



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

12900-NWWCE

## حذف نیترات فاضلاب تهران توسط خاک اره درخت گردو

مهدی سلطانی<sup>۱</sup>، محمد سمیع پورگیری<sup>۲</sup>، وحید عزیزخانی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی-محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۳- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور تهران

Mehdi\_so1364@yahoo.com

### خلاصه

با توجه به گسترش جمعیت انسانی و صنایع، ضرورت حذف و کاهش آلاینده‌ها از چالش‌های مهم انسان می‌باشد. در این تحقیق، حذف نیترات فاضلاب تهران توسط خاک اره که با میکروسکوپ الکترونی SEM تصویربرداری شده با روش جذب سطحی بررسی و تأثیر ساختار، غلظت و دما مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت اولیه نیترات ۱۰۲/۳ میلی‌گرم بر لیتر بود که با تهیه ۴ نمونه با غلظت‌های متفاوت از فاضلاب، ایزوترم‌های جذب رسم و برازش گردید ( $R^2=0.9951$  لانگمویر و  $R^2=0.9936$  فروندلیچ) نتایج بیانگر جذب بهتر در غلظت‌های پایین بود که از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. نمودار جذب در دماهای ۱۰،۲۰،۳۰،۴۰،۵۰،۶۰ نشان‌دهنده بهتر بودن جذب در دماهای پایین است. طیف IR جاذب نشان داد که جذب نیترات با توجه به ساختار سلولزی جاذب صورت می‌گیرد. استفاده از جاذب‌های طبیعی مفید برای محیط‌زیست و کاهش آلاینده‌ها از نتایج مهم این تحقیق بود.

کلمات کلیدی: نیترات، میکروسکوپ الکترونی SEM، ایزوترم جذب، طیف IR

### ۱. مقدمه

آلودگی آب به نیترات یک چالش کلی و روزافزون در سراسر جهان به شمار می‌آید [۱]. نیترات یک ماده شیمیایی بی‌رنگ، بی‌بو، بی‌طعم و دارای فرمول شیمیایی  $\text{NO}_3^-$  و جرم مولکولی ۶۲/۰۰۴۹ گرم بر مول است [۲]. استاندارد نیترات در آب آشامیدنی طبق اعلام سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر (برحسب نیترات) می‌باشد [۳]. نیترات پس از ورود به بدن و تبدیل شدن به نیتريت توسط باکتری‌ها در دستگاه گوارش، وارد سیستم گردش خون شده و با اکسید کردن آهن هموگلوبین، ظرفیت آهن را از ۲ به ۳ تبدیل می‌کند. در اثر این فرآیند هموگلوبین به مت هموگلوبین تبدیل می‌شود که مت هموگلوبین ظرفیت اکسیژن‌رسانی بسیار کمتری دارد در نتیجه به بافت‌ها اکسیژن کافی نمی‌رسد و موجب بیماری بنام "سندرم نوزاد کبود" می‌شود [۳-۴]. رشد فزاینده جمعیت جهانی سبب مصرف بیشتر کودهای شیمیایی در کشاورزی که موجب آلوده شدن آب و منابع آبی و محصولات گیاهی و انسان استفاده‌کننده از این منابع شده است [۵]. به دلیل تحرك بالای نیترات، این ترکیب تمایل کمتری برای رسوب و ته‌نشین شدن و جذب از خود نشان می‌دهد و بنابراین خارج‌سازی آن از آب با روش‌های رایج امروزی به‌راحتی امکان‌پذیر نیست [۶]. در سال ۲۰۱۴ کارن و همکاران جهت حذف نیترات، سولفات، فسفات و بررسی تأثیر دما و غلظت و رقابت یون‌ها در جذب را توسط جاذب خاک اره اصلاح‌شده بررسی کردند که عملکرد آن‌ها شبیه رزین‌ها بوده و برای تبادل یون‌ها هدف‌گذاری شد بود [۶]. در سال ۲۰۰۶ یونس سنگلگلی از خاک رس برای حذف نیترات استفاده کرد [۸]. در سال ۲۰۱۲ د لیمّا از پودر نارگیل اصلاح‌شده توسط مواد شیمیایی برای حذف آنیون‌های معدنی از طریق فرآیند جذب استفاده کرد [۹]. چندین روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حذف نیترات اضافی از آب وجود دارد که از مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان به جذب، تبادل یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، دیتروفلکسیون و فیلتراسیون کربن فعال می‌توان نام برد [۱۰]. در این تحقیق حذف نیترات فاضلاب



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

## کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



تهران توسط جاذب خاک اره درخت گردو بررسی شد که به دلیل استفاده از جاذب طبیعی، دوستدار محیط زیست که آلاینده‌گی برای محیط زیست نداشته و بهره‌برداری آن آسان بوده و خطرات ناشی از کارهای اپراتوری برای نیروی انسانی در فرآیند تصفیه به حداقل رسیده و دارای راندمان قابل قبولی می‌باشد.

### ۲. مواد و روش‌ها

نمونه فاضلاب شهری تصفیه‌خانه جنوب تهران برای بررسی تأثیر پارامترهای دما و نیترات اولیه در حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفت.

#### ۲-۱ تهیه جاذب

جاذب مورد استفاده از خاک اره درخت گردو در نجاری (چوب‌بری) در زنجان تهیه شد و خاک اره پس از خشک شدن، توسط دستگاه بالمیل (به روش مکانیکی) به ذرات ریزتر تبدیل شد، سپس خاک اره حاصل را با آب بدون یون (DM) شستشو داده تا تمام گرد و غبار آن گرفته شود. چون خاک اره خام وقتی به آب اضافه می‌شود رنگی قهوه‌ای به آب می‌دهد و در مراحل سنجش خطا ایجاد می‌کند لذا برای برطرف شدن این مشکل خاک اره را چندین مرتبه در آب ریخته و خوب همزده می‌شود سپس مدتی استراحت داده می‌شود تا خاک اره ته‌نشین شده، آب بالای خاک اره را دور ریخته و این عمل تکرار شده تا آب کاملاً صاف شود. در ادامه خاک اره حاصل را در آون قرار داده تا کاملاً خشک شود.

#### ۲-۲ مواد شیمیایی

مواد شیمیایی برای انجام تست های سنجش نیترات عبارتند از:

سدیم سالیسیلات، اسید سولفوریک، محلول استاندارد تهیه شده از تارتارات سدیم-پتاسیم، هیدروکسید سدیم.

#### ۲-۳ دستگاه‌های اندازه گیری

دستگاه pH متر METROHM، دستگاه دوپرتوی CECIL مدل CE7500، دستگاه تک پرتوی HACH مدل DR2800

#### ۲-۴ روش کار

مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه فاضلاب را در یک بشر ریخته و سپس ۱۰ گرم از خاک اره خشک شده را وزن کرده و به فاضلاب اضافه می‌گردد و چند بار به خوبی همزده می‌شود و بمدت یک ساعت استراحت داده می‌شود تا نیترات موجود در فاضلاب جذب خاک اره شود، در ادامه نمونه را صاف کرده و محلول صاف شده جهت اندازه گیری نیترات حذف شده بکار برده می‌شود. این مراحل برای تمام نمونه های تهیه شده انجام می‌شود.

#### ۲-۵ اندازه‌گیری مقدار نیترات فاضلاب جذب شده

در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری، به مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از نمونه ۱،۵ میلی‌لیتر سدیم سالیسیلات اضافه کرده و در آون قرار می‌دهیم تا تبخیر شده و کاملاً خشک شود سپس آن را از آون در آورده و بمدت ۳۰ دقیقه در دسیکاتور قرار می‌دهیم. در ادامه اسید سولفوریک اضافه کرده و ۱۰ دقیقه بعد ۱۵ میلی‌لیتر آب دمین و ۱۵ میلی‌لیتر تارتارات سدیم-پتاسیم و ۱۵ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم اضافه کرده و پس از ۱۰ دقیقه نمونه در دستگاه اسپکتروفتومتر قرار می‌دهیم

pH=7.1 نمونه فاضلاب

$$R = \frac{C_0 - C_r}{C_0}$$

(۱)

R درصد کاهش نیترات محاسبه شده (میلی گرم بر لیتر)

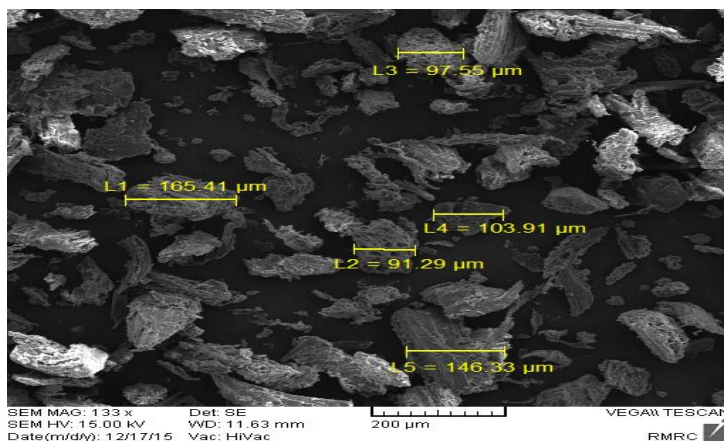
$C_0$  غلظت نیترات اولیه (میلی گرم بر لیتر)

$C_r$  غلظت نیترات باقیمانده (میلی گرم بر لیتر)

$C_0$  فاضلاب خام برابر 102.3 (میلی گرم بر لیتر) اندازه گیری شد.

## ۲-۶ بررسی خصوصیات جاذب و تأثیر آن در فرآیند جذب

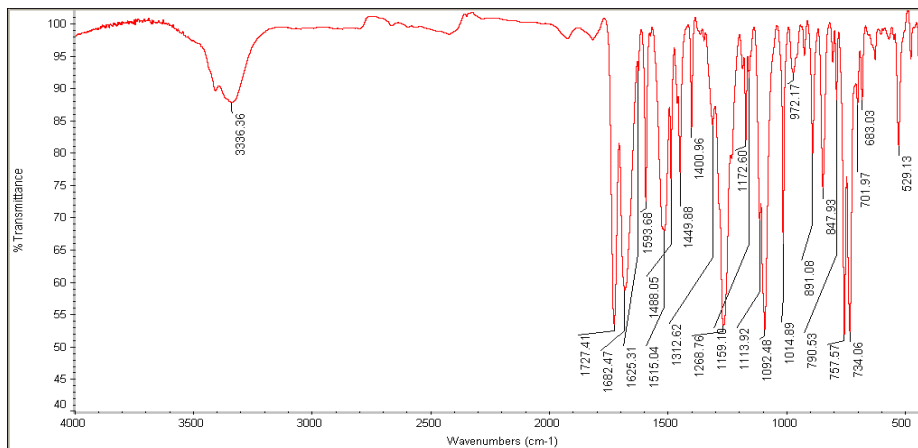
اندازه ذرات خاک اره با میکروسکوپ الکترونی SEM در مرکز پژوهش متالورژی رازی اندازه گیری شد (شکل ۱). اکثر ذرات دارای اندازه کمتر از ۱۰۰ میکرومتر بودند. مهم ترین خصوصیت جاذب، سطح کل آن است معمولاً جاذب ها دارای خلل و فرج زیادی در سطح هستند و ذراتی به شکل های کروی و یا نامنظم دارند و هرچه ذرات جسم جاذب کوچکتر باشند سریع تر و بهتر در تماس با فاز سیال قرار می گیرند و سرعت انجام فرآیند جذب بیشتر خواهد بود با توجه به اینکه ذرات جاذب مورد استفاده در این تحقیق ذراتی کوچکتر و متخلخل هستند و این خصوصیت یکی از پارامترهای موثر در میزان جذب بهتر نیترات از فاضلاب بود [۱۱، ۱۲، ۱۳].



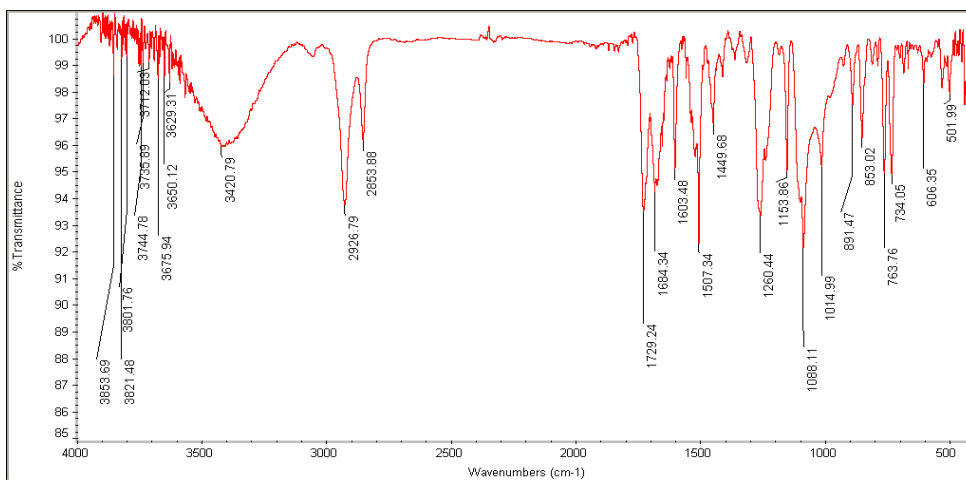
شکل ۱ - تصویر SEM از خاک اره درخت گردو

## ۲-۷ طیف IR جاذب

برای بررسی خصوصیات جاذب و علت جذب نیترات توسط خاک اره از نمونه های خاک اره IR گرفته شد تا تأثیر گروه های عاملی بر جذب بررسی گردد. برای این منظور از خاک اره قبل از جذب و خاک اره بعد از جذب (اشباع شده در مرحله جذب) IR گرفته و نتایج زیر حاصل شد



شکل ۲ - طیف جاذب قبل از جذب

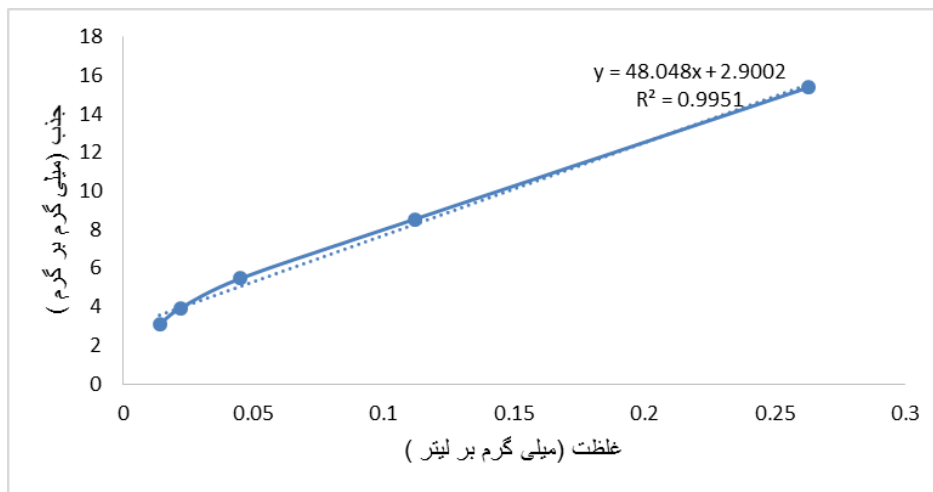


شکل ۳ - طیف جاذب بعد از جذب

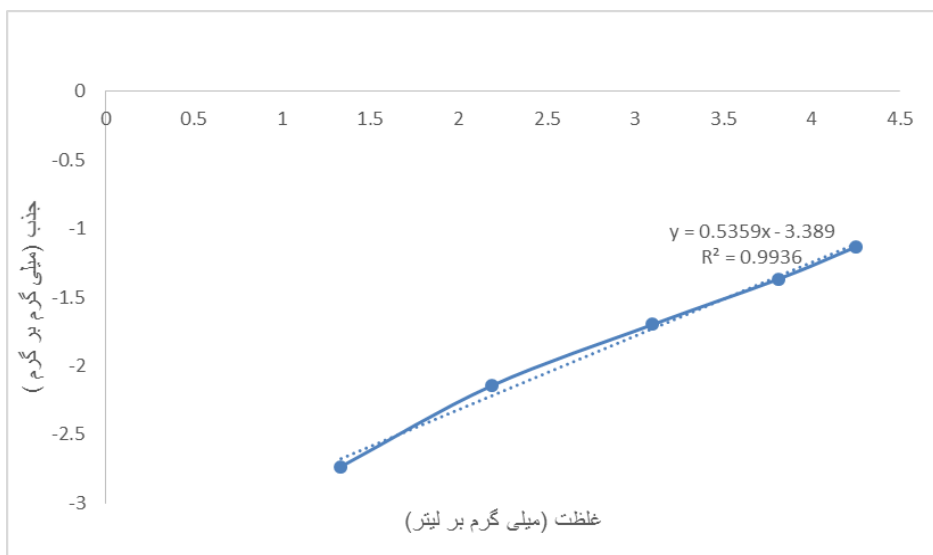
خاک اره یک سلولز می باشد که از حلقه های آلیفاتیک دارای گروه های عاملی (OH) تشکیل شده است. شکل ۲ طیف خاک اره قبل از جذب را نشان می دهد. منطقه ۲۰۰۰-۵۰۰ مربوط به  $CH_2$  آلیفاتیک است و پیک ۳۳۳۶ مربوط به رطوبت خاک اره و (OH) می باشد. در طیف خاک اره بعد از جذب (شکل ۳)، پیک ۳۴۲۰ مربوط به رطوبت و (OH) سلولز می باشد و پیک دوشاخه ای در ۲۹۰۰ و ۲۸۰۰ مربوط به نترات جذب شده و گروه های نیتروژنی و آمینی است. چون خاک اره در حین عمل جذب از محیط واکنش جدا می شود امکان تشکیل آمونیاک و دیگر ترکیبات نیتروژنی و گروه های آمینی به دلیل قرار گرفتن در معرض هوا و تأثیر شرایط محیط بر آن وجود دارد [۱۴، ۱۵].

## ۲-۸ تأثیر غلظت

برای بررسی تأثیر غلظت در میزان حذف نترات فاضلاب، نمونه های مختلفی از فاضلاب در ۴ غلظت رقیق تهیه شد. سپس تمام مراحل تست نترات برای این محلول ها نیز انجام شد و در نهایت نمودار ایزو ترم جذب لانگمویر و فروندلیچ را رسم و سپس رگرسیون آن ها را بدست آورده و مقدار جذب در هر غلظت و ضرایب لانگمویر و فروندلیچ (جدول ۱) محاسبه شد. ملاحظه می گردد همانند سایر پژوهش ها، با رقیق کردن نمونه و کاهش غلظت اولیه نترات در نمونه ها، حذف نترات افزایش می یابد. شکل ۴ و ۵ نشان دهنده ایزو ترم های لانگمویر و فروندلیچ می باشد.



شکل ۴ - ایزوترم لانگمویر



شکل ۵ - ایزوترم فروندلیچ

با توجه به تطابق بهتر نتایج و نمودار لانگمویر در این تحقیق نشان دهنده تناسب خوب مدل تک لایه ای لانگمویر برای حذف نیترات توسط جاذب‌های این تحقیق است. این انطباق خوب بدلیل توزیع همگون سایتهای جذب بر روی سطح جاذب‌ها می‌باشد، زیرا ایزوترم لانگمویر سطح جاذب را به صورت همگون فرض می‌کند.

در غلظت‌های پایین محلول، تعداد مکان‌های فعال برای جذب روی سطح جاذب بیشتر از حالتی است که غلظت نیترات در محلول بیشتر است. بنابراین در صد بالای از نیترات، جذب جاذب می‌شوند و همچنین در غلظت‌های پایین سایت‌های خاصی مسئولیت جذب را بر عهده دارند که این سایتها در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند و در نتیجه در غلظت‌های بالا اشغال مکان‌های سطحی خالی باقی مانده مشکل است چون بین مولکول‌های جذب شده روی سطح جامد و مولکول‌هایی که در فاز محلول قرار دارند دافعه به وجود می‌آید [۱۲، ۱۳، ۱۶].

در یک فرآیند جذب، غلظت اولیه یون‌های ماده جذب شونده در محلول یک نقش کلیدی به عنوان نیروی محرک برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و فاز جامد را دارا است. لذا انتظار می‌رود که با افزایش غلظت، مقدار یون‌های جذب شده افزایش یابد. با این حال تعداد این سایت‌های فعال جذب به تدریج با افزایش زمان فرآیند و افزایش تعداد یون‌های جذب شده بر روی جاذب، کاهش پیدا می‌کند، به طوری که سرعت جذب به طور محسوسی کاهش یافته و منجر به شکل‌گیری تعادل در جذب می‌شود. در حالی که میزان راندمان حذف روند معکوسی را نشان می‌دهد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه درصد حذف کاهش می‌یابد. زیرا در غلظت پایین سایت‌های جذب قابل دسترس بوده و به راحتی اشغال می‌گردند.

در واقع در غلظت پایین نیترات، نسبت بین تعداد مول های اولیه در محلول و مساحت سطح قابل دسترس کم بوده و لذا جذب مستقل از غلظت اولیه می باشد. اما در غلظت های بالاتر تعداد سایت های قابل دسترس در مقایسه با تعداد مول های نیترات موجود کمتر شده و بنابراین درصد حذف وابسته به غلظت اولیه خواهد بود. هورسفال این ایده را تقویت کرد و اظهار کرد که کاهش درصد حذف هنگام افزایش غلظت اولیه به خاطر افزایش تعداد یون های رقابت کننده برای سایت های جذبی قابل دسترس بر روی جاذب و نهایتاً کمبود سایت های مذکور در غلظت های بالا است. ضمناً در غلظت های بالاتر کاهش متوسط فاصله بین اجزای جذب شده بر روی توزیع شارژ الکتریکی مجاور خود تأثیر گذاشته بنابراین قابلیت و توانایی اجزای جذب شونده در مهاجرت به سوی سطح جاذب تغییر می یابد و نتیجه آن کاهش تثبیت یون ها بر روی جاذب است. اختر و همکارانش نشان دادند که در غلظت های بالا، جذب از طریق اتصال سطحی به دلیل اشباع شدن سایت های جاذب بسیار ناچیز است [ ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰ ].

معادلات لانگمویر

$$q_{m,exp} = \frac{V(C_0 - C_r)}{m} \quad (2)$$

$q_m$  ظرفیت جذب نیترات

$V$  حجم نمونه

$C_0$  غلظت اولیه نیترات (میلی گرم بر لیتر)

$C_r$  غلظت نیترات باقیمانده (میلی گرم بر لیتر)

$m$  وزن جاذب (گرم)

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$C_e$  غلظت تعادلی جذب (میلی گرم بر لیتر)

$Q_e$  ظرفیت تعادلی جذب (میلی گرم بر لیتر)

$Q_m$  ماکزیمم ظرفیت جذب (میلی گرم بر لیتر)

$B$  ثابت لانگمویر (لیتر بر میلی گرم)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K q_m} \quad (4)$$

$K$  از رسم نمودار  $1/q$  بر حسب  $1/c$  بدست می آید. (شکل ۴)

معادلات فروندلیچ

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (5)$$

$q_e$  ظرفیت جذب تعادلی (میلی گرم بر گرم)

$K$  ثابت جذب فروندلیچ (میلی گرم بر گرم)

$C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شونده (میلی گرم بر لیتر)

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

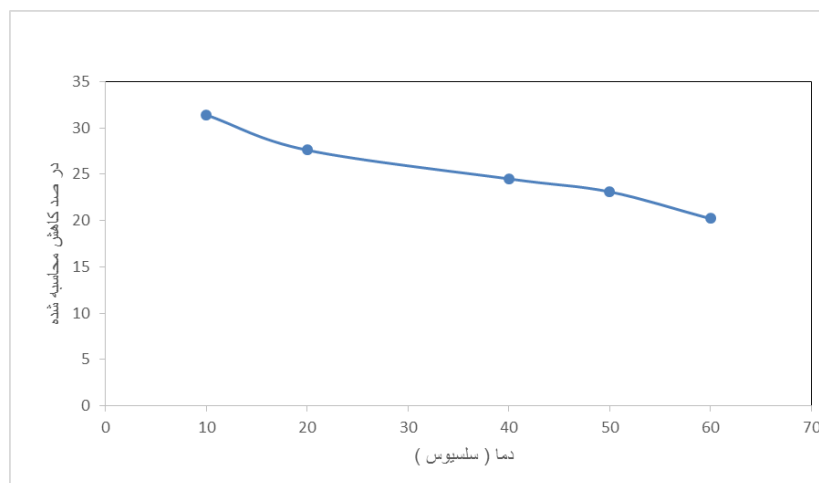
$K$  از رسم شکل ۵ بدست می آید که در این رابطه  $k$  وابسته به ظرفیت جذب و  $1/n$  تابعی از شدت جذب می باشد.

جدول ۱- ضرایب ایزوترم ها

ایزوترم	معادله	R <sup>2</sup>	K
لانگمویر	$y = 48.048x + 2.9002$	0.9951	0.06036
فروندلیج	$y = 0.5359x - 3.389$	0.9936	73.4513

## ۹-۲ تأثیر دما

دمای محلول بر روی آهنگ میزان جذب موثر است چون جذب سطحی یک فرآیند گرمازا است، در درجه حرارت های پایین میزان جذب بیشتر است و در درجه حرارت های بالا افزایش در سرعت جذب به وجود می آید ولی توانایی کل جذب کاهش می یابد. اثر عامل دما بستگی کلی به نوع جاذب مورد استفاده دارد بطوری که برای هر جاذب مخصوص باید در دمای بهینه به کار برده شود تا میزان جذب بهتری صورت گیرد (شکل ۶) [۱۱،۱۳،۱۷،۱۸،۱۹].



شکل ۶ - تأثیر دما بر مقدار جذب

## ۳. نتیجه گیری

در این تحقیق از خاک اره درخت گردو که در ابعاد میکرو تهیه شده برای جذب نیترات از فاضلاب شهری استفاده شد که نتایج نشان دهنده موفقیت آمیز بودن حذف و کاهش نیترات فاضلاب بود، استفاده از جاذب خاک اره که یک جاذب طبیعی و دوستدار محیط زیست بوده و به مقدار فراوانی در دسترس است، انجام کار اپراتوری راحت، بی ضرر بودن، کم هزینه بودن، مهمتر از همه موثر بودن در جذب است که مزیت اصلی این پروژه بوده که با توجه به نتایج و نمودارها این نتیجه حاصل می شود که در دما و غلظت فاضلاب ورودی به تصفیه خانه استفاده از این جاذب موثر بوده و نقش بسزایی را در حذف و کاهش نیترات فاضلاب دارد.

## ۴. منابع

- Ota K, Amano Y, Aikawa M, and Machida M, 2013. Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs) Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions. Applied Surface Science 276: 838-842.





2. Abbott, A., Bell, T.J., Handa, S., Stoddard, B., 2006. Cationic functionalisation of cellulose using a choline chloride based ionic liquid analogue. *Green. Chem.* 8, PP. 784-786.
  3. Awwa (1990) water quality and treatment 4 th ed. Mc Grow-Hill.Inc.
  4. Fewtrell, L., 2004. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a Discussion. *Environ. Health Persp.* 112 (14), PP.1371-1374.
  5. Bryan NS, and van Grinsven H, 2013. The role of nitrate in human health. *Advances in Agronomy* 119: 153-182.
  6. Islam M, and Patel R, 2010. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. *Desalination* 256: 120-128.
  7. Keränen, A , Leiviskä, T , Hormi, O , Tanskanen, J., 2015, Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions, *Journal of Environmental Management* ,147 (2015), PP,46-54.
  8. Çengelöglu, Y., Tor, A., Ersöz, M., Arslan, G., 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Sep. Purif. Technol.* 51, PP.374-378.
  9. de Lima, A.C.A., Nascimento, R.F., de Sousa, F.F., Filho, J.M., Oliveira, A.C., 2012. Modified coconut shell fibers: a green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 185 186, PP.274-284.
  10. Loganathan P, Vigneswaran S, and Kandasamy J, 2013. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents—A review. *Journal of environmental management* 131: 363-374.
  11. Bagreev, A., Menendez, J.A., Dukhno, I., Tarasenko, Y., Bandosz, T.J., 2004. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. *Carbon* 42 (3), PP.469-476.
  12. Katal, R., Baei, M.S., Rahmati, H.T., Esfandian, H., 2012. Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, PP. 295-302.
  13. Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, PP. 2-10.
۱۴. اسلامپور، غ. (۱۳۸۹)، طیف سنجی مولکولی، انتشارات دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
۱۵. هولاس، ج. ترجمه اکبری، ب، نوروزی، پ، گنجعلی، م. (۱۳۸۵)، مبانی طیف بینی اتمی و مولکولی انتشارات دانشگاه تهران، تهران، ایران
16. Orlando, U.S., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M., 2002. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum sorption capacity. *Chemosphere* 48, PP.1041-1046.
  17. Wang, W.-Y., Yue, Q.-Y., Xu, X., Gao, B.-Y., Zhang, J., Li, Q., Xu, J.-T., 2010. Optimized conditions in preparation of giant reed quaternary amino anion exchanger for phosphate removal. *Chem. Eng. J.* 157, PP. 161-167.
  18. Xing, X., Gao, B.-Y., Zhong, Q.-Q., Yue, Q.-Y., Li, Q., 2011. Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: Characteristics, column sorption and desorption properties. *J. Hazard. Mater.* 186, PP.206-211.
  19. Xu, X., Gao, B.-Y., Yue, Q.-Y., Zhong, Q.-Q., 2010. Preparation of agricultural byproduct based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresour. Technol.* No. 101, PP. 8558-8564.
  20. Akhtar K, Akhtar MW, Khalid AM. Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma harzianum*. *Water Research* 2007; 41:PP. 1366-1378.