

بررسی حذف عنصر نیترات از محلول‌های آبی توسط جاذب‌های نانو ساختار در

سیستم جذب پیوسته خاک

ندا بابلی^۱، علی بافکار^{۲*}

۱- ندا بابلی، دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی آب، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۲- علی بافکار، استادیار، گروه مهندسی آب، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: alibafkar@yahoo.com شماره موبایل: ۰۹۱۸۳۳۶۴۲۳۱

تاریخ دریافت: ۹۸/۲/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۸/۳/۲۱

چکیده

نیترات یکی از آلاینده‌های مهم در منابع آبی به شمار می‌رود. محدودیت منابع آبی و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط یون‌های نیترات، یافتن راه حل‌های قابل قبول زیست محیطی را برای حذف این ماده از منابع آبی ضروری می‌سازد. برای کاربردهای عملی جاذب باید دارای ظرفیت بالا، ارزان قیمت و با کاربرد آسان استفاده شود. در این تحقیق تأثیر جاذب‌های پیوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط بر حذف یون نیترات از محلول آبی بوسیله سیستم جذب پیوسته خاک بررسی گردید. در آزمایش‌های پیوسته با استفاده از آب شبیه سازی شده اثر تغییرات غلظت نیترات ورودی به ستون در افزایش کارایی ستون جذب مورد ارزیابی قرار گرفت و کاربرد مدل‌های پیوسته جذب خاک در توصیف منحنی‌های شکست بررسی شد. نتایج آزمایش‌های پیوسته نشان داد که مقدار کل نیترات جذب شده و ظرفیت جذب ستون با افزایش غلظت نیترات ورودی به ستون افزایش یافت و مدل توماس با داده‌های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری داشت. بر مبنای نتایج حاصل از این تحقیق، جاذب‌های پیوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط قابلیت بالایی حذف یون نیترات را دارا بوده است.

کلمات کلیدی

"ستون جذب"، "غلظت نیترات"، "مدل توماس"، "منحنی شکست"

Investigation of nitrate element removal by nanostructure adsorbents in continuous adsorption system

Neda Baboli¹, Ali Bafkar^{2,*}

¹ Neda Baboli, M.Sc. Department of Water Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

^{2*} Ali Bafkar Assistant Professor, Department of Water Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

*Email Address: alibafkar@yahoo.com

* Mobile Phone: +98918336423

Abstract

Nitrate is one of the major pollutants in water resources. The limitation of water resources and the increase of surface and groundwater pollution by nitrate ions necessitates finding acceptable environmental solutions to remove this material from water sources. For practical applications, the adsorbent should be of high capacity, low cost and easy to use. In this research, the effect of egg shell, rice husk, straw and wheat straw and oak leaves on nitrate ion removal from aqueous solution was investigated by continuous adsorption system. In continuous experiments using simulated water, the effect of changes in the concentration of nitrate entering the column was evaluated to increase the efficiency of the adsorption column and the application of continuous adsorption models was described in describing the failure curves. The results of continuous experiments showed that the total amount of nitrate absorbed and the column adsorption capacity increased with increasing concentration of nitrate entering the column and the Thomas model was more consistent with experimental data. Based on the results of this study, egg shell, rice husk, wheat straw, and oak leaves have high removal potential of nitrate ions.

Keywords

"Adsorption column", "nitrate concentration", "Thomas model", "fracture curve",

۱- مقدمه

نانو به عنوان یک فناوری نوین برای کاهش آلودگی آبها مورد استفاده قرار گرفت، مزایای استفاده از نانو مواد شامل خود ساختگی، افزایش سطح تماس با جاذب و واکنش پذیری بالا می‌باشد (Hristovski et al, 2007). استفاده از نانو مواد و ساخت محصولات در ابعاد نانو در دهه گذشته رو به رشد بوده و پیش‌بینی می‌شود که در آینده روند این رشد افزایش یابد. اخیراً نانو مواد در دستگاه‌های پزشکی، داروها، کشاورزی، پاکسازی محیط زیست، کاربردهای نظامی و الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرند (Grassian and Ebrary, 2008). بنابراین از فناوری نانو به صورت بالقوه برای تصفیه آب استفاده می‌شود (Zhao et al, 2010). Shaheen et al (2013) در کار تحقیقاتی خود تأثیر جاذب‌های ارزان قیمت کیتوزان، پوسته تخم مرغ، نمک های آلی و معدنی پتاسیم و قند کارخانه چغندر برای حذف کادمیم، مس، سرب و روی از فاضلابها را بررسی کردند. آزمایش‌های پیوسته را با محلول‌های آبی در شرایط غلظت‌های متفاوت فلزات و جاذبها در شرایط تک فلزی و مقایسه‌ای انجام دادند. نتایج نشان داد که کیتوزان بیشترین تأثیر را بر روی حذف فلزات داشت (Shaheen et al, 2013). فراسستی و همکاران (۱۳۹۰) در مطالعه‌ای حذف نیترات از آب‌های آلوده با استفاده از نانو ذرات نی اصلاح شده را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که برای جاذب مورد نظر زمان تعادل پس از ۲ ساعت و حداکثر جذب نیترات در $\text{pH}=6$ به دست آمد، همچنین میزان حذف نیترات با افزایش غلظت اولیه کاهش یافت. در آزمایش‌های پیوسته نیز مقدار کل نیترات جذب شده و ظرفیت جذب ستون با افزایش غلظت نیترات ورودی به ستون افزایش یافت (فراسستی و همکاران، ۱۳۹۰). رسولی و بافکار (۱۳۹۶) در پژوهشی حذف عنصر سدیم از محلول‌های آبی وستون خاک با استفاده از نانو جاذبها را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق حذف یون سدیم از محلول آبی بوسیله سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته بررسی گردید. در آزمایش‌های ناپیوسته، اثر عواملی مانند pH ، زمان تعادل، جرم بهینه جاذب و غلظت اولیه یون سدیم مطالعه شد. در آزمایش‌های پیوسته نیز اثر تغییرات غلظت سدیم ورودی به ستون در افزایش کارایی ستون جذب مورد ارزیابی قرار گرفت بر مبنای نتایج حاصل از این تحقیق،

هم در کشورهای توسعه یافته و هم کشورهای صنعتی، فعالیت‌های انسانی بیشترین نقش را در تشدید کمبود آب به‌وسیله آلوده کردن منابع آب طبیعی بازی می‌کند (Qu et al, 2012). آب آشامیدنی دارای مقادیر زیاد یون نیترات می‌باشد که برای سلامتی انسان بسیار مضر است (Eroglu et al, 2012). آلودگی منابع آب به نیترات در سراسر جهان به یک مشکل زیست محیطی تبدیل شده است (Arauzo, 2017). سمیت نیترات موجود در آب برای انسان بیشتر به دلیل تبدیل آن به نیتريت است که باعث تبدیل هموگلوبین به متهموگلوبین می‌گردد (Wolfe and Patz, 2002). افزایش غلظت نیترات در منابع آبی باعث ایجاد بیماری متهموگلوبینما در نوزادان، دیابت در کودکان، سرطان‌های دستگاه گوارش و سقط جنین می‌گردد (Bhatnagar 2010; Brender et al, 2013). آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به نیترات به طور عمده از سیستم‌های سپتیک، رواناب کشاورزی، ضایعات حیوانی و فرآیندهای صنعتی حاصل می‌شود (Li et al, 2010). براساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی، ۵۰ میلی گرم بر لیتر تعیین شده است، در حالی که اداره حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA)^۱ حداکثر غلظت مجاز نیترات برحسب نیتروژن را، ۱۰ میلی گرم بر لیتر تعیین کرده است که معادل با ۴۴/۲۸ میلی گرم بر لیتر می‌باشد (Bhatnagar and Sillanpää, 2011). بنابراین آب‌هایی با نیترات بیش از این مقادیر باید به روش مناسب تصفیه شوند تا غلظت نیترات به حد استاندارد تقلیل یابد (Kapoor and Viraraghavan, 1997). روش‌های مختلفی از جمله اکسایش، کاهش، ترسیب، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب برای حذف نیترات استفاده می‌شود که از برجسته‌ترین آن‌ها فرآیند جذب سطحی می‌باشد (Demiral and Gündüzoğlu, 2010). جاذب‌های مختلفی برای حذف نیترات از آب استفاده شده است (Sowmya and Meenakshi, 2014). استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت یکی از روش‌های مناسب برای حذف آلودگی‌های موجود در آب می‌باشد (Kalaruban et al, 2016). در گذشته حذف نیترات توسط جاذب‌های مختلف در ابعاد میکرو ساختار انجام می‌گرفت اما طی چندسال اخیر فناوری

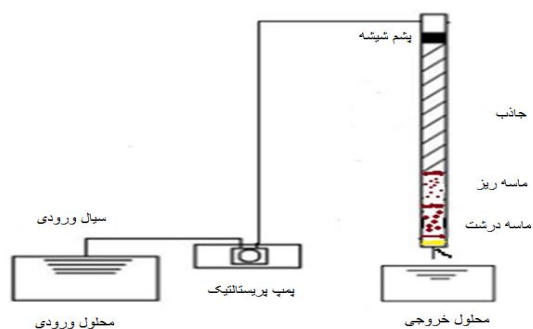
¹ United States Environmental Protection Agency

• بررسی خصوصیات جاذب‌های مورد مطالعه

آزمایش‌های مشخصه یابی جاذب از جمله دانه‌بندی ذرات (PSA) (Mukherjee et al, 2018)، مورفولوژی ظاهری سطح جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Bahmani et al, 2018) انجام گرفت.

• آزمایش‌های پیوسته

برای انجام آزمایش‌ها، از ستون شیشه‌ای با بستر ثابت (قطر داخلی ۳/۴ سانتی متر و ارتفاع ۸۴ سانتی متر) و دبی ورودی جریان ۵۰ میلی لیتر در دقیقه استفاده گردید. در کف بستر جذب، فیلتر شیشه‌ای با قطر منافذ ۴۰۰ میکرون گذاشته شد تا از خروج ذرات ریز جاذب‌ها جلوگیری گردد، از پشم شیشه برای پخش یکنواخت محلول ورودی به ستون روی کل سطح جاذب‌ها استفاده شد. جاذب‌های مورد استفاده در آزمایش‌های پیوسته دارای اندازه تقریبی ۵۰۰ میکرون بوده و برای رسیدن به این اندازه از الک شماره ۲۰ (با قطر منافذ ۸۴۱ میکرون) و ۴۰ (با قطر منافذ ۴۲۰ میکرون) استفاده و جاذب‌های باقی‌مانده روی الک شماره ۴۰ جمع‌آوری شد. محلول نیترات در غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر در دمای آزمایشگاه (۲۲ درجه سانتی گراد) به صورت جریان ثقلی به سیستم تغذیه گردید و در نهایت غلظت نیترات باقی‌مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل (UV-Visible EL0209580) اندازه‌گیری گردید (Singha and Guleria, 2015). پمپ مورد استفاده برای تغذیه سیستم، پمپ پرستالتیک بود (Belkada et al, 2018; Karamati-Niaragh et al, 2019).



شکل ۱- تصویر شماتیک از ستون آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمایش‌های پیوسته

جاذب‌های مورد نظر قابلیت بالای حذف یون سدیم را دارا بوده است (رسولی و بافکار، ۱۳۹۶). تاکنون مطالعات زیادی در زمینه‌ی حذف آلاینده‌ها با استفاده از ضایعات ارزان قیمت کشاورزی از جمله خاک اره درخت سدر (Djeribi and Hamdaoui, 2008)، پودر پوست نارگیل (Polat, 2008)، پوست عدس و پوست گندم (Aydin et al, 2011) صورت گرفته است. با توجه به مطالب ذکر شده، در پژوهش حاضر اثر نانو جاذب‌های پوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط بر جذب نیترات در سیستم پیوسته خاک مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش انجام تحقیق

• تهیه جاذب‌های مورد مطالعه

مطالعه‌ی حاضر در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت، تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم نمودارها توسط نرم افزار اکسل صورت گرفت، در این تحقیق جاذب‌های پوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط تهیه گردید. جاذب‌های تهیه شده بعد از انتقال به آزمایشگاه با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد (Alimohammadi et al, 2016) و در هوای آزاد خشک گردید. سپس جاذب‌های خشک شده به دلیل درشت بودن آسیاب شد تا به ذرات ریزتر در حد نانو متر تبدیل گردند. مواد جاذب ریز به‌خاطر دارا بودن سطح ویژه بالا، می‌توانند جذب بیشتری داشته باشند. برای این منظور نانوساختار جاذب‌ها تهیه شد. برای تهیه جاذب‌ها در مقیاس نانو ساختار، جاذب‌های خشک شده را درون آسیاب گلوله‌ای ریخته تا به ابعاد نانو متر تبدیل گردید (Huang and Liu, 2019). تهیه نانو ساختار جاذب‌ها در مدت زمان ۳ ساعت و با فرکانس (تعداد رفت و برگشت اهرم متحرک آسیاب در هر ثانیه) ۲۸ (1/s) صورت گرفت. پس از گذشت زمان ذکر شده، به منظور بررسی قطر نانو ذرات، بر روی ذرات آنالیز دانه‌بندی انجام شد. آسیاب گلوله‌ای مورد استفاده در این تحقیق دارای دو سیلندر فولادی با دیواره داخلی از جنس عقیق به حجم ۳۵ میلی لیتر بوده که در هر کدام از این سیلندرها یک گلوله عقیق قرار دارد. سیلندرها باید روی اهرم‌های متحرک دستگاه سوار شوند و حرکت این اهرم‌ها در فرکانس‌های مختلف قابل تنظیم می‌باشد. سیلندرها حول محور خود به‌طور افقی نوسان دارند. در این تحقیق از آسیاب گلوله‌ای مدل (RETSCH-MM200) استفاده شد.

• مدل‌های جذب پیوسته

• مدل آدامز-بوهارت

مدل آدامز-بوهارت بر مبنای تئوری سرعت واکنش سطحی است و براساس آن فرض بر این است که تعادل آنی نیست، این مدل معمولاً برای شرح قسمت‌های اولیه منحنی شکست ستون بستر ثابت انتخاب می‌شود (Lim and Aris, 2014). مدل آدامز-بوهارت در رابطه (۷) بیان شده است.

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0} \right] = K_{AB} C_0 t - \frac{K_{AB} N_0 Z}{U_0} \quad (7)$$

که در آن K_{AB} بیانگر ثابت سینتیک آدامز-بوهارت ($L \cdot mg^{-1} \cdot \min^{-1}$)، N_0 و Z به ترتیب حداکثر ظرفیت جذب حجمی ($mg \cdot L^{-1}$) و عمق بستر ستون (cm) و U_0 سرعت خطی به دست آمده از حاصل تقسیم دبی ورودی به سطح مقطع ستون ($cm \cdot \min^{-1}$) می‌باشند (Ghosh et al, 2014).

• مدل توماس

مدل توماس مدلی است که به طور گسترده جهت بررسی عملکرد ستون‌های جذب به کار می‌رود (Thomas, 1944). این مدل از معادله بقای جرم در یک سیستم جریانی به دست آمده است که چگونگی تبعیت نرخ جذب از مدل‌های سینتیک درجه دوم برگشت پذیر را بیان می‌کند. به علاوه، این مدل از هر دو مقاومت انتقال جرم درون ذره‌ای و مقاومت انتقال جرم خارجی چشم پوشی می‌کند. بنابراین جذب حل شونده روی جاذب به صورت مستقیم صورت می‌گیرد، به این معنی که سرعت جذب توسط واکنش سطحی بین جذب شونده و ظرفیت خالی جاذب‌ها کنترل می‌شود (Han et al, 2009) شکل ریاضی این مدل به صورت رابطه (۸) است.

$$\ln \left[\frac{C_0}{C_t} - 1 \right] = \frac{K_{Th} q_0 m}{Q} - K_{Th} C_0 t \quad (8)$$

غلظت یون فلز به ترتیب در جریان خروجی و ورودی ($mg \cdot L^{-1}$) می‌باشند. K_{Th} ثابت سرعت توماس ($L \cdot g^{-1} \cdot \min^{-1}$)، Q شدت جریان ($ml \cdot \min^{-1}$)، q_0 حداکثر ظرفیت جذب ($mg \cdot g^{-1}$)، M جرم جاذب خشک (g)، t زمان (min) می‌باشد (Ren et al, 2013).

کارایی یک ستون جذب توسط منحنی شکست توصیف می‌شود که نشانگر رفتار جذب شونده (نیترات) در هنگام زدایش از محلول حاوی آن در طول بستر ستون می‌باشد. حجم خروجی برای یک بستر مشخص از رابطه (۱) به دست می‌آید (Aksu and Gonen, 2004)

$$V_{eff} = tQ \quad (1)$$

که در آن Q و t به ترتیب دبی حجمی بر حسب میلی لیتر در دقیقه و زمان جریان کل بر حسب دقیقه می‌باشد. با توجه به رابطه (۲) مساحت زیر منحنی شکست (A) با انتگرال‌گیری از منحنی غلظت نیترات جذب شده (C_{ad}) در مقابل زمان (t) قابل محاسبه بوده و از آن می‌توان در محاسبه مقدار کل یون جذب شده (q_{total}) در ستون برای غلظت ورودی و دبی داده شده، استفاده نمود (Gong et al, 2015).

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} dt \quad (2)$$

مقدار کل یون ورودی به ستون (m_{total}) (Lim and Aris, 2014) و درصد حذف کل (Uddin et al, 2009) به ترتیب از روابط (۳) و (۴) قابل محاسبه است

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (3)$$

$$\text{Total Removal}(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (4)$$

ظرفیت جذب ستون (q_{eq}) را می‌توان با استفاده از رابطه (۵) به صورت مقدار کل یون جذب شده در پایان زمان جریان کل (q_{total}) در واحد جرم جاذب (X) محاسبه نمود (Aravindhane et al, 2009).

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \quad (5)$$

زمان ماند در بستر خالی (EBRT) معرف زمان لازم برای پر شدن ستون خالی توسط محلول بر حسب دقیقه می‌باشد که از رابطه (۶) قابل محاسبه است (Ko et al, 2000).

$$EBRT = \frac{\text{حجم بستر}}{\text{دبی جریان ورودی به ستون}} \quad (6)$$

حجم بستر بر حسب میلی لیتر و دبی جریان ورودی به ستون بر حسب میلی لیتر در دقیقه می‌باشد.

• مدل یون-نلسون

مدل یون نلسون بر اساس تئوری جذب و احتمال شکست ماده جذب شونده توسعه داده شد (Pili et al, 2012). این مدل ساده و آسان است و شامل پارامترها و داده‌های ستون کمتری بوده و قابل استفاده برای یک سیستم تک جزئی می‌باشد (Yoon and Nelson, 1984) این مدل به صورت رابطه (۹) بیان می‌شود.

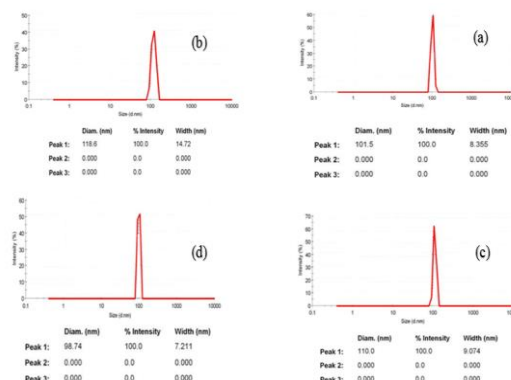
$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right] = K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad (9)$$

در مدل یون-نلسون، K_{YN} و τ بیانگر ثابت یون-نلسون (min^{-1}) و زمان مورد نیاز برای پنجاه درصد شکست ماده جذب شونده (min) می‌باشند (Lee et al, 1997).

۳- نتایج

• خصوصیات جاذب‌های مورد مطالعه

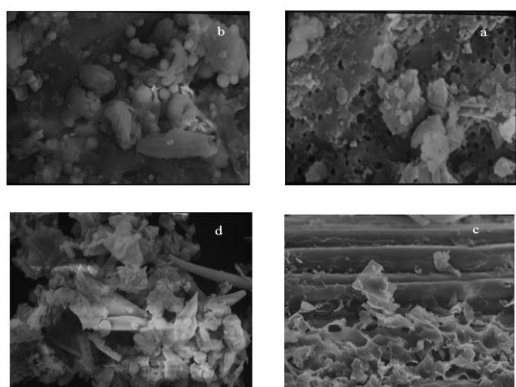
نتایج آنالیز دانه‌بندی ذرات نانو (PSA) جاذب‌های پوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط به ترتیب در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به شکل ۱ (a) ۱۰۰ درصد ذرات جاذب پوسته تخم مرغ در محدوده نانو ساختار با قطر کمتر از ۱۰۱/۵، شکل ۱ (b) پوسته برنج در محدوده نانو ساختار با قطر کمتر از ۱۱۸/۶، شکل ۱ (c) کاه و کلش گندم در محدوده نانو ساختار با قطر کمتر از ۱۱۰ و شکل ۱ (d) برگ درخت بلوط در محدوده نانو ساختار با قطر کمتر از ۹۸/۷۴ نانو متر بودند. همان طور که مشاهده می‌گردد جاذب‌های مورد مطالعه به ذرات نانو ساختار تبدیل گردیدند.



شکل ۱- نتایج آنالیز دانه‌بندی (PSA) ذرات نانو جاذب‌های مورد مطالعه

• نتایج آزمون SEM

نتایج اندازه‌گیری مورفولوژی جاذب‌های نانو ساختار پوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط با استفاده از آنالیز SEM در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل می‌توان دید که گودی‌های عمیق در سطح جاذب‌ها وجود داشته و دارای ساختاری پیچیده، درهم، ناهموار و نامنظم می‌باشد (2013 Guler and Sarioglu). با تغییر اندازه ذرات جاذب تا اندازه نانو ساختار، سطح ویژه جاذب افزایش یافته لذا انتظار می‌رود که جاذب‌های مورد مطالعه دارای قابلیت بالایی در جذب یون‌ها (Mohammadi et al, 2019).



شکل ۲- (a): جاذب پوسته تخم مرغ (بزرگنمایی ۱۰۰۰۰). (b): جاذب پوسته برنج (بزرگنمایی ۲۰۰۰). (c): جاذب کاه و کلش گندم (بزرگنمایی ۱۰۰۰). (d): جاذب برگ درخت بلوط (بزرگنمایی ۱۰۰۰)

• نتایج آزمایش‌های پیوسته

به منظور ایجاد عملکرد مطلوب ستون جریان پیوسته، غلظت اولیه نیترات ورودی در محدوده ۵، ۱۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر تغییر یافت. تأثیر غلظت ورودی ماده جذب شونده در ارتفاع بستر ۴۰ سانتیمتر و دبی ۵۰ میلی لیتر بر دقیقه توسط منحنی شکست به ترتیب برای جاذب‌های پوسته تخم مرغ (a)، پوسته برنج (b)، کاه و کلش گندم (c) و برگ درخت بلوط (d) در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل می‌توان دید که با افزایش غلظت ورودی از ۵ به ۳۰ میلی گرم بر لیتر، حجم ماده جذب شونده ای که وارد ستون می‌شود بالا رفته و باعث جذب بیشتر یون روی مکان‌های جذبی و در نتیجه زودتر اشباع شدن جاذب‌ها و کاهش زمان شکست می‌شود (Gouran-Orimi et al, 2018). همچنین با افزایش غلظت ورودی این منحنی‌ها دارای شیب بیشتر شده و حجم شکست به علت کاهش بار انتقال جرمی بین

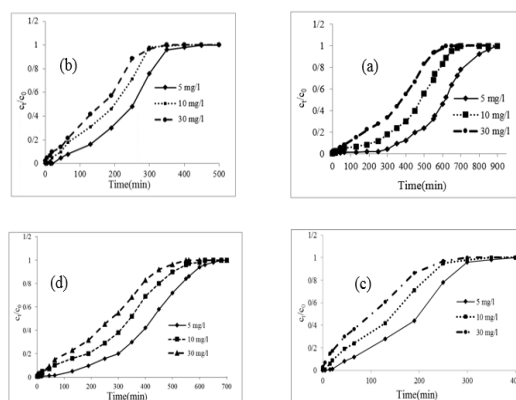
جدول ۱- تأثیر تغییرات غلظت نیترات ورودی به ستون بر پارامترهای مؤثر جذب توسط جاذب‌های مورد مطالعه

| نوع جاذب | یمی جریان | غلظت نیترات ورودی | زمان کل جریان | کل نیترات وارد شده به ستون | مقدار کل جذب | ظرفیت جذب ستون | درصد کل حذف |
|----------------|-----------|-------------------|---------------|----------------------------|--------------|----------------|-------------|
| پوسته تخم مرغ | ۵۰ | ۱۰ | ۸۰۰ | ۴۰۰ | ۳۳۳/۷۳۶ | ۰/۱۴۴ | ۵۵/۹۳ |
| پوسته برنج | ۵۰ | ۱۰ | ۴۰۰ | ۲۰۰ | ۸۹/۷۴۵ | ۰/۷۶ | ۴۴/۸۷ |
| کاه و کلش گندم | ۵۰ | ۵ | ۴۰۰ | ۱۰۰ | ۴۵/۹۹۹ | ۰/۵۷ | ۴۵/۹۹ |
| برگ درخت بلوط | ۵۰ | ۱۰ | ۶۴۰ | ۳۲۰ | ۱۵۷/۹۱۲ | ۱/۹۵ | ۳۵/۰۹ |
| | ۵۰ | ۵ | ۷۰۰ | ۱۷۵ | ۱۰۱/۷۳۴ | ۰/۹۲ | ۵۸/۱۲ |
| | ۵۰ | ۱۰ | ۶۴۰ | ۳۱۰ | ۱۵۹/۰۲۸ | ۱/۴۵ | ۵۱/۲۹ |
| | ۵۰ | ۳۰ | ۵۶۰ | ۸۴۰ | ۳۸۹/۵۴۴ | ۳/۵۵ | ۴۶/۳۷ |

• برازش مدل‌های پیوسته جذب

در این بخش از مطالعه به بررسی رفتار دینامیکی جذب نیترات توسط جاذب‌های پوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط با استفاده از مدل‌های آدامز-بوهارت (Adams-Bohart)، توماس (Thomas) و یون-نلسون (Yoon-Nelson) پرداخته شد. پارامترهای پیش‌بینی شده توسط این مدل‌ها در جذب نیترات توسط جاذب‌های پوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط در غلظت‌های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول در برازش مدل آدامز-بوهارت با افزایش غلظت اولیه شاهد افزایش مقادیر N_0 (حداکثر ظرفیت جذب حجمی) بوده و این افزایش غلظت، افزایش یون ورودی به ستون و اشباع سریع‌تر جذب موجود در آن و در نهایت کاهش زمان شکست را به همراه داشت (Xu et al, 2013). در برازش مدل توماس با افزایش غلظت اولیه شاهد افزایش مقادیر حداکثر ظرفیت جذب (q_0) و کاهش ثابت سرعت توماس (K_{TH}) بوده که این موضوع ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش غلظت ورودی، میزان بارگزاری آلاینده با بستر افزایش یافته و نیروی رانش به منظور انتقال جرم بیشتر می‌شود و ضمن کوتاه‌تر شدن طول ناحیه انتقال جرم، شکست بستر در زمان کوتاه‌تری اتفاق افتاده است (Goel et al, 2005). در غلظت‌های اولیه بیشتر، مکان‌های جذبی در دسترس محدود تر شده و این مسئله موجب کاهش سرعت جذب یون یا همان ثابت سرعت توماس شده است (Aksu and Gonen, 2004).

محلول و سطح جاذب‌ها و کاهش نیروی محرک، کاهش می‌یابد (Han et al, 2007). در غلظت‌های بیشتر دسترسی مولکول‌ها برای مکان‌های جذبی بیشتر می‌باشد که این باعث افزایش ظرفیت جذب در غلظت‌های بیشتر شده و در نتیجه زمان شکست و فرسودگی کوتاه‌تر از این زمان‌ها برای غلظت‌های کمتر می‌باشد. نیروی محرک در پدیده جذب، اختلاف غلظت بین یون‌های نیترات حلال و روی سطح جاذب می‌باشد (Wilhelm et al, 1994). در نتیجه نیروی محرک بالا حاصل از غلظت بالای یون عاملی مهم در کارایی بهتر ستون می‌باشد.



شکل ۳- منحنی شکست حذف نیترات توسط جاذب‌های مورد مطالعه در غلظت‌های مختلف

تأثیر غلظت اولیه نیترات بر پارامترهای مؤثر جذب از جمله مقدار کل جذب، حداکثر ظرفیت جذب و درصد حذف نیترات با توجه به میزان دبی ورودی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱ نشان می‌دهد که برای جاذب‌های مورد مطالعه بیشترین نرخ جذب و حداکثر ظرفیت جذب نیترات در بیشترین غلظت یون مورد نظر (۳۰ میلی گرم بر لیتر) حاصل شده است. با توجه به نتایج، مشاهده گردید که با افزایش غلظت نیترات ورودی، ظرفیت جذب بیشتر شده که احتمالاً ناشی از شیب غلظت و نیروی پیش‌ران بوده که فرایند جذب را افزایش داده است، اما به سرعت تمام مکان‌های جذب پر شده، بنابراین درصد کل نیترات حذف شده کاهش یافت.

۴- نتیجه گیری

نتایج آزمایش‌های پیوسته نشان داد که ظرفیت جذب ستون با افزایش غلظت نیترات ورودی به ستون افزایش یافت، همچنین درصد کل نیترات حذف شده کاهش پیدا کرد. برازش مدل‌های پیوسته جذب بر روی داده‌های آزمایشی توسط جاذب‌های پیوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط در جذب نیترات با استفاده از ستون بستر ثابت، مدل توماس نسبت به مدل‌های آدامز- بوهارت و یون- نلسون دارای برازش بهتری از داده‌های ستون جذب بود. بر مبنای نتایج حاصل از این تحقیق، جاذب‌های پیوسته تخم مرغ، پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط قابلیت بالایی حذف یون نیترات را دارا بودند.

در مدل یون- نلسون همانطور که در جدول ۲ دیده می‌شود، ثابت K_{YN} با افزایش جریان افزایش می‌یابد در حالی که τ به دلیل کاهش زمان تماس کاهش می‌یابد (Recepoglu et al, 2018).

| مدل | جاذب | غلظت نیترات | ثابت سینتیک آدامز- بوهارت | حداکثر ظرفیت جذب حجمی | R^2 | RMSE |
|----------------|----------------|-------------|---------------------------|-----------------------|-------|-------|
| آدامز-بوهارت | پوسته تخم مرغ | ۵ | ۰/۰۰۱۴ | ۴۹۲/۹ | ۰/۷۴ | ۲/۲۲ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۰۰۷ | ۷۹۸/۴ | ۰/۶۷ | ۸/۸۳ |
| | پوسته برنج | ۳۰ | ۰/۰۰۰۲ | ۲۲۵۲/۳ | ۰/۸۲ | ۱۱/۴۸ |
| | | ۵ | ۰/۰۰۰۳ | ۲۵۹/۰۹ | ۰/۴۳ | ۸/۳۷ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۰۰۱ | ۴۳۹/۲۲ | ۰/۶۹ | ۴/۵۰ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۰۰۲ | ۱۲۵۲/۱۷ | ۰/۸۱ | ۶/۰۲ |
| کاه و کلش گندم | ۵ | ۰/۰۰۰۲ | ۳۱۵/۱ | ۰/۵۸ | ۲/۹۳ | |
| | | ۱۰ | ۰/۰۰۰۱ | ۳۹۲/۶ | ۰/۶۹ | ۲/۵۶ |
| | برگ درخت بلوط | ۳۰ | ۰/۰۰۰۲ | ۱۶۲/۰۶ | ۰/۷۶ | ۱۲/۰۲ |
| | | ۵ | ۰/۰۰۱۵ | ۴۱۹/۴ | ۰/۷۸ | ۱/۵۱ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۰۰۷ | ۶۷۳/۱۳ | ۰/۸۰ | ۵/۰۶ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۰۰۲ | ۲۳۵۲/۳۴ | ۰/۸۱ | ۷/۵۴ |
| توماس | پوسته تخم مرغ | ۵ | ۰/۰۰۱۷ | ۳۰۶/۴۴ | ۰/۹۹ | ۰/۲۱ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۰۰۹ | ۴۷۶/۱۵ | ۰/۹۹ | ۰/۵۵ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۰۰۲ | ۱۱۷۹/۸۸ | ۰/۹۹ | ۲/۱۱ |
| | | ۵ | ۰/۰۰۰۴ | ۵۷۵/۷۵ | ۰/۹۸ | ۰/۳۷ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۰۰۱ | ۸۵۳/۲۹ | ۰/۹۸ | ۰/۵۷ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۰۰۵ | ۲۲۹۵/۱۰ | ۰/۹۸ | ۲/۰۹ |
| | کاه و کلش گندم | ۵ | ۰/۰۰۰۴ | ۶۸۸/۷۸ | ۰/۹۸ | ۰/۴۳ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۰۰۱ | ۱۰۷۶/۴۶ | ۰/۹۷ | ۰/۸۷ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۰۰۵ | ۲۵۳۸/۳۹ | ۰/۹۷ | ۲/۹۰ |
| | | ۵ | ۰/۰۰۲۵ | ۹۱۳/۰۵ | ۰/۹۹ | ۰/۱۳ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۰۱۱ | ۱۵۲/۰۶۰ | ۰/۹۹ | ۰/۲۲ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۰۰۴ | ۲۶۶۲/۰۷ | ۰/۹۹ | ۱/۰۳ |
| یون-نلسون | پوسته تخم مرغ | ۵ | ۰/۰۰۰۸ | ۶۱/۰۴ | ۰/۹۹ | ۰/۲۲ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۰۰۹ | ۴۵۴/۰۸ | ۰/۹۸ | ۰/۴۷ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۰۰۱ | ۳۴۵/۹ | ۰/۹۸ | ۱/۳۱ |
| | | ۵ | ۰/۰۲۷ | ۲۲/۰۸ | ۰/۹۷ | ۰/۳۷ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۱۸ | ۴۴۷/۴ | ۰/۹۸ | ۰/۵۸ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۱۴ | ۱۸۲/۳ | ۰/۹۹ | ۲/۲۲ |
| | کاه و کلش گندم | ۵ | ۰/۰۰۲ | ۲۲۴/۱ | ۰/۹۷ | ۰/۴۳ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۱۸ | ۱۷۲/۵۳ | ۰/۹۷ | ۰/۸۸ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۱۵ | ۱۳۴/۵۷ | ۰/۹۷ | ۲/۰۰ |
| | | ۵ | ۰/۰۱۲ | ۴۰۶/۸ | ۰/۹۹ | ۰/۱۶ |
| | | ۱۰ | ۰/۰۱۱ | ۳۳۲/۳ | ۰/۹۹ | ۰/۳۳ |
| | | ۳۰ | ۰/۰۱۴ | ۲۲۶/۷ | ۰/۹۹ | ۲/۱۴ |

منابع

- رسولی، ا.، بافکار، ع. ۱۳۹۶. بررسی حذف عنصرسیدیم از محلول‌های آبی وستون خاک با استفاده از نانو جاذب‌ها. پایان نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه رازی کرمانشاه.
- فراستی، م.، جعفرزاده، ن.، برومندنسب، س.، معاضد، ه.، جعفرزاده حقیقی فرد، ن.، عابدی‌کوپایی، ج.، سیدیان، س. م. ۱۳۹۰. حذف نیترات از آب‌های آلوده با استفاده از نانو ذرات نی اصلاح شده. مجله آب و فاضلاب. شماره ۱، ص ۳۴-۴۲.
- Aksu, Z. Gönen, F. 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*, Vol. 39(5), P. 599-613.
- Alimohammadi, V., Sedighi, M. Jabbari, E. 2016. Response surface modeling and optimization of nitrate removal from aqueous solutions using magnetic multi-walled carbon nanotubes. *Journal of environmental chemical engineering*, Vol. 4(4), P. 4525-4535.
- Arauzo, M. 2017. Vulnerability of groundwater resources to nitrate pollution: A simple and effective procedure for delimiting Nitrate Vulnerable Zones. *Science of the Total Environment*, Vol. 575, P. 799-812.
- Aravindhan, R., Rao, J. R. Nair, B. U. 2009. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162(2-3), P. 688-694.
- Aydın, H., Bulut, Y. Yerlikaya, Ç. 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, Vol. 87(1), P. 37-45.
- Bahmani, P., Maleki, A., Daraei, H., Khamforoush, M., Athar, S. D. Gharibi, F. 2018. Fabrication and characterization of novel polyacrylonitrile/ α -Fe₂O₃ ultrafiltration mixed-matrix membranes for nitrate removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 271, P. 557-570.
- Belkada, F. D., Kitous, O., Drouiche, N., Aoudj, S., Bouchelaghem, O., Abdi, N. Mameri, N. 2018. Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater. *Separation and Purification Technology*, Vol. 204, P. 108-115.
- Bhatnagar, A. Sillanpää, M. 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 168(2), P. 493-504.
- Bhatnagar, A., Kumar, E. Sillanpää, M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 163(3), P. 317-323.
- Brender, J. D., Weyer, P. J., Romitti, P. A., Mohanty, B. P., Shinde, M.U., Vuong, A.M. Huber Jr, J.C. 2013. Prenatal nitrate intake from drinking water and selected birth defects in offspring of participants in the National Birth Defects Prevention Study. *Environmental health perspectives*, Vol. 121(9), P. 1083-1089.
- Demiral, H. Gündüzoğlu, G. 2010. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource technology*, Vol. 101(6), P. 1675-1680.
- Djeribi, R. Hamdaoui, O. 2008. Sorption of copper (II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination*, Vol. 225(1-3), P. 95-112.
- Eroglu, E., Agarwal, V., Bradshaw, M., Chen, X., Smith, S. M., Raston, C. L. Iyer, K. S. (2012). Nitrate removal from liquid effluents using microalgae immobilized on chitosan nanofiber mats. *Green Chemistry*, Vol. 14(10), P. 2682-2685.
- Ghosh, A., Chakrabarti, S. Ghosh, U. C. 2014. Fixed-bed column performance of Mn-incorporated iron (III) oxide nanoparticle agglomerates on As (III) removal from the spiked groundwater in lab bench scale. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 248, P. 18-26.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C. Kumar Garg, V. 2005. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 125, P. 211-220.
- Gong, J. L., Zhang, Y. L., Jiang, Y., Zeng, G. M., Cui, Z. H., Liu, K. Huan, S. Y. 2015. Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Applied Surface Science*, Vol. 330, P. 148-157.
- Gouran-Orimi, R., Mirzayi, B., Nematollahzadeh, A. Tardast, A. 2018. Competitive adsorption of nitrate in fixed-bed column packed with bio-inspired polydopamine coated zeolite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6(2), P. 2232-2240.
- Grassian, V. Ebrary, I. 2008. *Nanoscience and nanotechnology: environmental and health impacts*. John Wiley and Sons, Inc. Canada.
- Guler, U. A. Sarioglu, M. 2013. Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 1(3), P. 369-377.

- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J. Tang, M. 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, Vol. 245(1-3), P. 284-297.
- Han, R., Wang, Y., Zou, W., Wang, Y. Shi, J. 2007. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 145(1-2), P. 331-335.
- Hristovski, K., Baumgardner, A. Westerhoff, P. 2007. Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: from nanopowders to aggregated nanoparticle media. *Journal of hazardous materials*, Vol. 147(1-2), P. 265-274.
- Huang, J. Y. Liu, W. R. 2019. Synthesis and characterizations of CoCr2O4/C composite using high energy ball-milling technique as novel anode materials for Li-ion batteries. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 96, P. 205-213.
- Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W. G., Kandasamy, J., Ngo, H. H. Vigneswaran, S. 2016. Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes. *Science of the Total Environment*, Vol. 565, P. 503-510.
- Kapoor, A. Viraraghavan, T. 1997. Nitrate removal from drinking water. *Journal of environmental engineering*, Vol. 123(4), P. 371-380.
- Karamati-Niaragh, E., Moghaddam, M. R. A., Emamjomeh, M. M. Nazlabadi, E. 2019. Evaluation of direct and alternating current on nitrate removal using a continuous electrocoagulation process: Economical and environmental approaches through RSM. *Journal of environmental management*, Vol. 230, P. 245-254.
- Ko, D. C., Porter, J. F. McKay, G. 2000. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chemical engineering science*, Vol. 55(23), P. 5819-5829.
- Lee, M. Y., Park, J. M. Yang, J. W. 1997. Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles. *Process Biochemistry*, Vol. 32(8), P. 671-677.
- Li, J., Li, Y. Meng, Q. 2010. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. *Journal of hazardous materials*, Vol. 174(1-3), P. 188-193.
- Lim, A. P. Aris, A. Z. 2014. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 87, P. 50-61.
- Mohammadi, E., Daraei, H., Ghanbari, R., Athar, S. D., Zandsalimi, Y., Ziaee, A. Yetilmezsoy, K. 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*, Vol. 273, P. 116-124.
- Mukherjee, K., Gupta, R., Kumar, G., Kumari, S., Biswas, S. Padmanabhan, P. 2018. Synthesis of silver nanoparticles by *Bacillus clausii* and computational profiling of nitrate reductase enzyme involved in production. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, Vol. 16(2), P. 527-536.
- Pilli, S. R., Goud, V. V. Mohanty, K. 2012. Biosorption of Cr (VI) on immobilized *Hydrilla verticillata* in a continuous up-flow packed bed: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 50(1-3), P. 115-124.
- Polat, E., Karaca, M., Demir, H. Onus, A. N. 2004. Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of fruit and ornamental plant research*, Vol. 12(1), P. 183-189.
- Qu, X., Brame, J., Li, Q. Alvarez, P. J. 2012. Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. *Accounts of chemical research*, Vol. 46(3), P. 834-843.
- Recepoglu, Y. K., Kabay, N., Ipek, I. Y., Arda, M., Yüksel, M., Yoshizuka, K. Nishihama, S. 2018. Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models. *Desalination*, Vol. 437, P. 1-6.
- Ren, X., Zhang, X., Zhang, L. Han, R. 2013. Biosorption of methylene blue by natural and chemical modified wheat straw in fixed-bed column. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 51(22-24), P. 4514-4523.
- Shaheen, S. M., Eissa, F. I., Ghanem, K. M., El-Din, H. M. G. Al Anany, F. S. 2013. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *Journal of environmental management*, Vol. 128, P. 514-521.
- Singha, A. S. Guleria, A. 2015. Utility of chemically modified agricultural waste okra biomass for removal of toxic heavy metal ions from aqueous solution. *Engineering in agriculture, environment and food*, Vol. 8(1), P. 52-60.

- Sowmya, A. Meenakshi, S. 2014. A novel quaternized chitosan–melamine–glutaraldehyde resin for the removal of nitrate and phosphate anions. *International journal of biological macromolecules*, Vol. 64, P. 224-232.
- Thomas, H. C. 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 66(10), P. 1664-1666.
- Uddin, M. T., Rukanuzzaman, M., Khan, M. M. R. Islam, M. A. 2009. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: a fixed-bed column study. *Journal of environmental management*, Vol. 90(11), P. 3443-3450.
- Wilhelm, S. R., Schiff, S. L. Cherry, J. A. 1994. Biogeochemical evolution of domestic waste water in septic systems: I. Conceptual model. *Groundwater*, Vol. 32(6), P. 905-916.
- Wolfe, A. H. Patz, J. A. 2002. Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *Ambio: A journal of the human environment*, Vol. 31(2), P. 120-126.
- Xu, X., Gao, B., Tan, X., Zhang, X., Yue, Q., Wang, Y. Li, Q. 2013. Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. *Chemical engineering journal*, Vol. 226, P. 1-6.
- Yoon, Y. H. NELSON, J. H. 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, Vol. 45(8), P. 509-516.
- Yu, B., Xu, J., Liu, J. H., Yang, S. T., Luo, J., Zhou, Q. Liu, Y. 2013. Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide–chitosan aerogel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 1(4), P. 1044-1050.
- Zhao, X., Wang, J., Wu, F., Wang, T., Cai, Y., Shi, Y. Jiang, G. 2010. Removal of fluoride from aqueous media by Fe₃O₄@ Al (OH)₃ magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173(1-3), P. 102-109.