

بررسی عملکرد ژئولیت های اصلاح شده در کاهش نیترات از چاه آب آشامیدنی

کارخانه قند کرج

ثریا کاشکی^۱

امیر حسام حسنی^{۲*}

ahassani@srbiau.ac.ir

آیدا بیاتی^۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۹/۲۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۲۶

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی منابع آب زیرزمینی و سطح نیترات یکی از مهم ترین مشکلات زیست محیطی و کشاورزی در حال حاضر است. در چند دهه اخیر مصرف و مدیریت نادرست کودهای نیتروژن دار باعث افزایش آلودگی محیط زیست شده است. کود های نیتروژن دار به صورت یون نیترات و نیتريت و آمونیوم در محیط ظاهر می شود. نیترات به خودی خود نسبتاً غیر سمی است، اما احیاء آن به صورت نیتريت توسط باکتری های معده، سلامتی انسان را به خطر می اندازد و باعث بروز سرطان و تشدید بیماری قلبی و عروقی و بیماری متهموگلوبین و پرغذایی می شود. بنابراین ارایه راه کارهایی برای کاهش نیترات از آب های آلوده، که یکی از عوامل مهم آلاینده محیط زیست است، لازم و ضروری می باشد. روش های فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی متداولی در حذف نیترات وجود دارد، اما به دلیل هزینه زیاد و کارآیی محدود، در سال های اخیر استفاده از روش های تصفیه طبیعی و کاربرد جاذب ارزان قیمت مانند ژئولیت ها مورد استفاده و بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی: در این تحقیق از ژئولیت های معادن خراسان رضوی به منظور حذف یون نیترات از محلول های آزمایشگاهی استفاده شده است. به منظور اصلاح خصوصیات جذبی، ژئولیت های مورد استفاده با سورفکتانت آلی نوع هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید اصلاح شدند. مقدار بهینه جاذب، زمان تعادل، اثر pH و غلظت بهینه نیترات جهت جذب با ژئولیت مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته ها و نتیجه گیری: افزایش مقدار جاذب اثر خوبی بر میزان حذف نیترات داشت و در ۲ گرم بر لیتر جذب ۲۲/۳ درصدی نشان داد. افزایش زمان تماس تأثیری روی جذب مطلوب نیترات نداشت و بهترین زمان در مدت زمان اولیه ۱۵ دقیقه با حذف ۵۲ درصدی همراه بوده و تغییرات pH با حذف صد در صدی نیترات اثر چشم گیری بر میزان جذب داشت و برای غلظت های ۵ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات با افزایش غلظت، میزان جذب کاهش یافت و در آزمایش مربوط به جذب نیترات به وسیله ژئولیت، نیترات حذف ۲۰ درصدی را نشان داد.

واژه های کلیدی: ژئولیت اصلاح شده، نیترات، هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید، قند کرج.

۱- کارشناسی ارشد مهندسی منابع طبیعی، گروه آلودگی های محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران.

۲- (مسوول مکاتبات): دانشیار، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات تهران، تهران، ایران.

۳- استادیار، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات تهران، تهران، ایران.

Investigating the effect of modified zeolite on redaction of nitrate in potable water well in Karaj Suger Factory

Soraya Kashki¹

Amir Hesam Hassani^{2*}

ahassani@srbiau.ac.ir

Aida Bayati³

Abstract

Background and Objective: Pollution and high level of nitrogen in underground water resources are the major agricultural and environmental contemporary concerns. Inappropriate use and management of nitrogen fertilizers in the last decades exacerbated the environmental pollution. Nitrogen fertilizers appear in the environment in three ion forms of nitrate, nitrite, and ammonium. Nitrate itself is non-toxic, but its reduction to nitrite by gastric bacteria can endanger human health and cause cancer, intensified cardiovascular diseases, methemoglobinemia, and eutrophication. Hence, presenting solutions to remove nitrogen concentration, which is one of the major environmental pollutants, from polluted waters is necessary. There are many physical and chemical methods to remove nitrogen; however, because of high costs and limited application of some methods, recently the use of natural methods and application of cheap absorbents such as zeolite have been tried recently.

Method: In this study, zeolites from Khorasan-e-Razavi mines were used to remove nitrate ion from laboratory solutions. The zeolites were modified using Hexadecyltrimethylammonium bromide organic surfactant to improve their absorbing efficiency. Absorbent dosage, equilibrium time, pH effect, optimum nitrate concentration to be absorbed by zeolite were investigated.

Findings and Conclusion: Increase of absorbent dosage has a good effect on nitrate removal, and showed a 22.3% absorbing capacity in 2 g/L concentration. Increase of treatment time had no effect on absorption and a 15-m treatment caused a removal of 52%. Change of pH led to significant nitrate removal of 100%. For nitrate concentrations in the range of 5 to 50 mg/L, increase of nitrate concentration leads to reduction in absorption, and nitrate absorption by zeolite resulted in nitrate removal of about 20% .

Keywords: Improved Zeolite, Nitrate, Hexadecyltrimethylammonium, Karaj Sugar Factory.

1- MSc of Environmental Eng., Environmental Pollutions, Department of Environmental and Power, Islamic Azad University, Sciences and Research Branch, Tehran, Iran.

2- Assosiat Professor, Department of Environmental and Power, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. * (*Corresponding Author*)

3- Assistant Professor, Department of Environmental and Power, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

مقدمه

بلوری هستند که میتوان آن ها را به عنوان پلیمرهای معدنی در نظر گرفت. ژئولیت از یک شبکه وسیع سه بعدی دارای واحد های چهار وجهی ($Si, Al : T$) تشکیل شده است. یون های آلومینیوم موجود در اسکلت ژئولیت ، یک شبکه بار منفی ایجاد می کنند که مانع از تبادل نیترات و دیگر یون های منفی می شوند. در نتیجه برای جذب آنیون ها ، بار سطح ژئولیت ها باید به بار مثبت تغییر یابد. بدین منظور از سورفکتانت های آلی مانند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید استفاده می شود. سورفکتانت های کاتیونی تمایل بالایی برای مبادله آنیونی دارند و می توانند برای اصلاح سطح خارجی ژئولیت طبیعی به کار روند. استفاده از ژئولیت های اصلاح شده با سورفکتانت های کاتیونی برای حذف آلاینده ها از آب به وسیله برخی محققین مطالعه شده است (۱). مطالعات اخیر نشان داده است که ژئولیت های اصلاح شده با سورفکتانت های کاتیونی مانند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید ، تمایل زیادی برای جذب مواد آلی غیر قطبی ایجاد می کنند. علی اصغر چاوش باشی با عنوان پایان نامه ((بررسی حذف نیترات از آب آشامیدنی به دوروش تبادل یونی و نانو فیلتراسیون)) در سال ۸۵ به ارزیابی کارایی دو سیستم نام برده، پرداخته است. این تحقیق با استفاده از یک پابلوت تصفیه خانگی اسمز معکوس و پابلوت نانوفیلتراسیون صنعتی با افزایش غلظت نیترات انجام شد. بر اساس نتایج حاصله ، کارایی هر دو سیستم با افزایش غلظت نیترات کاهش یافت که در این مقایسه بالا ترین بازده در حذف نیترات در هر دو سیستم در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر مشاهده شد (۲).

خانم مهری شکوهی هرنندی با عنوان پایان نامه ((بررسی یک غشای نانوفیلتراسیون در حذف نیترات از آب آشامیدنی در شرایط عملی مختلف)) در سال ۸۵ به بررسی تأثیر فشار و ترکیب یونی آب در کاهش نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از یک غشاء نانوفیلتراسیون پرداخت (۳). موریس اونیانو و مایک موسیکومه در سال ۲۰۰۹ در تحقیقی با عنوان ((ژئولیت اصلاح شده و پتانسیل آن برای تصفیه آب آشامیدنی حاوی غلظت بیش از حد نیترات)) میزان حذف این ماده توسط ژئولیت اصلاح شده را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه جهت اصلاح ژئولیت از یک نوع سورفکتانت کاتیونی به نام هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید برای حذف نیترات از آب

محدودیت منابع آبی و خطر بحران آب در کشور از یک سو و افزایش آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی توسط یون های نیترات و سایر آلاینده های حاصل از فاضلاب های صنعتی و شهری از سوی دیگر ، یافتن راه حل های قابل قبول زیست محیطی را برای حذف این مواد از منابع آبی و نیز بازیافت آب ضروری می سازد. در چند دهه اخیر ، مصرف کودهای نیتروژن دار (حاوی یون های نیترات و آمونیم) و رشد سریع صنعت بدون توجه به اثرات آن ها بر خصوصیات خاک و آب باعث افزایش آلودگی محیط زیست شده است. نیترات به عنوان عمده ترین شکل نیتروژن و به دلیل بار منفی ، به راحتی توسط آب آبیاری یا بارندگی از خاک شسته شده و به آب های زیرزمینی منتقل و باعث آلودگی آن ها می شود. از دیگر پیامدهای زیان بار نیترات ، ورود آن به منابع آب های سطحی مانند دریاها و دریاچه ها می باشد. در اثر آلودگی محیط های آبی به نیترات اختلالات اکولوژیکی ظهور پیدا می کند. روش های فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی متداولی در حذف یون نیترات و یا کاهش آن در آب های سطحی و زیرزمینی وجود دارد. اما به دلیل هزینه سنگین و یا کارایی محدود ، در سال های اخیر استفاده از روشهای تصفیه طبیعی و کاربرد جاذب های ارزان قیمت مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. یکی از راه های کاهش و یا حذف میزان آلودگی منابع آبی آلوده به فاضلاب ها و یا پساب ها ، روش تبادل یونی می باشد که توسط رزین های آنیونی و یا کاتیونی انجام می گیرد. سنتز مصنوعی این گونه رزین ها و عملیات تصفیه مقدماتی بر روی آن ها به منظور افزایش راندمان حذف ، هزینه فوق العاده بالایی را برای استفاده از این مواد دارد. به علاوه کارخانه های تولید این رزین ها ، خود عامل آلوده کننده هوا به شمار می روند. در همین رابطه مطالعات زیادی در دنیا برای جایگزینی مواد ارزان تر از رزین ها انجام شده است که در برخی موارد سودمند بوده است و می تواند با رزین ها رقابت کند. یکی از این مواد ، کانی های ژئولیت است. کانی های ژئولیت طبیعی در گروه کانی های ثانویه قرار می گیرند. با توجه به فراوانی این کانی در ایران و قیمت بسیار پایین و بازدهی بالای آن در حذف یون ها ، استفاده از این کانی ها در ساخت فیلتر هایی به منظور تصفیه منابع آبی آلوده ، مفید به نظر می رسد. ژئولیت ها ، آلومینوسیلیکات های آب دار

کرد. کارخانه قند دارای سه حلقه آب می باشد که دو حلقه آن به علت بار آلودگی زیاد مورد استفاده قرار نمی گیرد و یک حلقه مورد استفاده شرب کارکنان کارخانه و ساکنان اطراف آن پس از تصفیه مورد استفاده قرار می گیرد و قسمتی نیز تصفیه نشده است که برای شستشوی کارخانه، آبیاری محوطه و پر کردن استخرها مورد استفاده قرار می گیرد.

۳- روش نمونه برداری

برای انجام آزمایش از آب تصفیه نشده به طور مستقیم از پاییز ۹۲ تا آخر تابستان ۹۳ استفاده کردیم. نمونه زئولیت مورد مطالعه از منطقه آلاداغ خراسان رضوی انتخاب شده است که با دانه بندی (۰/۱-۱) میلی متر مطابقت دارد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی در نمونه زئولیت

Table 1- Chemical composition in zeolite sample

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	L.O.I*
٪۶۷/۴۴	٪۱۰/۹۰	٪۰/۸۴	٪۰/۱۹	٪۱/۲۴	٪۰/۳۳	٪۳/۷۱	٪۴/۳۹	٪۰/۴۷	٪ ۱/۲

اصلاح اولیه زئولیت به وسیله سدیم کلراید یک مولار با مدت زمان تماس ۲۴ ساعت در دمای محیط با سرعت ۱۲۰ rpm روی شیکر صورت گرفت. سپس نمونه ها ابتدا با آب شهر و سپس با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد. پس از آن نمونه ها در دمای محیط خشک گردید، در این صورت زئولیت طبیعی به فرم سدیمی برای افزایش مبادلات کاتیونی تبدیل گردید (۵).

اصلاح زئولیت به وسیله سورفکتانت کاتیونی

هر یک مول آلومینیوم یک ظرفیت تبادل کاتیونی برای ساختار زئولیت است. به دلیل این ویژگی زئولیت ها نمی توانند نیترات و دیگر یون های منفی را مبادله و حذف نمایند. برای حذف نیترات که یک آنیون محسوب می شود باید سطح زئولیت با یک عامل کاتیونی اصلاح گردد و ثابت شده که سورفکتانت های کاتیونی تمایل زیادی برای تبادلات آنیونی دارند که از این ویژگی برای اصلاح سطح خارجی زئولیت به وسیله جذب عامل سورفکتانت کاتیونی برای بالا بردن ظرفیت تبادل یونی منفی استفاده می شود. سطح خارجی زئولیت طبیعی به وسیله سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) مشابه روش پیشنهادی Li و Bowman اصلاح شد. در این روش برای تهیه محلول سورفکتانت مقدار

آشامیدنی استفاده شد و چگونگی بارگذاری سورفکتانت، تاثیر میزان جاذب، تاثیر یون های همراه، دما و کیفیت آب های مورد مطالعه در جذب نیترات از آب مورد بررسی قرار گرفت. جذب مطلوب هنگامی رخ می دهد که غلظت اصلاح کننده برابر با ۳۰۰۰ میلی گرم بر لیتر باشد و افزایش مقدار جاذب باعث بالارفتن میزان حذف نیترات شود (۴).

مواد و روش ها

کارخانه قند کرج در سال ۱۳۱۱ توسط چک اسلواکی ساخته شد که تولید قند با چغندر قند را برعهده داشت اما با افزایش شهرنشینی و کمبود چغندر (تغییر کاربری زمین های کشاورزی به مسکونی) کارخانه در سال ۱۳۷۸ به تصفیه شکر خام تغییر

$L.O.I =$ افت حرارتی برابر با مقدار مواد فراری است که در طی یک ساعت در حرارت ۱۰۰۰ درجه سلسیوس از یک ماده متصاعد می گردد.

ویژگی ظاهری: به صورت کریستاله به رنگ سبز مایل به آبی ظرفیت جابه جایی یونی: ۲,۶ میلی اکی والان بر گرم وزن مخصوص (balk): بیش از ۱,۵۳ تا ۰,۱ گرم درساتنی مترمکعب

۳-۲- مواد مورد نیاز و ابزار کار

محلول نیترات به وسیله حل کردن مقدار مناسبی از نیترات پتاسیم در آب مقطر تهیه گردید. تمام مواد شیمیایی مورد نیاز آزمایش ها شامل نیترات، پتاسیم و سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید از شرکت مرک آلمان با درجه خلوص ۹۸٪ تهیه گردید.

برای آزمایش سختی و قلیابیت از روش تیتراسیون استفاده شد. در ابتدا نمونه گیری از آب چاه به صورت تصادفی بوده و ۱۷ پارامتر آب در زمستان ۹۱ توسط کارخانه مورد آزمایش قرار گرفت. در آزمایش دیگری که در آذر ماه سال ۹۲ انجام گرفت (جدول ۲) پارامتر نیترات، فسفات، قلیابیت، pH، TDS، سختی و کدورت مورد آزمایش قرار گرفت.

۳-۳- اصلاح اولیه زئولیت

مقادیر ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۵ گرم در بالن های ته گرد ریخته با ۱۰۰ سی سی آب کارخانه به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه روی شیکر تماس داده شد و غلظت نیترا ت و فسفات و pH توسط دستگاه های مربوطه اندازه گیری شدند. (نمودار ۲)

۴-۳- آزمایش مربوط به کسب غلظت بهینه نیترا ت جهت جذب

برای به دست آوردن غلظت بهینه از نیترا ت جهت جذب ، غلظت های مختلفی از نیترا ت (۵، ۲۵ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر) را با مقدار بهینه جاذب (۲ گرم بر لیتر) در زمان تعادل (۱۵ دقیقه) بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm در دمای محیط تماس می دهیم. (نمودار ۳)

۴-۴- به دست آوردن PH بهینه

برای به دست آوردن pH بهینه ، غلظت های ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نیترا ت با pH های مختلف ۶/۵، ۷/۵ و ۸/۵ (نزدیک به pH آب آشامیدنی) تهیه گردید و با مقدار بهینه جاذب (۲ گرم) و در زمان تعادل (۱۵ دقیقه) بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm در دمای محیط تماس داده شد .

۴-۵- آزمایش مربوط به کسب میزان جذب نیترا ت با ژئولیت

با توجه به نمودار (۵) در این مرحله ۲ گرم بر لیتر از ژئولیت طبیعی را در شیکر ۱۲۰ دور در دقیقه ریخته که بعد از طی مدت زمان ۱۵ دقیقه ، نیترا ت ، فسفات و pH آن را اندازه گیری نمودیم .

مناسبی از پودر سورفکتانت برای تهیه غلظت مورد نظر وزن شده و با آب مقطر در بالن ژوژه به حجم رسانده شد. برای به دست آوردن مقدار بهینه سورفکتانت ابتدا در غلظت های ۱:۱۰۰ گرم در لیتر از این ماده تهیه شد و ژئولیت طبیعی به مدت ۳ روز به محلول در روی شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm تماس داده شد .

پس از طی مدت زمان لازم نمونه با آب مقطر برای حذف مقدار اضافی سورفکتانت شستشو داده شد و در دمای محیط خشک گردید. ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی با اصطلاح SMZ به کار می رود (۶)

۴- آزمایشات

۱۴- آزمایش مربوط به کسب زمان بهینه برای کاهش نیترا ت

جهت ارایه راهکارهایی برای کاهش نیترا ت لازم است مدت زمان بهینه ی کاهش مورد آزمایش قرار گیرد.

به منظور تعیین زمان مطلوب برای کاهش نیترا ت در زمان های مختلف ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه ، ۲ گرم از SMZ با ۱۰۰ سی سی آب چاه کارخانه در دمای آزمایش گاه با سرعت ۱۲۰ rpm روی شیکر تماس داده شد و غلظت نیترا ت و فسفات توسط دستگاه اسپکتروفتومتر Dr2800 و pH با الکترو د دستگاه پی اچ سنج اندازه گیری گردید. (نمودار ۱)

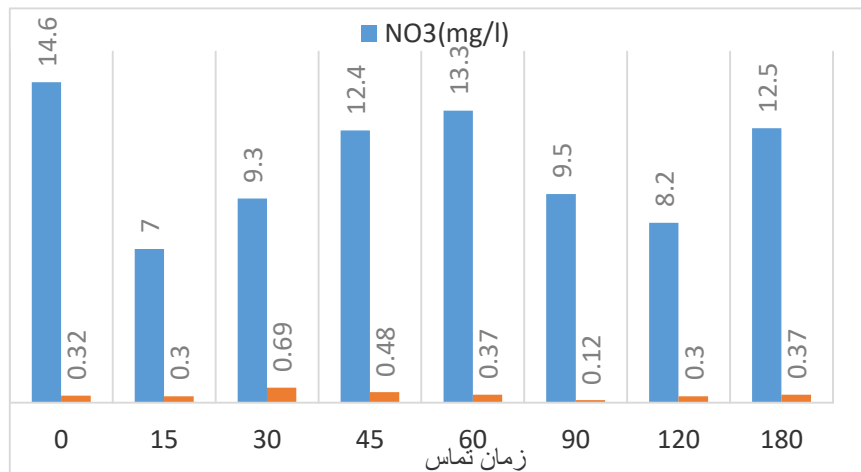
۴-۲- روش تعیین مقدار مناسب جاذب اصلاح شده

به منظور تعیین مقدار مناسب جاذب اصلاح شده ، SMZ به

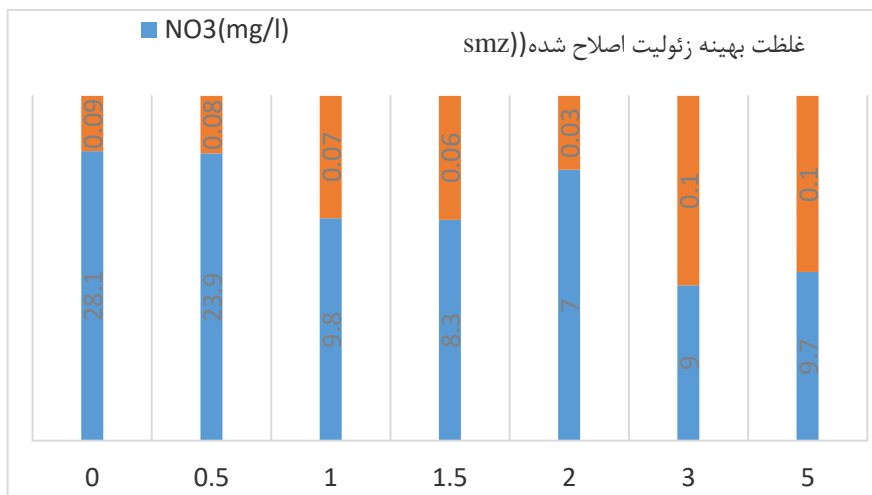
جدول ۲- نتایج آزمایش های پارامتر های کیفی آذرماه سال ۹۲

Table 2-Result of qualitative parameters experiment 1392azar

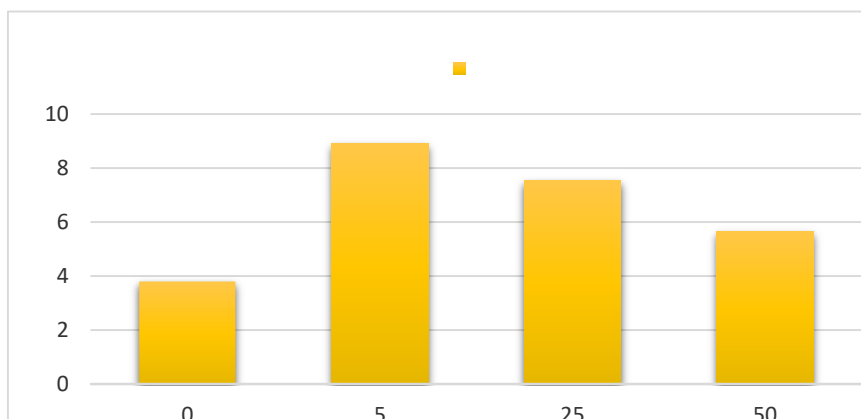
میزان استاندارد	میزان آزمایش شده	پارامتر ها
۴	۳۰,۴۴	نیترا ت (mg/lit)
۰,۲	۰,۱۹	فسفات (mg/lit)
۱۵۰	۲۶۵	سختی (mg/lit)
۷	۱۱۰	قلیابیت (mg/lit)
۵۵	۶۶۰	هدایت الکتریکی (mg/lit)
۱۵۰۰	۲۶۵	TDS (mg/lit)
۲۰	۲,۵	کدورت (NTU)
۷	۷	pH



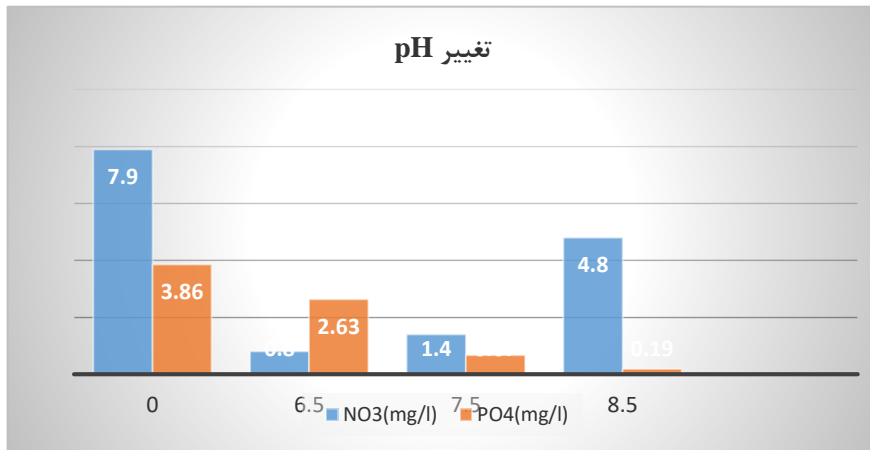
نمودار ۱- مدت زمان بهینه برای کاهش نیترات، ۲ گرم بر لیتر زئولیت اصلاح شده
 Chart1- Time Optimization for nitrate decrease, modified zeolite 2gr/l



نمودار ۲- مقدار بهینه زئولیت اصلاح شده جهت کاهش نیترات، زمان ۱۵ دقیقه
 Chart 2-Modified zeolite optimal value for nitrate decrease, 15minute

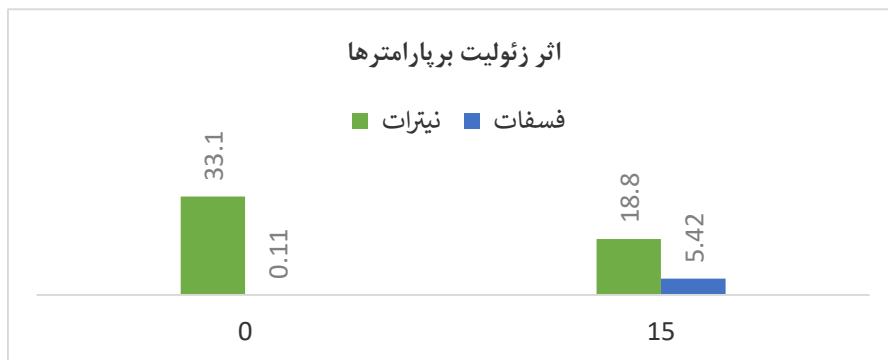


نمودار ۳- غلظت بهینه نیترات جهت جذب نیترات، زمان ۱۵ دقیقه، ۲ گرم بر لیتر زئولیت اصلاح شده
 Chart 3- Nitrate optimal concentration for nitrate uptake, 15minute, modified zeolite 2gr/l



نمودار ۴- مناسب pH جهت کاهش نیترات، زمان ۱۵ دقیقه، ۲ گرم بر لیتر ژئولیت اصلاح شده

Chart 4-Suitable pH for nitrate decrease, 15minute, modified zeolite 2gr/l



نمودار ۵- مقدار مناسب ژئولیت جهت جذب نیترات، زمان ۱۵ دقیقه، توسط ۲ گرم ژئولیت

Chart 5- Zeolite suitable amount for nitrate absorption, 15minute, by modified zeolite 2gr/l

نتایج

۶-۱ نتایج مقایسه پارامترهای اندازه گیری شده آب چاه کارخانه با میزان استاندارد

در این مرحله ابتدا آزمایشی که کارخانه در سال ۹۱ روی ۱۷ پارامتر را انجام داده بود مورد بررسی قرار گرفت که در آن میزان نیترات ۱۵،۶۷ برابر حد مجاز بود و ما را بر این داشت که تحقیقاتی درباره کاهش نیترات انجام دهیم به طوری که میزان فسفات ۶/۶ برابر از حد مجاز کمتر و pH آن ۷/۷۴ و نزدیک به حد مجاز بود.

در این بخش به منظور بررسی برخی پارامترهای کیفی به خصوص میزان نیترات، مقادیر اندازه گیری شده با استاندارد مقایسه شدند. پارامترهای کیفی آب چاه با استاندارد های داخلی آب شرب را جهت بررسی اثرات سوء نیترات در آب آشامیدنی بر انسان و محیط زیست نشان می دهد .

نیترات آب چاه به غیر از pH و فسفات ، بیش از حد استاندارد می باشد و مصرف آن برای شرب مغایر با استاندارد ها و ضوابط زیست محیطی است.طبق تحقیقات انجام شده، بالابودن نیترات آب باعث بیماری های مختلف من جمله متهموگلوبینا (سندروم آبی کودکان)،سرطان زایی و پر غذایی و... می شود. میزان نیترات در سال ۹۲ نسبت به سال ۹۱ کاهش ۵۰ درصدی داشته که این به خاطر افزایش میزان بارندگی در پاییز سال ۹۲ بوده است.

۶-۲- زمان بهینه برای کاهش نیترات

با افزایش زمان تماس میزان حذف افزایش نیافت و نیترات در زمان اولیه ۱۴/۶ میلی گرم بر لیتر بود که بعد از تماس با ۲ گرم بر لیتر ژئولیت اصلاح شده بعد از زمان تماس ۱۵ دقیقه به کم ترین میزان خود یعنی ۷ میلی گرم بر لیتر نیترات رسید

بیش ترین جذب نیترات در pH اسیدی با ۱۰۰ درصد حذف و فسفات ۴۲ درصد حذف را نشان داده است و هر چه pH بیشتر باشد، حذف نیترات کم تر می شود و در pH قلیایی نیترات ۴۲ درصد حذف و فسفات حذف ۹۵ درصدی داشته است. pH یکی از عوامل تاثیر گذار بر روی جذب می باشد (۸). این مطالعه انجام شد تا مشخص شود تغییرات pH تا چه اندازه بر میزان جذب نیترات موثر است. نتایج نشان داد که حذف نیترات از آب با تغییرات pH تاثیر بسیار چشم گیری داشت. بدون داده های الکتروتکنیکی این مساله تنها این گونه می تواند تفسیر شود که تغییرات pH تاثیر زیادی بر روی بار سطحی زئولیت اصلاح شده دارد. حذف زیادی که با کاهش pH در جذب نیترات رخ می دهد، با توجه به تعامل در طول تبادل منفعل در خلل و فرج و رقابت بین آنیون های NO_3^- و OH^- برای جایگزینی در سایت های فعال می باشد. یکی از نقاط ضعف فرآیند حذف آلاینده های آنیونی با روش جذب از آب آشامیدنی این است که در pH بالا بازدهی کم تری دارند. تحقیقات صورت گرفته در این زمینه نشان می دهد که کاهش قابل توجهی در عملکرد جاذب های مختلف در حذف نیترات در محدوده pH خنثی یا قلیایی ($6/5 - 8/5$)، محدوده pH سیستم آب های طبیعی مانند آب های زیر زمینی رخ می دهد.

نمودار (۴) تغییرات غلظت نیترات و فسفات را در زمان تماس ۱۵ دقیقه با ۲ گرم بر لیتر زئولیت اصلاح شده در pH ($6/5$)، ($7/5$)، ($8/5$) نشان می دهد.

۶-۵- نتایج بررسی غلظت های مختلف نیترات در آب چاه

این آزمایش در ۳ غلظت بررسی شده است که در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر نیترات، فسفات افزایش ۷۶ درصدی داشته و pH اسیدی شده است. غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر نیترات، فسفات ۵۰ درصد افزایش داشته و pH به حالت خنثی نزدیک شده است و در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات، فسفات بیش ترین کاهش را داشته و به ۲۵ درصد افزایش پیدا کرده و pH به حالت قلیایی نزدیک شده است. با افزایش غلظت نیترات امکان تماس یون ها با سطح زئولیت افزایش میابد و این باعث افزایش میزان حذف از غلظت ۵ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات می شود.

و ۵۲ درصد کاهش یافت بعد از این زمان نیترات کاهش محسوسی نداشت و فسفات در این زمان کاهش ۷/۲۵ درصدی و pH به میزان ۷/۷۶، نزدیک به حد خنثی را نشان داد و این افزایش کارایی در زمان ۱۵ دقیقه به این دلیل است که حفرات زئولیت اصلاح شده بیش ترین فضا را برای گرفتن ذرات نیترات از آب دارد و زئولیت در زمان های اولیه اشباع می شود و در زمان ۴۵ دقیقه کاملاً اشباع شده و در زمان ۹۰ دقیقه دوباره احیاء شده و به حذف نیترات می پردازد.

اما در آزمایش سمانه شقاقی در مورد ((بررسی حذف نیترات با استفاده از زئولیت اصلاح شده سورفکتانت کاتیونی روی آب آشامیدنی شهر ری با زئولیت سمنان)) با افزایش زمان ماند میزان حذف افزایش یافت و این میزان حذف بعد از گذشت ۸ ساعت به حداکثر خود رسید (۷).

نمودار (۱) تغییرات غلظت نیترات را در ۲ گرم بر لیتر زئولیت اصلاح شده با زمان تماس (۰-۱۵-۳۰-۴۵-۶۰-۹۰-۱۲۰-۱۸۰) نشان می دهد.

۶-۳- نتایج مقدار بهینه زئولیت اصلاح شده جهت حذف نیترات

در این آزمایش با افزایش میزان زئولیت اصلاح شده درصد حذف نیترات افزایش می یابد، در ۲ گرم بر لیتر آن در زمان تماس ۱۵ دقیقه (زمان بهینه) نیترات حذف ۷۶ درصدی داشته (و بعد از آن تغییری مشاهده نمی شود) که نسبت به آزمایش قبل کاهش بیش تری داشته و می تواند به علت غلظت بالای اولیه نیترات باشد. اما میزان فسفات افزایش یافته و بهترین مقدار در ۱٫۵ میلی گرم بر لیتر زئولیت اصلاح شده بود و با توجه به این که نیترات و فسفات رابطه عکس دارند، در این مقدار نیترات به بالاترین حد خود رسیده است و PH نیز بالا رفته و بهترین میزان آن در ۰٫۵ گرم بر لیتر زئولیت اصلاح شده است. با توجه به این که سطح زئولیت اصلاح شده دارای بار مثبت است، هر چه قدر مقدارش بیش تر شود محیط قلیایی تر می گردد.

نمودار (۲) تغییرات غلظت نیترات را در زمان تماس ۱۵ دقیقه با مقادیر (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۵) میلی گرم بر لیتر نشان می دهد.

۶-۴- تعیین PH بهینه جهت جذب در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر

زمان های متفاوتی نیز برای جذب نیترات وجود دارد که با توجه به تحقیقات مشابه این ژئولیت در ۱۵ دقیقه کم ترین زمان را برای جذب نیترات دارد و جذب به وسیله آن بسیار سریع تر از سایر ژئولیت ها می باشد.

علت این امر افزایش محل های تماس و جذب سطحی در زمان کوتاه و امکان برخورد بیش تر نیترات آنیونی با سطح کاتیونی ژئولیت اصلاح شده و افزایش واکنش بین جذب این دو است. با افزایش غلظت اولیه نیترات میزان جذب نیترات، فسفات با گذشت زمان افزایش یافته است.

مشابه این آزمایش توسط علی مهدوی مزد و عبدالمجید لیاقت در سال ۱۳۹۰ نشان داد که با افزایش غلظت نیترات از ۱۰ به ۲۰۰ میلی گرم در لیتر نیترات، میزان جذب از ۰/۲ به ۱/۴ میلی گرم بر لیتر افزایش یافت. در آزمایش های مشابه توسط سمانه شقاقی در سال ۱۳۹۰ نیز نشان داده شد که افزایش غلظت نیترات باعث افزایش حذف نیترات می شود.

هم چنین بیش ترین میزان جذب نیترات در pH اسیدی صورت گرفته است و فسفات در pH قلیایی بیش ترین کاهش را دارد و جذب تا ۲ گرم بر لیتر جذب خوبی را انجام می دهد و به سرعت نیترات را جذب می کند. در صورتی که در آزمایش توسط موریس اونیاگو و مایک ماسوکومه در سال ۲۰۱۰ و سمانه شقاقی روی ژئولیت سمنان مشابه با همین اصلاح دیده شد که pH تاثیر بسیار ناچیزی روی حذف نیترات دارد که می توان از آن صرف نظر کرد.

یکی از نقاط ضعف فرآیند حذف آلاینده های آنیونی با روش جذب از آب آشامیدنی این است که در pH بالا بازدهی کم تری دارند. تحقیقات صورت گرفته در این زمینه نشان می دهد که کاهش قابل توجهی در عملکرد جذب های مختلف در حذف نیترات در محدوده pH خنثی یا قلیایی (۶/۵ - ۸/۵) دارد، چرا که عملکرد آن به خوبی تحت تأثیر قرار می گیرد.

ژئولیت طبیعی نیز تاثیر ناچیزی در روند جذب نیترات داشته است، زیرا ژئولیت دارای بارهای منفی است و نیترات و فسفات نیز مانند آن دارای بارهای منفی می باشند و نمی توانند یک دیگر را جذب کنند و سبب حذف می شوند. اما در این آزمایش دیده شد که ۲۰ درصد از آن کاهش یافته و در آزمایش محسن سلیمانی که روی ژئولیت های سمنان و فیروزکوه در سال ۱۳۸۶ انجام شد، نشان داده شد که ژئولیت طبیعی در حذف

نمودار (۳) تغییرات غلظت فسفات و pH را در زمان تماس ۱۵ دقیقه در ۲ گرم بر لیتر، در غلظت های نیترات (۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰) میلی گرم بر لیتر نیترات نشان می دهد.

۶-۶- نتایج بررسی ژئولیت بر حذف نیترات آب

ژئولیت اصلاح نشده تاثیر بسیار ناچیزی در جذب نیترات و سایر پارامترها دارد. بطوری که میزان نیترات کاهش ۲۰ درصدی داشته، اما میزان فسفات در آن ۵ برابر شده است و pH بدون تغییر مانده است. در سایر ژئولیت ها نیز دیده می شود که ژئولیت کاتیونی تاثیر بسیار ناچیزی در حذف نیترات دارد بطوری که می توان از آن صرف نظر کرد و در آب هایی که فسفات بالایی دارند نباید استفاده شود که باعث افزایش هر چه بیش تر آن می شود. نمودار (۵) میزان تغییر فسفات، نیترات و pH را در زمان تماس ۱۵ دقیقه در مقدار بهینه ۲ میلی گرم بر لیتر ژئولیت اصلاح شده نشان می دهد.

بحث و نتیجه گیری

افزایش نیترات آب چاه کارخانه به علت افزایش رو به رشد جمعیت کرج، به خصوص اطراف کارخانه و مرکزیت کارخانه در کرج و افزایش و هم جواری و نشست چاه های فاضلاب با چاه آب کارخانه بوده که باعث آلودگی هر چه بیش تر آن شده و در آذر ماه سال ۹۲ نیترات از سال قبل حدود ۵۰ درصد کاهش داشته که به دلیل افزایش بارندگی در آن سال بوده است.

نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان می دهد ژئولیت اصلاح شده، نیترات و فسفات را در زمان کوتاهی از آب کاهش می دهد و این روش می تواند به عنوان روش مناسب برای کاهش نیترات و فسفات و خنثی سازی pH در منبع تصفیه آب چاه آشامیدنی مورد استفاده قرار گیرد. همان طور که از نتایج مشخص است با افزایش مقدار ژئولیت اصلاح شده، کارایی حذف نیترات افزایش می یابد، به طوری که در ۲ گرم بر لیتر ژئولیت اصلاح شده در زمان تماس ۱۵ دقیقه به تعادل می رسد.

ما در همان زمان اولیه کاهش خوبی را مشاهده کردیم، اما در تحقیق مودیس اونیاگو و مایک ماسوکومه در سال ۲۰۱۰ و محسن سلیمانی و آرش انصاری در سال ۱۳۸۶ روی ژئولیت های سمنان و فیروزکوه با همین نوع اصلاح گر زمان بهینه ۲۴ ساعت گزارش شده است. اما در آزمایش علی مهدوی زاده و عبدالمجید لیاقت در سال ۱۳۹۰ روی ژئولیت های سمنان زمان بهینه ۱۵۰ دقیقه اعلام گردیده است (۹).

- 4- Maurice S Onyago, Mike Masukume, Functionalised natural zeolite and its potential for drinking water containing excess amount of nitrate, 2010.
- 5- James D, Prikryl and Roberto T, Pabalan; Sorption of Uranium (6+) and Neptunium (5+) By Surfactant-Modified Natural Zeolites, Mat. Res.
- 6- Chatterjee S, Lee DS, Lee MW, Woo SH. Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. Bioresour Technol. 2009 Sep; 100(17):3862-8. doi: 10.1016/j.biortech.http://scialert.net

۷- شقاقی. سمانه، ۱۳۹۱، کاهش نیترات آب با استفاده از زئولیت اصلاح شده (شهر ری)، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده محیط زیست وانرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات.

- 8- Hui, K.S., C.Y. Chao and S.C. Kot. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. Hazard. Mater. , 2005, B127: 89-101.

۹- سلیمانی. محسن، ۱۳۸۷، بررسی حذف نیترات و آمونیوم از آب های زیر زمینی با استفاده از فیلترهای کانساری، پایان نامه دکتری، دانشگاه صنعتی اصفهان.

۱۰- مهدوی مزده. علی، ۱۳۹۲، ارزیابی کارایی فیلترهای کانساری و کربن فعال لیمو با حفره های نانو مقیاس در حذف یون های نیترات و کادمیوم از پساب کشاورزی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده محیط زیست وانرژی، دانشگاه پردیس و کشاورزی دانشگاه تهران.

نیترات تاثیر چندانی ندارد و در این جا دیده شد که طبق آزمایش زئولیت روی پی اچ نیز هیچ تاثیری نداشته اما میزان فسفات در آن بسیار بالا رفته و در مناطقی که میزان فسفات آن پایین است باعث بالارفتن آن شده و توصیه نمی شود که از آن استفاده شود.

با وجود مزایای زیاد زئولیت اصلاح شده به خصوص در جذب نیترات نسبت به مشکلاتی از قبیل هزینه عملیاتی و آزمایشگاهی در تولید انبوه برای اصلاح آن، امکان دارد حجم زیادی از آب بعد از جذب نیترات به علت اصلاح کننده آن سمی شده و باید روشی برای غیر سمی کردن آن در نظر گرفت و ممکن است اثرات مضر برای انسان و محیط زیست داشته باشد (۱۰).

تشکر و قدردانی

این تحقیق در قالب پایان نامه در واحد علوم تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی تهران انجام شده است. بدین وسیله از جناب آقای دکتر حسنی استاد راهنمای بنده و مسوولین محترم آن دانشگاه و آزمایشگاه های مربوطه تشکر و قدردانی می شود.

منابع

- 1- Li Z, Bowman RS, Counterion effect on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. Sci Technol 1997; 31: 2407-2412.

۲- چاوش باشی. علی اصغر، ۱۳۸۵، بررسی حذف نیترات از آب آشامیدنی به دو روش تبادل یونی و نانو فیلتراسیون، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده انرژی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران.

۳- شکوهی هرندی، مهری، ۱۳۸۵، بررسی یک غشای نانوفیلتراسیون در حذف نیترات از آب آشامیدنی در شرایط عملی مختلف، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده انرژی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران.