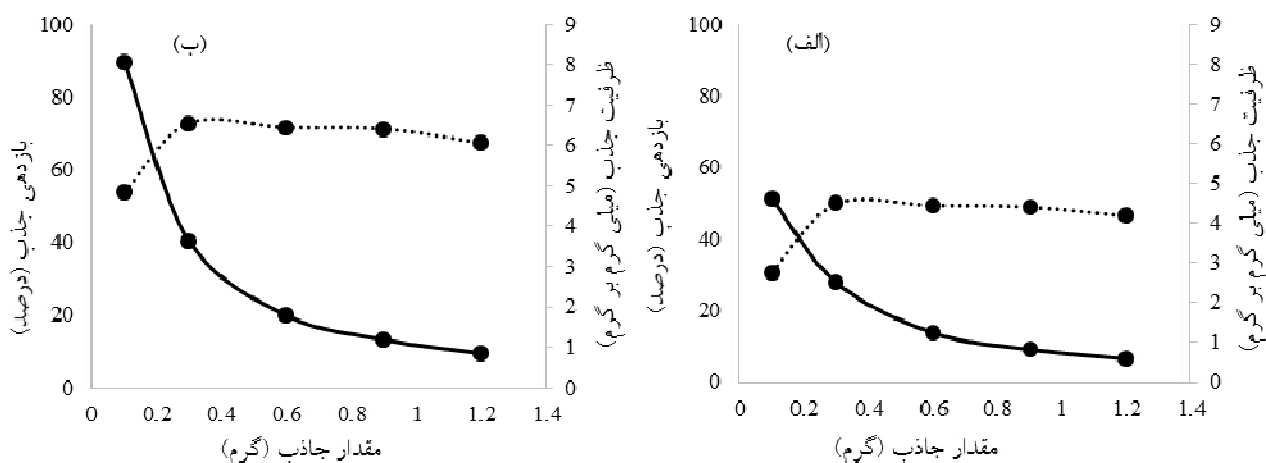
شکل ۳. تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب نیترات با pH: الف) میلی جاذب برگ راش و ب) نانوجاذب برگ راش

اثر زمان تماس بر جذب نیترات: نتایج تأثیر زمان بر بازدهی و ظرفیت جذب نیترات برای جاذب برگ راش در مقیاس‌های میلی و نانو در شکل ۴ نشان داده شد. با افزایش زمان تماس از ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه، بازدهی جذب میلی جاذب برگ راش از ۱۸/۸ تا ۵۲ درصد افزایش یافت و بعد از ۱۲۰ دقیقه ثابت شد. در نانوجاذب برگ راش، با افزایش زمان تماس از ۱۵ به ۹۰ دقیقه، بازدهی جذب از ۳۵/۲ تا ۷۷/۸ درصد افزایش یافت و بعد از ۹۰ دقیقه تغییر محسوسی در میزان جذب مشاهده نشد و مقدار جذب ثابت شد. در زمان‌های اولیه، مکان‌های فعال جذب

pH و یون‌های OH^{-1} (هیدروکسیل) در محلول، بار مثبت روی سطح جاذب به تدریج کاهش یافته و رقابت بین یون‌های نیترات و هیدروکسیل افزایش می‌یابد. در نتیجه وجود بیشتر یون هیدروکسیل منجر به کاهش جذب نیترات می‌شود (۲۳ و ۲۵). در مقایسه جاذب‌ها، نانوجاذب دارای بازدهی حذف بیشتری بوده است که دلیل آن ریزتر شدن جاذب، بالابودن سطح ویژه جاذب و میزان تخلخل آن است (۷). نتایج تحقیقات دیگر در حذف نیترات، حداکثر جذب نیترات برای بعضی از جاذب‌ها در pH اسیدی اتفاق افتاد (۹).



شکل ۴. تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب نیترات با زمان: الف) میلی جاذب برگ راش و ب) نانوجاذب برگ راش

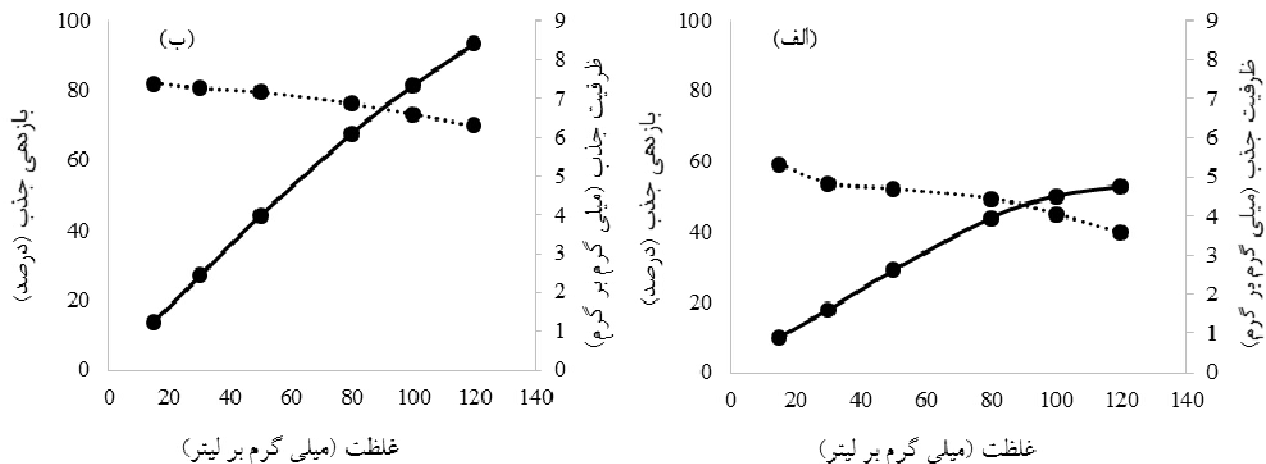


شکل ۵. اثر مقدار جاذب بر بازدهی و ظرفیت جذب نیترات: الف) میلی جاذب برگ راش و ب) نانوجاذب برگ راش

جذب نیترات در برابر تغییرات مقدار جاذب برگ راش در مقیاس‌های میلی و نانو در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ به ۰/۳ گرم در ۳۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، بازدهی جذب برای میلی جاذب برگ راش از ۳۰/۷ به ۴۹/۹ درصد و برای نانوجاذب برگ راش از ۵۳/۷ به ۷۲/۸ درصد افزایش یافت. با افزایش مقدار جاذب، تعداد مکان‌های جذب در دسترس برای جذب نیترات افزایش یافته که احتمال برخورد یون‌های نیترات با جاذب را افزایش داده، در نتیجه جذب بیشتر یون‌های نیترات توسط جاذب صورت می‌گیرد. اما با افزایش مقدار جاذب از

در سطح جاذب زیاد بوده، در نتیجه فرصت و احتمال برخورد یون‌های نیترات با جاذب افزایش یافته و بازدهی جذب بیشتر می‌شود. با گذشت زمان تماس و بعد از رسیدن به زمان تعادل، مکان‌های فعال در سطح جاذب توسط یون‌های نیترات اشغال شده و تقریباً جاذب اشباع می‌شود (۵). نتایج مشابهی نیز توسط پژوهشگران دیگر گزارش شده است که جذب نیترات در ابتدا سریع بوده و پس از رسیدن به زمان تعادل، مقدار جذب تقریباً ثابت باقی ماند (۱۶ و ۲۰).

اثر جرم جاذب بر میزان جذب: تغییرات بازدهی و ظرفیت



شکل ۶. اثر غلظت اولیه بر بازدهی و ظرفیت جذب نیترات: الف) میلی جاذب برگ راش و ب) نانوجاذب برگ راش

در نتیجه مکان‌های فعال جذب بیشتری برای یون‌ها فراهم بوده و بازدهی جذب در مقایسه با زمانی که غلظت افزایش می‌یابد، بیشتر می‌شود. با افزایش غلظت نیترات، تعداد یون‌های نیترات موجود در محلول افزایش می‌یابد. اما چون مقدار جاذب ثابت است، مکان‌های جذب توسط نیترات به سرعت پر شده، در نتیجه به دلیل کمبود سطح کافی برای جذب یون‌های نیترات، بازدهی جذب کاهش می‌یابد (۲۲). از طرفی دیگر، در غلظت‌های بالا سرعت جذب بیشتر شده و ظرفیت جذب افزایش یافته است. به گونه‌ای که در غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم در گرم بیشترین ظرفیت جذب رخ داده است. از بین جاذب‌های مورد مطالعه، نانوجاذب برگ راش دارای ظرفیت جذب بیشتری بوده که دلیل آن سطح ویژه بیشتر آن بوده که منجر به افزایش مکان‌های جذب در آن و جذب نیترات شده است. نتایج مشابهی توسط محققین دیگر گزارش شده است که ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه نیترات افزایش می‌یابد (۲۰ و ۲۳).

ایزوترم جذب: نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب توسط جاذب‌ها در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به مقادیر ضریب همبستگی به دست آمده، داده‌های فرایند جذب از هر سه مدل ایزوترم تبعیت کرده‌اند. مقایسه مقادیر R^2 نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر در مقایسه با مدل فروندلیچ با داده‌ها

۰/۳ به ۱/۲ گرم جاذب، بازدهی جذب کاهش یافت. با افزایش مقدار جاذب میزان جذب نیترات در واحد جرم جاذب (ظرفیت جذب) کاهش یافته است. برای بیان دلیل این پدیده می‌توان گفت که بعضی از مکان‌های جذب اشباع نشده باقی مانده است که باعث کاهش ظرفیت جذب شده است (۱۷). به عبارتی دیگر چون مقدار یون‌های موجود در محلول ثابت است، استفاده از مقدار بیشتر جاذب، میزان جذب کمتری را در واحد جرم جاذب انجام می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب، توده‌ای شدن ذرات جاذب در مقادیر زیاد موجب کاهش سطح ویژه می‌شود. با افزایش مقدار جاذب از یک حد، روند غیراشباع ماندن مکان‌های جذب صعودی شده، در نتیجه از بیشینه ظرفیت جاذب استفاده بهینه صورت نگرفته و میزان یون نیترات جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد (۲۹).

اثر غلظت اولیه نیترات بر جذب: تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب در برابر تغییرات غلظت اولیه نیترات در مقیاس‌های میلی و نانو در شکل ۶ نشان داده شد. باتوجه به شکل، در جاذب‌های مورد مطالعه با افزایش غلظت اولیه نیترات، ظرفیت جذب افزایش یافته ولی بازدهی جذب روند کاهشی داشته است. در غلظت‌های پایین، تعداد مکان‌های فعال جذب روی سطح جاذب در مقایسه با غلظت‌های بالای نیترات، بیشتر است.

جدول ۱. پارامترهای مدل‌های جذب ایزوترم برازش داده شده بر جذب نیترات توسط جاذب برگ راش

مدل	پارامتر	میلی جاذب برگ راش	نانو جاذب برگ راش
لانگمویر	b (L/mg)	۰/۰۱۹۲	۰/۰۲۹۶
	qm (mg/g)	۸/۳	۱۶/۶۹
	R ²	۰/۹۹۵	۰/۹۹۸
	RMSE	۰/۱۸	۰/۱۱۱۵
فروندلیچ	KF (L/g)	۰/۲۵۲۳	۰/۶۳۶۴
	nF	۱/۲۹۸	۱/۳۴
	R ²	۰/۹۸۵	۰/۹۸۹
	RMSE	۰/۳۱۴۲	۰/۴۰۷۱
ریدلیچ - پترسون	a (L/g)	۰/۱۵۶	۰/۴۷۳
	b (L/g)	۰/۰۱	۰/۰۱۴
	n	۱/۱۲۹	۱/۲۰۴
	R ²	۰/۹۸۹۵	۰/۹۹۹۸
	RMSE	۰/۱۴۹۸	۰/۰۲۶۴

با افزایش دبی جریان، زمان رسیدن به نقطه اشباع کمتر شده است. با افزایش دبی جریان ورودی، محلول با سرعت بیشتری از بستر جاذب عبور می‌کند. در مقابل زمانی که دبی جریان کمتر شده است، یون‌های نیترات فرصت بیشتری داشته تا روی مکان‌های جذب قرار گیرند. در نتیجه زمان رخنه طولانی‌تر و منحنی رخنه کشیده‌تر شده است (۱۱). در مقادیر بالاتر دبی جریان، نیروهای محرک و نرخ انتقال جرم افزایش یافته و مقادیر بیشتری از محلول روی ارتفاع مشخصی از بستر (منطقه انتقال جرم) جذب شده و باعث سریع‌تر شدن اشباع شده است (۲۴). زمان اشباع برای دبی جریان‌های ۵، ۸ و ۱۱ میلی‌لیتر در دقیقه برای میلی‌جاذب برگ راش به ترتیب ۱۸۰، ۱۳۵ و ۹۰ دقیقه و برای نانوجاذب برگ راش به ترتیب ۳۳۰، ۲۷۰ و ۲۱۰ دقیقه، اتفاق افتاد. در پژوهش‌های انجام شده دیگر نیز با افزایش دبی جریان ورودی به ستون، ظرفیت جذب کاهش یافت (۱۴ و ۲۰).

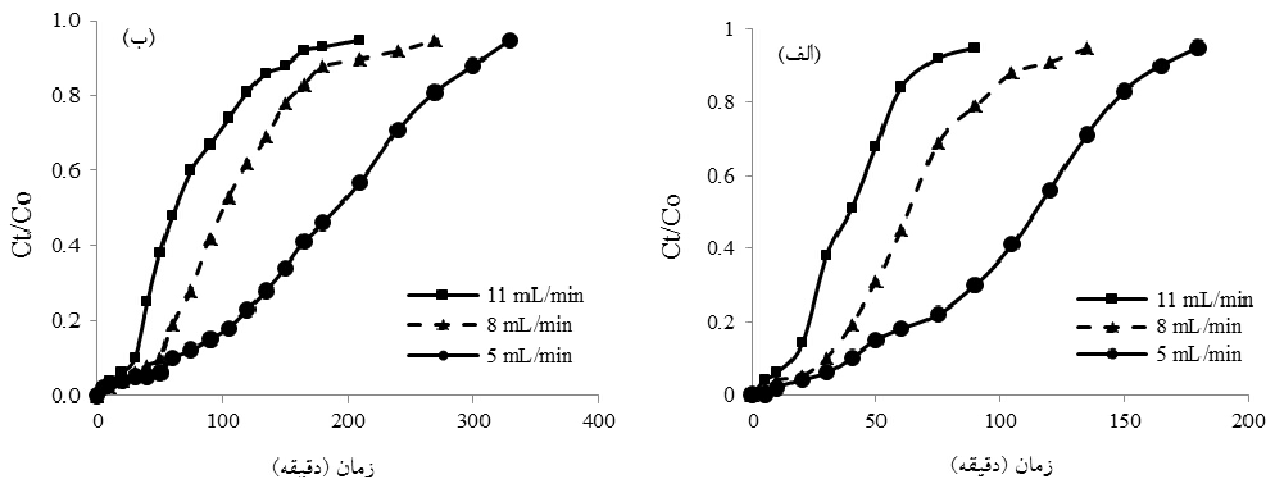
اثر تغییرات غلظت بر منحنی رخنه: تغییرات غلظت با زمان

همخوانی بیشتری داشته که دلالت بر همگنی سطح جاذب‌های مورد مطالعه است. به عبارت دیگر جذب تک‌لایه‌ای روی سطح مکان‌های جذب همگن جاذب برگ راش صورت گرفته است (۲۶). در مدل لانگمویر q_m نشان‌دهنده بیشینه ظرفیت جذب نیترات است. مقایسه این پارامتر نشان داد که برای نانوجاذب برگ راش بیشینه ظرفیت جذب بیشتر از جاذب دیگر است که دلیل آن کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح ویژه و واکنش‌پذیری آن است (۱۵).

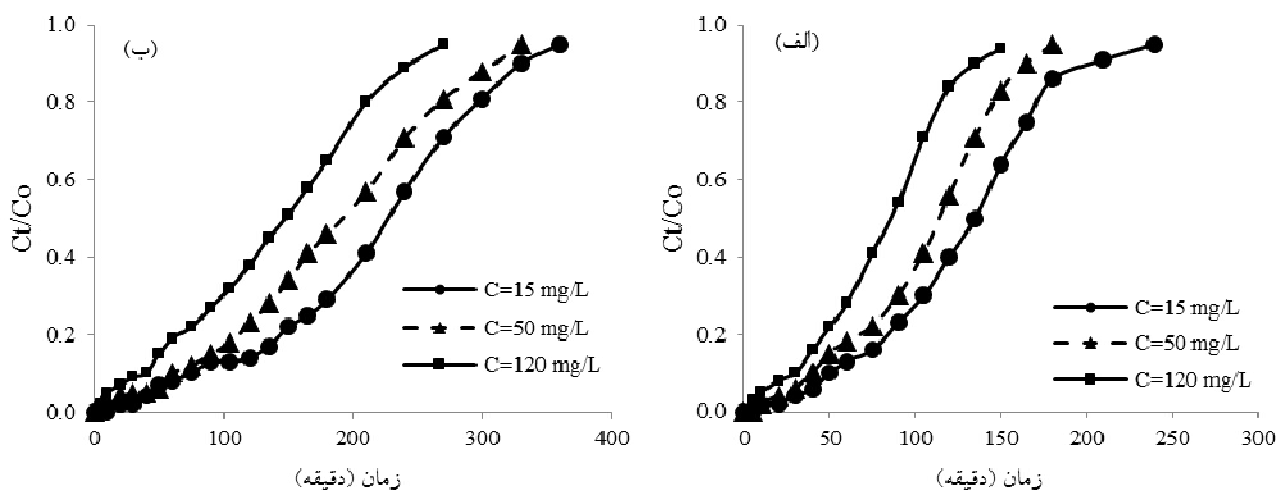
ضریب $1/n$ در مدل ایزوترم فروندلیچ نشان‌دهنده مطلوبیت جذب است. این ضریب باید دارای مقادیری بین صفر و ۱ باشد تا جذب مطلوب باشد. در این پژوهش $1/n$ ، ۰/۷۲ و ۰/۷۵ به دست آمده است.

نتایج آزمایش‌های پیوسته

اثر دبی جریان ورودی بر منحنی رخنه: تغییرات غلظت با زمان برای جاذب برگ راش در مقیاس میلی و نانو برای دبی‌های مختلف در شکل ۷ نشان داده شد. ملاحظه می‌شود که



شکل ۷. منحنی رخنه در دبی‌های مختلف برای: الف) میلی جاذب برگ راش و ب) نانوجاذب برگ راش



شکل ۸. منحنی رخنه در غلظت‌های اولیه محلول مختلف برای: الف) میلی جاذب برگ راش و ب) نانوجاذب برگ راش

(۲۱). این روند با یافته‌های سایر پژوهشگران مطابقت دارد (۸) و (۲۷). در بین جاذب‌های مورد مطالعه، نانوجاذب برگ راش به دلیل سطح ویژه بالاتر و افزایش مکان‌های جذب در مقایسه با میلی جاذب برگ راش، دارای جذب بیشتری بوده است. همچنین در نانوجاذب برگ راش زمان اشباع طولانی‌تر بوده که دلیل آن قابلیت جذب بالاتر آن بوده که زمان بیشتری سپری شده تا غلظت خروجی ۹۵٪ غلظت ورودی نیترات شده است.

مدل‌سازی ستون جذب پیوسته

مدل‌های توماس، دوز- پاسخ و یون- نلسون بر نتایج حاصل از

برای جاذب برگ راش در مقیاس میلی و نانو برای غلظت‌های مختلف نیترات در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش غلظت نیترات ورودی به ستون، شیب منحنی رخنه افزایش و زمان رخنه کاهش یافت. زمان اشباع برای غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر برای میلی جاذب برگ راش به ترتیب در ۲۴۰، ۱۸۰ و ۱۵۰ دقیقه و برای نانوجاذب برگ راش به ترتیب در ۳۶۰، ۳۳۰ و ۲۷۰ دقیقه اتفاق افتاد. با افزایش غلظت نیترات ورودی، مکان‌های جذب بیشتری توسط نیترات پر شده و میزان بارگذاری مواد جذب شونده و نیروی محرک برای انتقال جرم نیز افزایش یافت، که این امر باعث کاهش طول منطقه جذب می‌شود

جدول ۲. مدل‌های جذب پیوسته برازش داده شده بر جذب نیترات توسط جاذب برگ راش

مدل یون-نلسون			مدل دوز-پاسخ			مدل توماس			جاذب
R ²	τ	kYN	R ²	qDR	a	R ²	qTh	KTh	
۰/۹۹۲	۳۹/۶	۰/۰۸۰۴	۰/۹۹۲	۱/۸۶۹	۲/۹۶۵	۰/۹۹۲	۱/۹۹۸	۰/۰۹۶۵	Q=۱۱ mL/min
۰/۹۹۴	۶۴/۵	۰/۰۵۷۱	۰/۹۹۷	۲/۲۵۸	۳/۵۲۱	۰/۹۹۴	۲/۳۶۶	۰/۰۶۸۵	Q=۸ mL/min
۰/۹۹۴	۱۱۰/۶	۰/۰۳۵۸	/۹۷۱	۲/۴۴۸	۳/۷۸۶	۰/۹۹۴	۲/۵۳۸	۰/۰۴۳۰	Q=۵ mL/min
/۹۹۷	۱۳۱/۱	۰/۰۳۰۸	۰/۹۸۳	۰/۸۷۳	۳/۸۰۸	۰/۹۹۷	۰/۹۰۲	۰/۱۲۳۱	C=۱۵ mg/L
۰/۹۹۴	۱۱۰/۶	/۰۳۵۸	۰/۹۷۱	۲/۴۴۸	۳/۷۸۶	۰/۹۹۴	۲/۵۳۸	۰/۰۴۳۰	C=۵۰ mg/L
۰/۹۹۸	۸۳/۲	۰/۰۴۱۲	۰/۹۷۹	۴/۳۳۲	۳/۲۱۹	۰/۹۹۸	۴/۵۸	۰/۰۲۰۶	C=۱۲۰ mg/L
۰/۹۷۴	۷۱/۵	۰/۰۳۶۷	۰/۹۹۸	۲/۴۷۹	۲/۳۷۱	/۹۷۴	۲/۷۷	۰/۰۴۴۰	Q=۱۱ mL/min
/۹۹۱	۱۰۶/۹	۰/۰۳۱۰	۰/۹۹۸	۲/۸۲۶	۲/۹۸۸	۰/۹۹۱	۳/۰۱۲	۰/۰۳۷۲	Q=۸ mL/min
۰/۹۹۸	۱۸۸/۸	/۰۱۸۱	۰/۹۸۲	۳/۱۶۱	۳/۰۸۸	۰/۹۹۸	۳/۳۲۴	۰/۰۲۱۷	Q=۵ mL/min
۰/۹۹۵	۲۲۲/۶	۰/۰۱۸۰	/۹۷۴	۱/۱۳۳	۳/۷۶۵	۰/۹۹۵	۱/۱۷۶	۰/۰۷۱۹	C=۱۵ mg/L
۰/۹۹۸	۱۸۸/۸	۰/۰۱۸۱	۰/۹۸۲	۳/۱۶۱	۳/۰۸۸	۰/۹۹۸	۳/۳۲۴	۰/۰۲۱۷	C=۵۰ mg/L
۰/۹۹۴	۱۴۴/۵	۰/۰۲۰۱	۰/۹۶۶	۵/۷۰۳	۲/۴۵۲	۰/۹۹۴	۶/۱۰۵	۰/۰۱۰۱	C=۱۲۰ mg/L

جذب بیشتر شد، ولی بازدهی حذف کاهش یافت. مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و ریدلیچ-پترسون با دقت خوبی بر داده‌های آزمایشگاهی برازش یافتند. مدل لانگمویر در مقایسه با مدل فروندلیچ مطابقت بهتری با داده‌های آزمایشگاهی داشت. براساس نتایج آزمایش‌های پیوسته، با افزایش دبی جریان ورودی به ستون از ۵ به ۱۱ میلی‌لیتر در دقیقه زمان اشباع برای میلی‌جاذب برگ راش از ۱۸۰ به ۹۰ دقیقه و برای نانوجاذب برگ راش از ۳۳۰ به ۲۱۰ دقیقه کاهش یافت. نتایج نشان داد که جاذب برگ راش توانایی جذب نیترات از محلول آبی را دارا است. با توجه به فراوانی درخت راش در استان‌های شمالی، می‌تواند به‌عنوان جاذب نیترات مورد استفاده قرار گیرد. همچنین جذب بالاتر نانوجاذب مورد مطالعه نشان‌دهنده توانمندی فناوری نانو در حذف آلاینده‌ها است.

آزمایش‌های پیوسته برازش داده شده و پارامترهای مدل‌های جذب پیوسته نیترات در دبی‌ها و غلظت‌های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول ۲، با کاهش دبی جریان و افزایش غلظت نیترات ورودی به ستون ظرفیت جذب، پارامتر qTh در مدل توماس و qDR در مدل دوز-پاسخ، افزایش یافت. در غلظت‌های اولیه بیشتر، مکان‌های جذب در دسترس محدودتر شده در نتیجه سرعت جذب یا همان ثابت سرعت توماس کمتر شده است (۲). در مدل یون-نلسون، با افزایش دبی جریان ورودی ثابت KYN افزایش و τ ، به دلیل کاهش زمان تماس، کاهش یافته است.

نتیجه‌گیری کلی

در آزمایش‌های ناپیوسته، pH و جرم بهینه برای حذف نیترات ۳ و ۰/۳ گرم به دست آمد. زمان تعادل برای میلی و نانوجاذب برگ راش به ترتیب ۱۲۰ و ۹۰ دقیقه به دست آمد و بعد از آن مقدار جذب تقریباً ثابت شد. با افزایش غلظت نیترات، ظرفیت

منابع مورد استفاده

1. Abedi-Koupai, J., F. Mousavi and A. Motamedi. 2010. Effect of clinoptilolite zeolite application on reducing urea leaching from soil. *Journal of Water and Wastewater* 21(3): 51-57. (In Farsi).
2. Aksu, Z. and F. Gonen. 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry* 39: 599-613.
3. Baboli, N. and A. Bafkar. 2019. Investigation of nitrate element removal by nanostructure adsorbents in continuous adsorption system. *Journal of Environmental Sciences Studies* 4(2): 1340-1349. (In Farsi)
4. Bhatnagara, A., E. Kumarb and M. Sillanpääc. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal* 163(3): 317-323.
5. Bozorgpour, F., H. F. Ramandi, P. Jafari, S. Samadi, S. S. Yazd and M. Aliabadi. 2016. Removal of nitrate and phosphate using chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ composite nanofibrous adsorbent: Comparison with chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ beads. *International Journal of Biological Macromolecules* 93: 557-565.
6. Fan, C. and Y. Zhang. 2018. 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.
7. Farasat, M., S. Boroomandnasab, J. Abedi Koupai, N. Jafarzadeh, H. Moazed and M. Saiedian. 2012. Nitrate contaminated water treatment using micro and nanostructured sugarcane straw. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science* 16(61): 83-95. (In Farsi).
8. Gouran-Orimi, R., B. Mirzayi, A. Nematollahzadeh and A. Tardast. 2018. Competitive adsorption of nitrate in fixed-bed column packedwith bio-inspired polydopamine coated zeolite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6: 2232-2240.
9. Hu, Q., N. Chen, C. Feng, W. Hu, J. Zhang, H. Liu and Q. He. 2016. Nitrate removal from aqueous solution using granular chitosan-Fe(III)-Al(III) complex: Kinetic, isotherm and regeneration studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 63: 216-225.
10. Kaewprasit, C., E. Hequet, N. Abidi and J. Gurlot. 1998. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I Methodology. *Journal of Cotton Science* 2(4): 164-173.
11. Kang, J. -K., S. -C. Lee and S. -B. Kim. 2019. Synthesis of quaternary ammonium-functionalized silica gel through grafting of dimethyl dodecyl [3-(trimethoxysilyl) propyl] ammonium chloride for nitrate removal in batch and column studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 102: 153-162.
12. Keeney, D. R. and D. W. Nelson. 1982. N-inorganic forms Methods of Soil Analysis. Part 2. All Page. Miller, R. H. and D. R. Keeney, (Eds.). *Agronomy* 9: 643-698.
13. Keranen, A., T. Leiviska, O. Hoemi and J. Tanskanen. 2015. Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions. *Journal of Environmental Management* 147: 46-54.
14. Kizito, S., S. Wu, S. M. Wandera, L. Guo and R. Dong. 2016. Evaluation of ammonium adsorption in biochar-fixed beds for treatment of anaerobically digested swine slurry: Experimental optimization and modeling. *Science of the Total Environment* 563: 1095-1104.
15. Malekian, R., J. Abedi-Koupai, S. Eslamian, F. Mousavi, K. Abbaspour and M. Afyuni. 2011. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science* 51: 323-329.
16. Mazarji, M., B. Aminzadeh, M. Baghdadi and A. Bhatnagar. 2017. Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon. *Journal of Molecular Liquids* 233: 139-148.
17. Moazami, H. 2009. Effect of natural adsorbents on copper removal from polluted waters. Master thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, I.R. Iran. (In Farsi).
18. Mohammadi, E., H. Daraei, R. Ghanbari, S. D. Athar, Y. Zandsalimi, A. Ziaee and K. Yetilmezsoy. 2019. Synthesis of carboxylated chitosan modified with ferromagnetic nanoparticles for adsorptive removal of fluoride, nitrate, and phosphate anions from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids* 273: 116-124.
19. Mondal, N. K., P. Ghosh, K. Sen, A. Mondal and P. Debnath. 2019. Efficacy of onion peels towards removal of nitrate from aqueous solution and field samples. *Environmental Nanotechnology Monitoring and Management* 11: 100222.
20. Olgun, A., N. Atar and S. Wang. 2013. Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Journal of Chemistry Engineering* 222: 108-119.
21. Padmesh, T. V. N., K. Vijayaaraghavan, G. Sekaran and M. Velan. 2005. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro agga *Azalla filiculoids*. *Journal of Hazard Materials* 125: 121-129.
22. Qiao, H., L. Mei, G. Chen, H. Liu, Ch. Peng, F. Ke, R. Hou, X. Wan and H. Cai. 2019. Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes. *Applied Surface Science* 483: 114-122.
23. Rashidi Nodeh, H., H. Sereshti, E. Zamiri Afsharian and N. Nouri. 2017. Enhanced removal of phosphate and nitrate ions from aqueous media using nanosized lanthanum hydrous doped on magnetic graphene nanocomposite. *Journal of Environmental Management* 197: 265-274.

24. Singh, S., V. C. Srivastava and I. D. Mall. 2009. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 332: 50-56.
25. Song, W., B. Gao, X. Xu, F. Wang, N. Xue, S. Sun and R. Jia. 2016. Adsorption of nitrate from aqueous solution by magnetic amine-crosslinked biopolymer based corn stalk and its chemical regeneration property. *Journal of Hazardous Materials* 304: 280-290.
26. Viglašová, E., M. Galamboš, Z. Danková, L. Krivosudsky', C. L. Lengauer, R. Hood-Nowotny, G. Soja, A. Rompel, M. Matik and J. Briancin. 2018. Production characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal. *Waste Management* 79: 385-394.
27. Wu, Y., Y. Wang, J. Wang, S. Xu, L. Yu, C. Philippe and T. Wintgens. 2016. Nitrate removal from water by new polymeric adsorbent modified with amino and quaternary ammonium groups: Batch and column adsorption study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 1-9.
28. Xing, X., B. Gao, Q. Q. Zhong, B. Yue and Q. Zhong. 2010. Preparation of agricultural by product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresource Technology* 101: 8558-8564.
29. Yadava, A. K., R. Abbassia, A. Guptac and A. Dadashzad. 2013. Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane. *Ecological Engineering* 52: 211-218.

Use of Modified Nano Particles of Beech Leaves for Nitrate Removal from Aqueous Solutions in the Column System

T. Dehghan¹, M. A. Gholami Sefidkouhi^{1*}, M. Khoshravesh¹ and N. Samadani Langroudi²

(Received: November 30-2019 ; Accepted: September 9-2020)

Abstract

In this research, the nitrate removal by beech leaves was investigated in batch and column systems. The batch experiment was performed to address the effect of pH, contact time, adsorbent dosage and initial nitrate ion concentration on the nitrate removal. The results showed that with an increase in pH, the removal efficiency and adsorption capacity were decreased and nitrate removal by millimeter and nano adsorbent beech leaves reached equilibrium 120 and 90 minutes after experiment, respectively. With an increase in the nitrate concentration, the removal efficiency was decreased from 59.2% to 39.7% and 82.1% to 69.9% for millimeter and the nanoparticles of Beech leaves, respectively. In fixed-bed column adsorption experiments, the flow rates of 5, 8 and 11 ml/min and the nitrate concentration of 15, 50 and 120 mg/L were studied. The results showed with an increase in the nitrate concentration from 15 to 120 mg/L, the saturation time was decreased from 240 to 150 and 360 to 270 minutes for millimeter and nanoparticles of Beech leaves, respectively. Thomas, Dose-response and Yoon-Nelson models were fitted to the results of the continuous experiments. The Thomas model fitted the experimental data with high accuracy. Compared to the adsorbents, nano-adsorbent had more adsorption capacity in the batch and column systems.

Keywords: Batch experiment, Beech Leaf, Fixed-Bed Column, Nano adsorbent.

1. Water Engineering Department, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran.

2. Chemistry Department, Golestan University, Gorgan, Iran.

Corresponding author, Email: ma.gholami@sanru.ac.ir