

تصفیه آب‌های آلوده به نیترات با استفاده از میکرو و نانوساختارهای جاذب پوشال نیشکر

معصومه فراستی^{۱*}، سعید برومندنسب^۲، جهانگیر عابدی کوپایی^۳، نعمت‌اله جعفرزاده^۴،
هادی معاضد^۲ و مرتضی سیدیان^۵

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۲/۵)

چکیده

در این بررسی اثر جاذب‌های میکرو و نانوساختار پوشال نیشکر اصلاح شده به منظور حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مختلفی از جمله زمان تعادل، pH، جرم جاذب، غلظت نیترات ورودی و وجود سایر یون‌های رقابتی روی جذب نیترات مورد آزمایش قرار گرفت. pH بهینه برابر ۶، زمان تعادل برابر ۳ ساعت برای جاذب میکرو و ۲ ساعت برای جاذب نانوساختار و جرم بهینه جاذب برابر ۰/۵ گرم به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه نیترات (۱۲۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر)، بازدهی حذف در جاذب میکرو از ۷۸ به ۶۰ درصد و در جاذب نانوساختار از ۸۹ به ۷۰ درصد کاهش یافته است. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های جذب ناپیوسته از مدل سینتیک هوو تبعیت نمود. در آزمایش‌های پیوسته، برای جاذب‌های میکرو و نانوساختار با دبی ۲/۲۷ لیتر در ساعت در غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات، به ترتیب ظرفیت جذب برابر (۳/۵۱، ۱۰/۵۵ و ۱۷/۲۳ میلی‌گرم بر گرم) و (۶/۳۹، ۱۲/۷ و ۱۷/۲۸ میلی‌گرم بر گرم) به دست آمد. نتایج این مطالعه نشان داد که جاذب‌های میکرو و نانوساختار پوشال نیشکر اصلاح شده قابلیت حذف یون‌های نیترات را در حذف نیترات دارا بوده و از بین دو مقیاس، جاذب نانوساختار جذب بالاتری داشت.

واژه‌های کلیدی: ذرات نانوساختار، پوشال نیشکر، آب‌های آلوده به نیترات، حذف نیترات

۱. گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه

۲. گروه آبیاری و زه‌کشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز

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

۴. دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

۵. گروه آبخیزداری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گنبد کاووس، گنبد

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: farasati2760@gmail.com

مقدمه

نیتروزن یکی از عناصر اصلی برای فعالیت‌های کشاورزی می‌باشد. از آنجا که این عنصر به حد کافی در خاک وجود ندارد، جهت تأمین نیاز گیاهان، کشاورزان مجبور به استفاده از کودهای ازته می‌باشند. چهار فرم اصلی نیتروزن در خاک شامل گاز نیتروزن، نیتروزن آلی، نیترا آمونیوم و نیترا می‌باشند. سرنوشت نیترا بسیار پیچیده بوده و ممکن است قبل از ورود به آب‌های زیرزمینی دستخوش تغییرات شیمیایی متعددی گردد. نیترا به دلیل قابلیت حلالیت بسیار بالا و عدم نگهداشت توسط خاک، در صورت کاربرد زیاد و هم‌چنین آبیاری بیش از حد به راحتی به خارج از ناحیه ریشه حرکت می‌کند. بنابراین نفوذ آب به خاک از طریق آبیاری و یا بارندگی، به راحتی نیترا را که توسط گیاه جذب نشده باشد به آب‌های زیرزمینی منتقل می‌کند. در نتیجه غلظت نیترا آب‌های زیرزمینی در مناطق تحت کشت به سرعت افزایش می‌یابد. در صورتی که در این مناطق زه‌کش‌های زیرزمینی نصب گردند، نیترا شسته شده از طریق زه‌کش‌های زیرسطحی به آب‌های سطحی انتقال می‌یابد (۳ و ۷).

در حذف نیترا، تکنیک‌های مختلفی از جمله اسمز معکوس (۱۶)، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی (۱۷)، الکترو دیالیز (۱۲) و تبادل یونی (۲) وجود دارد. از بین آنها روش تبادل یونی به عنوان یکی از روش‌های موثر برای حذف نیترا از آب‌های آلوده شناخته شده است (۲۲). تاکنون مطالعات زیادی در زمینه حذف آلاینده‌ها با استفاده از جاذب‌های گیاهی صورت گرفته است، نتایج تحقیقات نشان داده است که جاذب‌های گیاهی مورد مطالعه قابلیت بالایی در حذف آلاینده‌ها دارند (۷، ۸، ۱۰، ۱۱، ۱۳ و ۱۴)، البته تاکنون از گیاه پوشال نیشکر برای حذف آلاینده‌ها استفاده نشده است. مواد جاذب ریز (نانو) به دلیل دارا بودن سطح ویژه بالاتر، مکان‌های جذب در سطح آنها بیشتر شده و میزان جذب افزایش می‌یابد. در حجم انبوه، ذرات نانو نسبت به مواد توده‌ای دارای سطوح بسیار بزرگتری می‌باشند. هنگامی که اندازه یا بعد یک ماده

به صورت پیوسته از یک مقدار بزرگ یا ماکروسکوپی به یک مقدار خیلی کوچک کاهش می‌یابد، در ابتدا خواص یکسان باقی می‌ماند سپس تغییرات کوچکی ظاهر می‌شود تا نهایتاً هنگامی که اندازه ذرات به نانومتر رسید، تغییرات اساسی در خواص ایجاد می‌شود (۱). با توجه به مطالب ذکر شده پژوهش حاضر خصوصیت تبادل یونی جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر به صورت ذرات میکرو و نانوساختار به منظور تصفیه آب‌های آلوده به نیترا مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

برای رسیدن به اهداف این تحقیق، آزمایش‌ها در دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز انجام گردید. برای آماده‌سازی ماده اولیه، گیاه پوشال نیشکر از مزارع توسعه نیشکر اطراف اهواز تهیه شده و پس از شستشو در هوای آزاد خشک گردید. این مواد پس از خشک شدن توسط آسیاب گلوله‌ای (لوس آنجلس) به اندازه‌های در حد میکرو (کمتر از ۳۳۰ میکرو) و نانوساختار (۳۲۷/۵ نانومتر) خرد گردیدند. برای تهیه ذرات میکرو، جاذب به مدت ۲ ساعت و برای تهیه ذرات نانوساختار، جاذب به مدت ۷ ساعت در دستگاه آسیاب گلوله‌ای قرار داده شد. پس از تهیه ذرات میکرو و نانو ساختار پوشال نیشکر، به منظور ایجاد خاصیت تبادل آنیونی، جاذب‌ها اصلاح گردید. اصلاح جاذب‌ها در دو مرحله انجام گردید. در مرحله اول ۷۸ میلی‌لیتر اپی‌کلروهیدرین (Epichlorohydrin)، ۱۵۲ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین (Triethylamine) و ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول متانول (Methano) را با هم ترکیب کرده و در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد تا با هم واکنش دهند. پس از گذشت زمان ذکر شده، ماده‌ای به دست آمد که در مرحله دوم مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله دوم، ۵ گرم از جاذب را با ۳۵ میلی‌لیتر از ماده به دست آمده از مرحله اول و ۵ میلی‌لیتر پیریدین (Pyridine) در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۵ درجه قرار داده شد. در نهایت محصول تولید شده را با آب مقطر زیادی

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad [3]$$

که در رابطه بالا: q_e (mg/ g)، ظرفیت جذب تعادلی؛ q_t (mg/ g) مقدار نیترات جذب شده در زمان t و k_1 (1/min)، ثابت جذب است. مدل سینتیک مرتبه دوم هوو به صورت معادله زیر بیان می‌گردد (۶):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad [4]$$

که در آن: k_2 (g/(mg min))، ثابت معادله؛ q_e (mg/ g) ظرفیت جذب تعادلی؛ q_t (mg/ g) مقدار نیترات جذب شده در زمان t می‌باشد. هم‌چنین مدل انتشار درون ذره‌ای با استفاده از معادله زیر بیان می‌شود (۲):

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad [5]$$

در این رابطه: k_p ، ثابت معادله ($g / (mg \text{ min}^{0.5})$) می‌باشد.

آزمایش‌های جذب پیوسته

جذب در ستون پیوسته با استفاده از ستون با بستر ثابت (قطر داخلی ۲/۸ سانتی‌متر و ۳۵ سانتی‌متر ارتفاع ستون) انجام گرفت (شکل ۱). با استفاده از آب شبیه‌سازی شده با غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات، سیستم تغذیه می‌شد. با استفاده از پمپ پرستالیتیک با دبی جریان ۲/۲۷ لیتر بر ساعت، آب به داخل ستون از طریق جریان رو به بالا پمپ می‌شد. از خروجی ستون در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه‌ای نمونه‌برداری شده و غلظت نیترات نمونه خروجی با استفاده از اسپکتروفوتومتر (model Hach, DR UV-Vis) 5000 تعیین گردید. به منظور بررسی اثر یون‌های رقابتی در محلول، با استفاده از ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات در حضور یون‌های خارجی موجود در آب رودخانه و چاه، حذف نیترات از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد. جدول ۱ مشخصات محلول‌های طبیعی مورد استفاده (آب چاه و آب رودخانه) برای بررسی حذف نیترات در حضور یون‌های خارجی آورده شده است.

شستشو داده تا باقی‌مانده مواد شیمیایی روی جاذب‌ها و ناخالصی‌ها حذف گردد. سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید (۲۲). تصاویر SEM از سطح جاذب‌ها در حالت خام و اصلاح شده تهیه و مورد بررسی قرار گرفت.

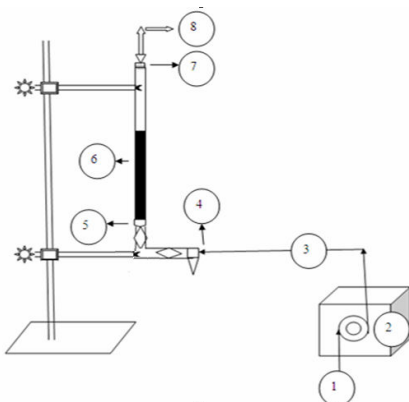
آزمایش‌های جذب ناپیوسته

آزمایش‌های ناپیوسته جذب نیترات از محلول تعادلی با استفاده از جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده در دو مقیاس میکرو و نانوساختار، تحت شرایط: زمان تماس (۲۱۰-۱۰ دقیقه)، pH (۱۲-۲)، جرم جاذب (۱-۱/۰ گرم) و غلظت اولیه نیترات (۱۲۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند، سپس از کاغذ صافی عبور داده و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد آنالیز قرار گرفتند. درصد بازدهی حذف و میزان جذب نیترات به ترتیب از روابط (۱) و (۲) تعیین گردید:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad [1]$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad [2]$$

که در روابط بالا: q_e ، میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب (mg/g)؛ C_i ، غلظت اولیه ماده حل شونده (mg/ L)؛ C_f ، غلظت باقی‌مانده ماده حل شونده (mg/ L) پس از سپری شدن زمان تعادل؛ m ، مقدار جاذب (g) و V ، حجم محلول (L) می‌باشد. به منظور مطالعه مکانیزم‌های کنترل‌کننده فرآیند جذب، مدل‌های سینتیک مرتبه اول لاگرگرن (Lagergren's pseudo-first-order)، سینتیک مرتبه دوم هوو (Ho's pseudo-second-order)، و انتشار درون ذره‌ای (intra-particle diffusion) مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور انجام آزمایش‌های سینتیک از نیترات با غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده گردید. یکی از مدل‌های ساده سینتیک جذب، مدل سینتیک مرتبه اول لاگرگرن می‌باشد که معادله آن به صورت (۹):



شکل ۱. تصویر شماتیک ستون جذب در جریان رو به بالا

۱. تغذیه پمپ ۲. پمپ پرستالتیک ۳. ورودی به ستون ۴. شیر یکطرفه
۵. فیلتر شیشه‌ای (۴۰-۰ میکرون) ۶. ستون جذب ۷. فیلتر شیشه‌ای (۴۰-۰ میکرون) ۸. خروجی ستون

جدول ۱. غلظت‌های کاتیون‌ها و آنیون‌های آب رودخانه و آب چاه مورد استفاده (غلظت‌ها برحسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند)

آلاینده‌ها	آب رودخانه	آب چاه
نیترات	۱۲۰	۸۷/۱
کلراید	۴۷۲/۵	۷۰
سولفات	۲۲	۱۴
بی‌کربنات	۴۵۷/۵	۳۶۶
فسفات	۲/۵	۱/۵

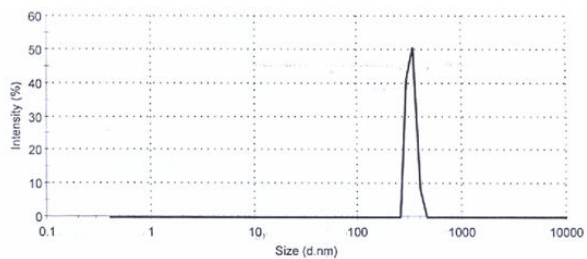
نتایج و بحث

اصلاح شده بیشتر گردیده که نشان‌دهنده تأثیر بیشتر جاذب در جذب نیترات می‌باشد. با توجه به شکل ۴، در حالت اصلاح شده (ب) سطح جاذب نانوساختار نرم‌تر گردیده و منافذ عمیق‌تر گردیده‌اند که نشان‌دهنده حذف ناخالصی‌های آن و قابلیت جذب بهتر نیترات توسط جاذب می‌باشد. نتایج مشابهی توسط وانگ و همکاران (۲۰) به‌دست آمده است. جدول ۱ خصوصیات فیزیکی جاذب مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

نتایج آزمایش‌های ناپیوسته

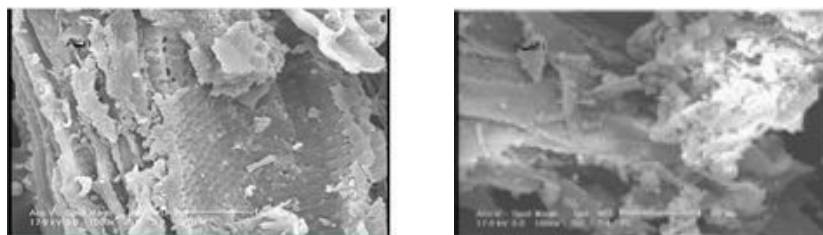
الف) نتایج تعیین pH بهینه: شکل ۵ تغییرات بازدهی حذف با pH را برای جاذب‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد در جاذب میکرو، با افزایش pH محلول از ۲ تا ۶، بازدهی حذف از ۳۸ درصد تا ۶۹ درصد افزایش یافته است

نتایج آنالیز دانه‌بندی ذرات برای جاذب پوشال نیشکر به صورت ذرات نانوساختار در شکل ۲ آورده شده است. با توجه به شکل ۲، منحنی دانه‌بندی از توزیع نرمالی برخوردار بوده و همه ذرات دارای قطر کمتر از ۳۲۷/۵ نانومتر می‌باشند. جاذب‌های میکرو نیز با عبور از الک ۵۰ (۳۳۰ میکرون) به‌دست آمد. جاذب‌های اصلاح شده به دلیل حضور گروه‌های آمونیوم در زنجیره پلیمر دارای واکنش‌پذیری بالا و پایداری شیمیایی بوده و پتانسیل جایگزینی به عنوان تبادل گر آنیونی را داشتند. نتایج اندازه‌گیری میکروسکپ الکترونی SEM نمونه‌های پوشال نیشکر قبل و بعد از اصلاح را در دو مقیاس میکرو و نانوساختار در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد، منافذ و خلل و فرج در جاذب

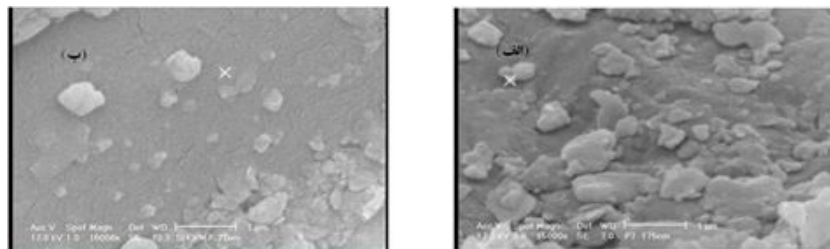


	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	327.5	100.0	30.50
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

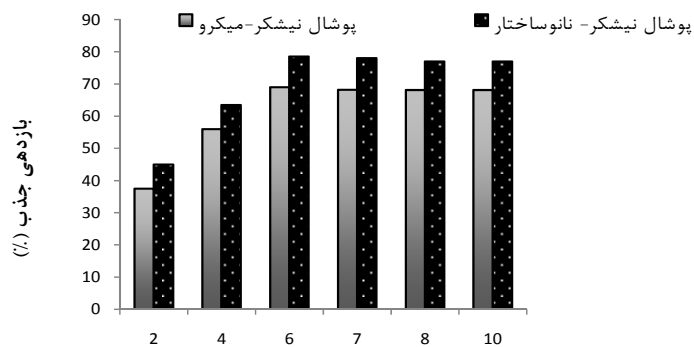
شکل ۲. توزیع اندازه ذرات نانوساختار جاذب پوشال نیشکر



شکل ۳. تصاویر SEM از جاذب میکرو ساختار قبل از اصلاح (الف) و پس از اصلاح (ب)



شکل ۴. تصاویر SEM از جاذب نانوساختار قبل از اصلاح (الف) و پس از اصلاح (ب)



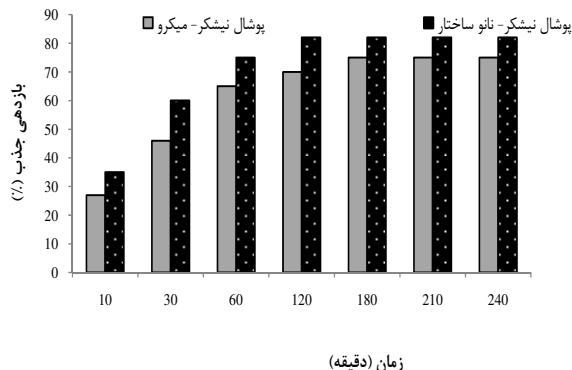
شکل ۵. تغییرات بازدهی جذب با تغییرات pH برای جاذب‌های مورد مطالعه

جذب روند تقریباً ثابتی پیدا نموده و بعد از گذشت این زمان، تغییرات محسوسی در میزان جذب مشاهده نگردید. نتایج آزمایش‌های تأثیر زمان تماس بر بازدهی جذب نیترات، بیانگر این نکته است که با افزایش زمان تماس و افزایش فرصت و شانس برخورد یون‌های نیترات با جاذب، مقدار جذب افزایش یافته و جاذب‌های نانوساختار دارای توانایی بیشتری در جذب نیترات بودند. در واقع رابطه‌ای معکوس بین اندازه ذرات و درصد حذف آلاینده‌ها وجود داشته و با کوچک‌تر شدن اندازه ذره‌های جاذب، به دلیل افزایش سطح ویژه و امکان تماس بیشتر یون نیترات با گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب (مکان‌های جذبی)، بازدهی افزایش یافته است. این نتایج مشابه نتایج به‌دست آمده در تحقیق گوپتا و همکاران (۴) بوده است.

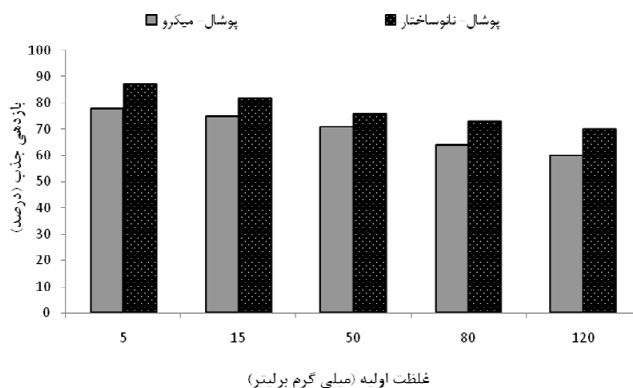
ج) نتایج بررسی اثر غلظت اولیه نیترات: شکل ۷ تغییرات بازدهی جذب نیترات با تغییر غلظت‌های اولیه از ۵ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر را برای دو جاذب مورد مطالعه نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی جذب در جاذب میکرو از ۷۸ به ۶۰ درصد و در جاذب نانوساختار بازدهی جذب از ۸۹ به ۷۰ درصد کاهش یافته است. با توجه به شکل ۷ در همه جاذب‌های مورد مطالعه با افزایش غلظت اولیه نیترات، بازدهی جذب کاهش یافته که با نتایج به‌دست آمده توسط وهاب و همکاران (۱۸) مطابقت داشته است. د) نتایج تعیین جرم بهینه جاذب: شکل ۸ تغییرات بازدهی جذب نیترات را با افزایش میزان جاذب نشان می‌دهد. با افزایش میزان جاذب میکرو پوشال نیشکر از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، بازدهی جذب نیترات از ۴۳ تا ۶۷ درصد افزایش یافته اما از ۰/۵ تا ۱ گرم جاذب، بازدهی جذب از ۶۷ تا ۶۹ درصد افزایش یافته است. افزایش میزان جاذب از ۰/۵ تا ۱ گرم تأثیر چندانی بر بازدهی جذب نیترات نداشته است. افزایش ناچیز بازدهی جذب در جرم‌های بیشتر از ۰/۵ گرم احتمالاً به دلیل شیخیغظت بین جاذب و ماده جذب‌شونده بوده است (۱۵). با افزایش میزان جاذب

با توجه به نتایج به‌دست آمده، pH بهینه جذب برای همه جاذب‌های مورد مطالعه، ۶ به‌دست آمد. در $pH > 6$ به دلیل پر شدن مکان‌های جذب، دیگر جذبی صورت نگرفته و بازدهی جذب تقریباً ثابت مانده است. هم‌چنین افزایش میزان یون هیدروکسید در pHهای بالا باعث رقابت بین یون هیدروکسید با نیترات در جذب شده و مانع جذب بیشتر نیترات گردیده است. در جاذب نانوساختار پوشال نیشکر با افزایش pH محلول از ۲ تا ۶، بازدهی حذف از ۴۵ درصد تا ۷۹ درصد افزایش یافته است. با افزایش بیشتر pH محلول از ۶ تا ۱۰، بازدهی جذب تقریباً ثابت مانده است. در مقایسه جاذب پوشال نیشکر میکرو و نانوساختار، هر دو جاذب در $pH=6$ ، بالاترین جذب را داشته‌اند. البته جاذب نانوساختار دارای بازدهی جذب بیشتری بوده است که به دلیل سطح ویژه بیشتر آن نسبت به جاذب میکرو می‌باشد. در توجیه این مسئله می‌توان به بالا بودن سطح ویژه جاذب نانوساختار (به دلیل ریزتر شدن جاذب و افزایش میزان تخلخل) و افزایش تعداد گروه‌های عاملی در جاذب نانوساختار اشاره نمود که با نتایج به‌دست آمده توسط حمید و ال خیاری (۵) و تهرانی و همکاران (۱۵) مطابقت داشته است. ب) نتایج تعیین زمان تعادل: شکل ۶، تغییرات بازدهی جذب را با تغییرات زمان تماس برای جاذب‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد.

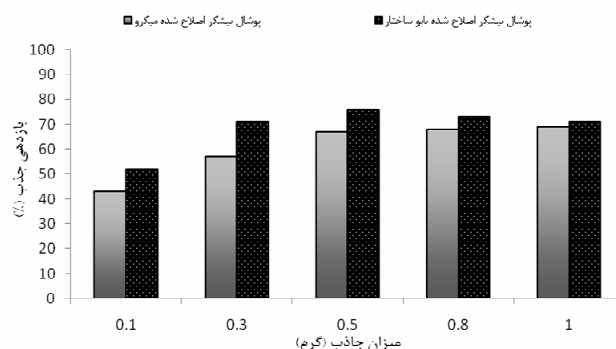
همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، برای جاذب میکرو پوشال نیشکر، در زمان‌های اولیه، سرعت جذب بسیار بالاست، با افزایش زمان تماس از ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه، بازدهی جذب از ۲۷ تا ۷۵ درصد افزایش یافت. با گذشت زمان، شدت جذب نیترات کاهش یافته به‌طوری‌که بعد از ۱۸۰ دقیقه، بازدهی جذب به حداکثر مقدار خود رسیده و پس از آن مقدار جذب ثابت گردیده است. برای جاذب نانوساختار، با افزایش زمان تماس از ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه، بازدهی حذف از ۳۵ به ۸۲ درصد افزایش یافت. با گذشت زمان، بازدهی نیترات افزایش یافته اما شدت جذب نیترات کاهش یافته به‌طوری‌که در زمان ۱۲۰ دقیقه به بعد، نرخ افزایش میزان



شکل ۶. تغییرات بازدهی جذب با زمان برای جاذب‌های مورد مطالعه



شکل ۷. اثر غلظت اولیه نیترات بر بازدهی جذب برای جاذب‌های مورد مطالعه



شکل ۸. بازدهی جذب نیترات در مقادیر مختلف جاذب‌های میکرو و نانوساختار نی و پوشال نیشکر

مدل‌های جذب، منحنی $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t (مدل لاگرگرن)، t/q_t در برابر t (مدل هو) و q_t در برابر $t^{1/2}$ (مدل انتشار درون ذره‌ای) رسم گردید. با مقایسه R^2 و RMSE برای هر کدام، بهترین مدل جذب برای داده‌های آزمایش به دست آمد (جدول ۲).

نانوساختار از ۱/۵ تا ۵/۵ گرم، بازدهی جذب نیترات از ۵۲ تا ۷۶ درصد افزایش یافته اما از ۵/۵ تا ۱ گرم جاذب، بازدهی جذب به ۷۱ درصد کاهش یافته است. بنابراین جرم ۵/۵ گرم جاذب به عنوان جرم بهینه جذب نیترات انتخاب شد. به منظور بررسی

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر جذب یون نترات توسط جاذب میکرو پوشال نیشکراصلاح شده

مدل	معادله	RMSE	R ²
هوو	$q_e = 0/005 \frac{8/06^2 t}{1+0/005(8/06)t}$	0/097	0/99
لاگرگن	$q_e = 5/09(1 - \exp(-0/016t))$	2/34	0/97
درون ذره‌ای	$q = 0/37t^{1/2} + 2/098$	0/59	0/88

از بین مدل‌های مورد مطالعه، مدل هوو و همکاران مطابقت بیشتری با داده‌های آزمایشی داشت. نتایج مشابه توسط محققان دیگر گزارش شده است (۱۹ و ۲۰).

نتایج آزمایش‌های پیوسته

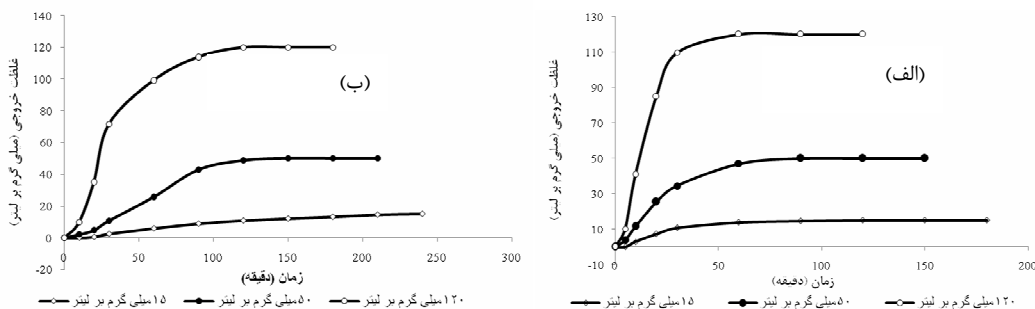
تغییرات غلظت خروجی نترات با تغییرات زمان برای جاذب‌های مورد مطالعه با دبی ۲/۲۷ لیتر در ساعت در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۹ الف در غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، در اولین خروجی از ستون به ترتیب غلظت خروجی ۲/۹، ۳/۹۹ و ۱۰/۳۴ میلی‌گرم بر لیتر و با گذشت زمان، غلظت خروجی افزایش یافته و از زمان ۹۰ دقیقه (غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر)، ۶۰ دقیقه (غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و ۳۰ دقیقه (غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) به بعد جاذب توانایی جذب خود را از دست داده است. مطابق شکل ۹ ب در غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، در اولین خروجی از ستون، غلظت خروجی ۰/۱، ۰/۷۵ و ۳ میلی‌گرم بر لیتر حاصل گردید و با گذشت زمان با افزایش غلظت خروجی روبه‌رو بود. از زمان ۲۴۰ دقیقه (غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر)، ۲۱۰ دقیقه (غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و ۱۸۰ دقیقه (غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) به بعد جاذب توانایی جذب خود را از دست داده و راندمان جذب به سمت صفر میل پیدا کرد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت نترات ورودی، جاذب زودتر پر شده و زمان فرسودگی کوتاه‌تر گردیده است. هم‌چنین در غلظت‌های ۱۵، ۵۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر نترات، برای جاذب‌های میکرو و نانوساختار به ترتیب ظرفیت جذب برابر (۳/۵۱، ۱۰/۵۵ و ۱۷/۲۳ میلی‌گرم

برازش مدل‌های سینتیک جذب نترات توسط جاذب پوشال نیشکراصلاح شده میکرو

جدول ۲ نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سینتیک یون نترات توسط جاذب پوشال نیشکراصلاح شده میکرو را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۲، در مدل لاگرگن، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۵/۰۹ میلی‌گرم بر گرم) با ظرفیت جذب داده‌های به‌دست آمده از آزمایش (۷/۲۴ میلی‌گرم بر گرم) مطابقت نداشته، اما در مدل هوو، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۸/۰۶ میلی‌گرم بر گرم) با ظرفیت جذب داده‌های به‌دست آمده از آزمایش همخوانی بیشتری داشته است. با توجه به جدول ۳، مدل هوو با RMSE کوچک‌تر و R² بزرگ‌تر، برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی داشته است. مدل هوو مقدار نترات جذب شده توسط جاذب میکرو را ۹ میلی‌گرم بر گرم و مدل لاگرگن ۶/۸۲ میلی‌گرم بر گرم تخمین زده است. در مدل لاگرگن، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۶/۸۲ میلی‌گرم بر گرم) با ظرفیت جذب داده‌های به‌دست آمده از آزمایش (۸/۴۴ میلی‌گرم بر لیتر) تطابق نداشت. در مدل هوو، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۹ میلی‌گرم بر گرم) با ظرفیت جذب داده‌های به‌دست آمده از آزمایش همخوانی بیشتری داشت. معادلات رگرسیونی به‌دست آمده در مدل انتشار درون‌ذره‌ای همه جاذب‌های مورد مطالعه دارای عرض از مبدأ غیر صفر بودند. این نتیجه نشان می‌دهد که انتشار درون ذره‌ای مرحله کنترل‌کننده‌ای برای انتقال جرم در شروع آزمایش‌های جذب نبوده است. از بین جاذب میکرو و نانوساختار پوشال نیشکرا، جاذب نانوساختار دارای ظرفیت جذب بیشتری در هر دو مدل هوو و همکاران و لاگرگن، نسبت به جاذب میکرو بوده است.

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر جذب یون نیترات توسط جاذب نانوساختارپوشال نیشکر اصلاح شده

مدل	معادله	RMSE	R ²
هوه	$q_e = \frac{0.008 q^2 t}{1 + 0.008(9)t}$	۰/۲۹	۰/۹۹
لاگرگرن	$q_e = 6 / 82(1 - \exp(-0.034t))$	۲/۹۰۹	۰/۹۸
درون ذره ای	$q = 0.353t^{1/2} + 3/705$	۲/۶۴	۰/۷۵



شکل ۹. غلظت خروجی با گذشت زمان توسط جاذب اصلاح شده الف) جاذب میکرو ب) جاذب نانوساختار

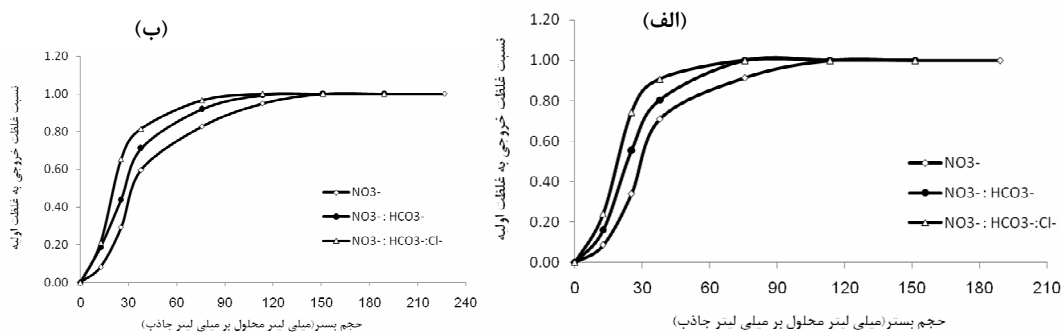
محلول ساخته شده از آب مقطر ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت آن در آب چاه ۸۷ میلی گرم بر لیتر بود. شکل ۱۰ تغییرات نسبت غلظت خروجی به غلظت اولیه با حجم بستر را در جاذب پوشال اصلاح شده میکرو برای دبی ۲/۲۷ لیتر بر ساعت نشان می‌دهد. ظرفیت‌های کل و نقطه شکست به‌دست آمده برای جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر میکرو و نانوساختار با دبی ۲/۲۷ لیتر بر ساعت در جدول ۴ و ۵ ارائه گردیده است.

با توجه به شکل ۱۰ و جدول‌های ۴ و ۵، برای محلول حاوی نیترات (NO_3^-)، آب چاه ($\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^-$) و آب رودخانه ($\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$) نقطه فرسودگی (Exhaustion) به ترتیب پس از ۱۱۳/۴، ۷۵/۶ و ۷۵/۶ برابر حجم بستر) و (۱۵۱/۲، ۱۵۱/۲ و ۱۵۱/۲ و ۷۵/۶ برابر حجم بستر) برای جاذب میکرو و نانوساختار به‌دست آمد. ظرفیت جذب برای آب ساختگی، آب رودخانه و آب چاه برای جاذب میکرو و نانوساختار به ترتیب برابر با (۱۷/۲۳، ۹ و ۸/۲۸ میلی گرم بر گرم) و (۱۷/۷۸، ۹/۳۸ و ۹/۱۹ میلی گرم بر گرم) به‌دست آمد. در محلول حاوی نیترات، بالاترین ظرفیت جذب به‌دست آمد ولی هنگامی که از آب چاه

برگرم) و (۶/۳۹، ۱۲/۷ و ۱۷/۲۸ میلی گرم بر گرم) به‌دست آمد. با افزایش غلظت نیترات ورودی، ظرفیت جذب بیشتر شده که احتمالاً ناشی از شیب غلظت می‌باشد که فرآیند جذب را افزایش داده است، ولی به سرعت تمام مکان‌های جذب پر شده، بنابراین کل نیترات جذب شده کاهش یافت. نتایج مشابه در گزارش‌های سایر محققان به‌دست آمد (۱۹ و ۲۴). همان‌طور که مشاهده می‌شود جاذب نانوساختار نسبت به میکروساختار دارای ظرفیت جذب بیشتری بوده که نشان‌دهنده سطح ویژه بالا و افزایش مکان‌های جذب در جاذب نانوساختار می‌باشد.

نتایج بررسی اثر یون‌های رقابتی بر حذف نیترات توسط جاذب‌های مورد مطالعه

با توجه به این‌که آب رودخانه حاوی کلراید و بی‌کربنات با غلظت بالا (۴۷۲/۵ و ۴۵۷/۵ میلی گرم بر لیتر) و آب چاه دارای بی‌کربنات با غلظت ۳۶۶ میلی گرم بر لیتر و کلر با غلظت ۷۰ میلی گرم بر لیتر بود، بازدهی حذف نیترات در حضور این یون‌های رقابتی بررسی گردید. غلظت نیترات در آب رودخانه و



شکل ۱۰. اثر یون‌های کلراید و بیکربنات بر حذف نیتрат توسط جاذب پوشال نیشکر الف) میکرو و ب) نانوساختار

جدول ۴. داده‌های ستون جذب برای حذف نیترات از محلول آبی توسط جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر میکرو

NO ₃ :HCO ₃ ⁻ :Cl ⁻	NO ₃ :HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر میکرو
۱۲/۶	۱۲/۶	۱۲/۶	نقطه شکست (BV)(میلی لیتر جاذب / میلی لیتر)
			ظرفیت در نقطه شکست
۱/۱	۰/۸	۱/۳	میلی لیتر جاذب/میلی گرم نیترات
۶/۲	۴/۷	۷/۰	گرم جاذب/میلی گرم نیترات
۱۵۱/۲	۱۵۱/۲	۱۸۹	کل حجم بستر(میلی لیتر جاذب/میلی لیتر)
			ظرفیت کل
۱/۶	۱/۵	۳۰۱	میلی لیتر جاذب/میلی گرم نیترات
۹	۸/۳	۱۷/۲	گرم جاذب/میلی گرم نیترات

جدول ۵. داده‌های ستون جذب برای حذف نیترات از محلول آبی توسط جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر نانوساختار

NO ₃ :HCO ₃ ⁻ :Cl ⁻	NO ₃ :HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	جاذب اصلاح شده پوشال نیشکر نانوساختار
۱۲/۶	۱۲/۶	۱۲/۶	نقطه شکست (BV)(میلی لیتر جاذب / میلی لیتر)
			ظرفیت در نقطه شکست
۱/۲	۸۶/۱	۱/۳	میلی لیتر جاذب/میلی گرم نیترات
۵/۲	۳/۹	۶/۰	گرم جاذب/میلی گرم نیترات
۱۸۹	۱۸۹	۲۲۶/۸	کل حجم بستر(میلی لیتر جاذب/میلی لیتر)
			ظرفیت کل
۲/۱	۲/۰	۳/۹	میلی لیتر جاذب/میلی گرم نیترات
۹/۴	۹/۲	۱۷/۸	گرم جاذب/میلی گرم نیترات

به‌دست آمده از آزمایش‌های جذب در فرآیند ناپیوسته از مدل سینتیک مرتبه دوم تبعیت نمود. از مزایای این مدل این است که ظرفیت جذب، ضرایب ثابت مدل و میزان جذب اولیه در هر زمان توسط مدل پیش‌بینی می‌گردد. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نیترات ورودی، تمام مکان‌های جاذب به سرعت پر شده، بنابراین زمان شکست و کل نیترات جذب شده کاهش یافت. با توجه به نتایج به‌دست آمده، جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده به‌صورت ذرات میکرو و نانوساختار به عنوان جاذب آنیونی دارای قابلیت بالایی در حذف نیترات از محلول آبی بوده و مقایسه دو مقیاس میکرو و نانوساختار نشان داد که جاذب با ذرات نانوساختار بهتر عمل نموده و بازدهی حذف نیترات بیشتری داشت که احتمالاً به دلیل ریزتر بودن ذرات جاذب و در نتیجه دارا بودن سطح ویژه بالاتر، مکان‌های جذب در سطح آن بیشتر شده و میزان جذب افزایش یافته است.

سپاسگزاری

این تحقیق بخشی از رساله دکتری بوده و قسمتی از هزینه‌های آن از طریق سازمان آب و برق خوزستان تأمین گردیده است. بدین وسیله از همکاری آنها کمال تشکر را داریم.

استفاده گردید، بین املاح موجود در آب چاه، غلظت یون بیکربنات نیز بالا بود، به دلیل افزایش برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین بار منفی بیکربنات و بار مثبت گروه آمونیوم، جذب بیکربنات افزایش یافت. بنابراین ظرفیت جذب نیترات در حضور بیکربنات کاهش یافته است. هنگامی که از آب رودخانه استفاده گردید علاوه بر نیترات، غلظت یون‌های کلر و بیکربنات نیز بالا بود به همین دلیل حذف نیترات تحت تأثیر این یون‌ها قرار گرفت. غلظت بالای کلر در آب باعث افزایش املاح محلول در آب شده که بازدهی حذف نیترات را کاهش داده‌اند. همچنین بین یون‌های بیکربنات، نیترات و کلر، یون کلر دارای شعاع یونی کوچک‌تر و چگالی بار بیشتری بوده که باعث گردیده که در حضور این یون‌ها، کلر موجود در محلول با کلر موجود در ساختار جاذب جایگزین شده و ظرفیت جذب یون‌های نیترات را توسط گروه‌های آمونیوم موجود در جاذب کاهش داده است. یون بیکربنات نیز به دلیل غلظت خیلی بالای آن سریع‌تر از نیترات، توسط جاذب جذب گردیده است.

نتیجه‌گیری

با افزایش غلظت نیترات از بازدهی حذف کاسته شده و با افزایش غلظت ماده جاذب، بازدهی حذف بیشتر گردید. نتایج

منابع مورد استفاده

- آهنگرپور، آ. ۱۳۸۷. تولید نانولوله‌های کربنی در مقیاس زیاد و بررسی ساخت لایه‌های نازک آنها به روش رسوب بخار شیمیایی (cvd). پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز.
- Fernandez-Olmo, I., J.L. Fernandez and A. Irabien. 2007. Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins. *Sep. Purif. Technol.* 56: 118–125.
- Freeze, R. A. and J. A. Cherry. 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. 604 p.
- Gupta, V. K., C. K. Jain, I. Ali, M. Shahram and V. K. Saini. 2003. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *Water Res.* 37(16): 4038-4044.
- Hamdi-Karaoglu, M., M. Dogan and M. Alkan. 2009. Removal of cationic dyes by kaolinite, Micropor. *Mesopor. Mat.* 122: 20–27.
- Ho, Y. S., D. A. J. Wase and C. F. Forster. 1996. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environ. Technol.* 17:71-77.
- Kannan, N. and T. Veemaraj. 2010. Detoxification of toxic metal ions by sorption on to activated carbon from brasiliensis bark – a comparative study. *Global NEST J.* 10: 20-40.
- Kumar, U. and M. Bandyadhyay. 2006. Sorption of Cadmium from Aqueous Solution Using pretreated Rice Husk. *Biores. Technol.* 97: 104-109.

9. Lagergren, S. 1898. About the theory of so – called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24(4): 1-39.
10. Mishra, P.C. and R. K. Patel. 2009. Use of agricultural waste for the removal of nitrate- nitrogen from aqueous medium. *J. Environ. Manage.* 90: 519-522.
11. Mizuta, K., T. A. Matsumoto, Y. Hatate, K. Nishihara and T. Nakanishi. 2004. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresour. Technol.* 95:255–257.
12. Mohamed, A.M.O. 2002. Development of a novel electro-dialysis based technique for lead removal from silty clay polluted soil. *J. Hazard. Mater.* 90: 297–310.
13. Mohan, S. and R.Gandhimathi.2009. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 169: 351–359.
14. Tarley, C. R. T., S. L. C. Ferreira and M. A. Z. Arruda. 2004. Use of Modified Rice Husks as a Natural Soild Adsorbent of Traca Mrtals: Characterisation and Development of an On-line Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination by FASS. *J. Microchem.* 77: 163-175.
15. Tehrani-Bagha, A.R., H. Nikkar, N.M. Mahmoodi, M. Markazi and F.M. Menger. 2011. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination* 266: 274–280.
16. . Thorneby, L. and K. Persson. 1999. Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis. *J. Agric. Eng. Res.* 74: 159–170.
17. Uygur, A. and F.Karg. 2004. Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. *J. Environ. Manage.* 71: 9–14.
18. Wahab, M., S. Jellali and N. Jedidi. 2010. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresour. Technol.* 101: 5070-5075.
19. Wang, Y., B.Y. Gao, W.W. Yue and Q.Y. Yue. 2007. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids Surf. A* 308: 1-5.
20. Wang, F.Y., H. Wang and J. Wei Ma. 2010. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *J. Hazardous Materials* 177:300-306.
21. Wilhelm, S. R., S. L. Schiff and J. A. Cherry. 1994. Biogeochemical evolution of domestic wastewater in septic systems: I. Conceptual model. *Ground Water* 32:905-916.
22. Xing, X., B. Gao, Q. Yue and Q.Q. Zhong. 2010. Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresour. Technol.* 101: 8558–8564.