

## بررسی کاهش نیترات زه آب کشاورزی توسط زئولیت اصلاح شده

### در آزمایش های ناپیوسته و پویا

مهرناز مسلمی کوچصفهانی<sup>۱</sup>، مریم نوابیان<sup>۲\*</sup>، مهدی اسمعیلی ورکی<sup>۳</sup>، مجید وظیفه دوست<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۷

#### چکیده

کمبود منابع آب مورد نیاز برای کشاورزی از یک سو و افول کیفی ناشی از ورود زه آب های نامطلوب از سوی دیگر منجر به تهدیدهای زیست محیطی منابع آب شده است. مصرف نادرست کودهای نیتروژن دار که از مهم ترین مواد مغذی مورد نیاز برای گیاهان به شمار می آید منجر به ورود بیش از حد مجاز ترکیبات نیتروژن به منابع آب می شود. در این پژوهش کاربرد زئولیت طبیعی اصلاح شده با هدف کاهش نیترات از محلول های آبی در آزمایش های ناپیوسته و پویا بررسی شد. زمان تعادل و مقدار جذب نیترات به دست آمده در مدل فیزیکی کانال زهکش با نتایج آزمایش های ناپیوسته مقایسه شد. زمان تعادل در هر دو حالت یکسان و حدود ۶۰ دقیقه به دست آمد اما مقدار جذب و درصد حذف نیترات یکسان نبود. از آنجایی که نتایج متفاوت مشاهده شده ناشی از اثر مدل فیزیکی بود، اثر دو دبی ۰/۰۵ و ۰/۰۸ لیتر بر ثانیه، سه ضخامت ۲، ۳ و ۵ سانتی متری حوضچه جذب و تعداد دفعات عبور زهاب از فیلتر بین ۲ تا ۳۲ بار بر درصد حذف نیترات بررسی شد. نتایج کارایی بهتر زئولیت به مقدار ۸ تا ۱۶ درصد را در دبی بیش تر نشان داد. هم چنین با ثابت نگه داشتن مقدار زئولیت و کاهش ضخامت حوضچه جذب از ۰/۳۳ تا ۰/۱۳ عرض مدل، حدود ۱۹ درصد افزایش درصد حذف مشاهده شد.

واژه های کلیدی: جذب، زمان تعادل، هم دما، مدل فیزیکی، محیط زیست

#### مقدمه

درصد بالایی از این آلودگی ناشی از فعالیت های شدید کشاورزی، استفاده ی بیش از حد از کودهای شیمیایی، حیوانی و همین طور آبیاری برنج، گندم و جو پس از کوددهی به دلیل شیوه آبیاری غرقاب یا انتها باز بودن کرت و نوار گزارش شد (Fazeli et al., 2011). از خطرهایی که نشت بیش از حد نیترات به منابع آب آشامیدنی ایجاد می کند می توان به متهموگلوبین<sup>۵</sup> در نوزادان که به علت عدم توانایی ترکیب هموگلوبین با اکسیژن اتفاق می افتد و سرطان در سیستم گوارش به علت تبدیل آن به نیتريت و ترکیبات نیتروز اشاره کرد (Winneberger, 1982; WHO, 2003).

به منظور کاهش زیان های زیست محیطی و بهداشتی ناشی از ورود نیترات به منابع آبی راهکارهای متفاوتی مورد بررسی قرار گرفته است. در بین روش های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی، اسمز معکوس، تبادل یون و الکترودیالیز به عنوان بهترین روش ها از نظر دسترسی شناخته شده اند (Canter, 1997; Haugen et al., 2002). کاربرد جاذب های طبیعی به جای رزین های تبادل یونی سنتز شده گران قیمت در پژوهش های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. یکی از

نیترات از آلاینده های عمده ای است که به طور گسترده در منابع آب بسیاری از کشورها از جمله کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه یافت می شود (Datta et al., 1999; Li and Zhang, 1999). اصلی ترین منبع ورود نیترات به منابع آبی کاربرد کودهای کشاورزی و آبیاری با پساب های خانگی است (Soares Canter, 1997; Su and pul, 2004; Soares, 2000). در ۲۰ درصد از ایستگاه های پایش کیفیت آب زیرزمینی اروپا در سال های ۱۹۹۶-۱۹۹۸ غلظت نیترات بیش از حد مجاز ۵۰ میلی گرم در لیتر و در ۴۰ درصد آن ها بیش از ۲۵ میلی گرم بر لیتر بود (ECC, 2002). در مطالعات مختلفی در ایران از جمله در دشت زیدون، مقایسه ی نتایج به دست آمده از بررسی غلظت نیترات آب زیرزمینی با معیار آب شرب مشخص کرد که مقدار این یون در بخشی از دشت مورد مطالعه بیش تر از حد استاندارد بود.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی گروه مهندسی آب دانشکده علوم کشاورزی دانشگاه گیلان

۲، ۳ و ۴- استادیاران گروه مهندسی آب دانشکده علوم کشاورزی دانشگاه گیلان  
\* - نویسنده مسئول: (Email: [Navabian@guilan.ac.ir](mailto:Navabian@guilan.ac.ir))

تبادل کاتیونی (CEC) و ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (ECEC) آن با کمک روش مینگ و دیکسون تعیین شد (Ming and Dixon, 1987).

جدول ۱- مواد تشکیل دهنده ژئولیت به کار رفته به نقل از شرکت افرند توسکا

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO                           | K <sub>2</sub> O    | Na <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO      |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------------|----------|
| ۶۶/۵             | ۱۱/۸                           | ۳/۱                           | ۲/۱                 | ۲                 | ۱/۳                            | ۰/۰۸     |
| TiO              | MnO                            | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | L.O.I. <sup>۱</sup> | CEC               | ECEC                           | رنگ      |
| ۰/۳              | ۰/۰۴                           | ۰/۰۱                          | ۱۲                  | ۱۱۰               | ۱۴                             | سبز روشن |

<sup>۱</sup> Loss on Ignition

### آماده سازی ژئولیت اصلاح شده و آزمایش های ناپیوسته

نتایج پژوهش های گذشته ۵ تا ۲۰ برابر افزایش درصد حذف نیترات از محلول های آبی توسط ژئولیت اصلاح شده پس از بارگذاری را نشان داده است (مسلمی و همکاران، ۱۳۹۱؛ Guan et al., 2010). بررسی ها نشان داده است که اگر بیش از ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی سورفکتانت مصرف شود، پوشش دو لایه ای از آن روی سطح ژئولیت تشکیل می شود (Li and Bowman, 1998). بنابراین به منظور اصلاح خصوصیات جذبی ژئولیت های مورد استفاده در این پژوهش از محلول سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم برماید با غلظت معادل دو برابر ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی استفاده شد. طبق روش (Onyango et al., 2010) سرعت دوران ۲۰۰ دور در دقیقه و مدت ۷۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به دلیل سادگی و ارزانی روش، برای بارگذاری و اصلاح ژئولیت مورد استفاده، انتخاب شدند. پس از آماده سازی ژئولیت اصلاح شده دو ویژگی مهم جذب نیترات توسط آن یعنی اثر گذشت زمان (سینتیک) و غلظت اولیه (هم دما) نیترات در محلول طی دو مرحله آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش اول به منظور بررسی اثر زمان روی جذب نیترات توسط ژئولیت اصلاح شده در ۱۱ بازه زمانی، از محلول ۴ میلی گرم بر لیتر نیتروژن نیتراتی در اسیدیته ی ۶- دمای ۲۳ تا ۲۵ درجه سلسیوس و سرعت دورانی ۲۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. همچنین آزمایش های جداگانه ای برای یافتن معادله ی مناسب هم دمای جذب در ۵ غلظت اولیه نیتروژن نیتراتی (۳- ۶۳- ۲۵- ۱۰- ۵- ۳- میلی گرم در لیتر) به مدت ۳ ساعت در دمای ۲۴ درجه سلسیوس و سرعت دوران ۲۰۰ دور در دقیقه در شیکر انجام شد. به منظور حذف اثر احتمالی اسیدیته ی محلول بر نتایج، pH روی ۷/۵ که در محدوده ی متعارف برای منابع آب است تنظیم شد. در تمام آزمایش های ناپیوسته ۵۰ میلی لیتر از محلول ساخته شده همراه یک گرم ژئولیت اصلاح شده در شیکر قرار گرفت. تمامی آزمایش ها با حداقل ۳ تکرار انجام شد و نمونه ها پس از خروج از شیکر به مدت ۲۰

این جاذب ها ژئولیت است. ژئولیت عبارتی کلی برای اشاره به گروه گسترده ای از کانی های آلومینوسیلیکاتی است که انبوه ترین نوع آن کلینوپتیلولیت می باشد (Erdem, 2004). از این مواد در بهبود کیفیت آب و هوا به طور گسترده استفاده می شود. از مهم ترین مشخصات ژئولیت می توان به سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، قیمت نسبتاً مناسب و استحکام مکانیکی اشاره کرد (Kesraouiouki et al, 1994). ژئولیت هایی که با سورفکتانت های آلی اصلاح می شوند توانایی جذب آیون ها، مواد آلی غیرقطبی و پاتوژن ها را دارند (Schulze-Makuch et al., 2004; Bowman et al., 1995). در پژوهشی جذب آمونیوم و نیترات بر ژئولیت اصلاح شده ی متعلق به معادن سمنان و فیروز کوه مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه ی پژوهش بیان گر امکان دستیابی به راندمان بالای جذب توسط کاربرد این مواد بود (Soleimani et al., 2008). بیش ترین مقدار جذب نیترات ۰/۸ میلی اکی والان بر گرم توسط ژئولیت فیروز کوه به دست آمد. بررسی جذب نیترات از یک نمونه زه آب کشاورزی در آزمایش های سینتیکی و تعادلی روی ژئولیت سمنان انجام شد و نتایج بیان گر لزوم اصلاح جاذب توسط سورفکتانت های کاتیونی برای جذب آیون ها بود زیرا ژئولیت های طبیعی تقریباً هیچ جذبی نداشتند ولی با اصلاح آن ها ۰/۵۴ تا ۰/۸ میلی گرم بر گرم جذب مشاهده شد (Mahdavi et al., 2011). نتایج پژوهش ها بر روی ژئولیت های مناطق مختلف جهان و ایران مطلوب بودن این ماده را به عنوان جاذب نشان داده است (Guan et al., 2010; Mahdavi et al., 2011).

پیش از کاربرد جاذب در مقیاس انبوه انجام آزمایش های ناپیوسته امری ضروری است. اما به نظر می رسد نتایج این آزمایش ها به تنهایی برای گام نهادن در مرحله ی بعدی کافی نباشد. هدف از این پژوهش بررسی کارآمدی ژئولیت در بهبود کیفیت زه آب بخش کشاورزی از دیدگاه کاربرد در مقیاس انبوه با کم ترین هزینه به دلیل فراوانی معادن ژئولیت در ایران و ارزانی نسبت به سایر جاذب ها و بررسی تفاوت نتایج حاصل از آزمایش های ناپیوسته و آزمایش های پویا (در مقیاس مدل فیزیکی) است. هم چنین عملکرد ژئولیت اصلاح شده در مقادیر متفاوت دبی و ضخامت مدل فیزیکی حوضچه جذب ژئولیت اصلاح شده بررسی شد.

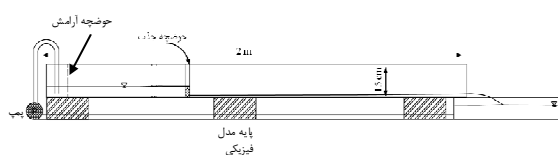
### مواد و روش ها

از آنجا که رفتار ژئولیت به اجزا تشکیل دهنده ی آن بستگی دارد، مشخصات ژئولیت های به کار رفته در آزمایش ها در جدول ۱ ارائه شده است. به منظور یکنواخت سازی اندازه ی ژئولیت ها و حذف اثر احتمالی اندازه ی آن بر فرآیند حذف نیترات، ابتدا با استفاده از غربال های استاندارد ژئولیت ها به اندازه ی ۰/۵-۱ میلی متر دانه بندی شدند. ظرفیت

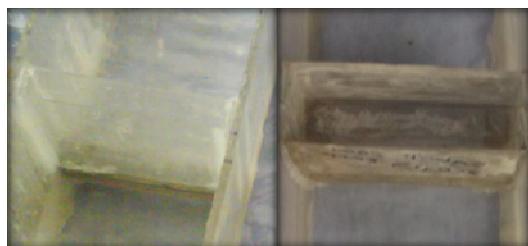
بازگشتی برقرار شده به هر بار عبور کل حجم زه‌آب از حوضچه جذب که با کمک دبی جریان محاسبه شد یک دور عبور جریان اطلاق شده است). پس از سانتریفیوژ نمونه‌ها نیترات آن‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

جدول ۲- ویژگی زه‌آب به کار رفته در آزمایش‌های پویا

| هدایت الکتریکی<br>(ds/m) | اسیدیتته<br>(-)  | کلسیم<br>(meq/lit)  | منیزیم<br>(meq/lit)    | سدیم<br>(meq/l) |
|--------------------------|------------------|---------------------|------------------------|-----------------|
| ۰/۶۹                     | ۷/۷۵             | ۵/۰۰                | ۴/۰۰                   | ۱/۶۱            |
| پتاسیم<br>(ppm)          | کلر<br>(meq/lit) | کربنات<br>(meq/lit) | بی‌کربنات<br>(meq/lit) | فسفر<br>(meq/l) |
| ۰/۶۴                     | ۳/۴۰             | ۰/۰۰                | ۱۵/۰۰                  | ناچیز           |



شکل ۱- طرح کلی مدل فیزیکی



شکل ۲- مدل‌های دو و پنج سانتی‌متری مورد استفاده به عنوان حوضچه جذب

## نتایج و بحث

پیش‌بینی شدت جذب عامل مهمی برای طراحی یک سیستم تصفیه است. به‌منظور بررسی مکانیزم جذب مدل‌های سینتیکی متفاوتی پیشنهاد شده‌اند. در این پژوهش روند جذب نسبت به زمان از معادله‌ی شبه مرتبه‌ی دوم (رابطه ۳) پیروی کرد و ثابت سرعت (k)، ۰/۳۹ گرم بر میلی‌گرم دقیقه و جذب تعادلی (q<sub>e</sub>) ۰/۱۶ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. برای اطلاع از جزئیات نحوه‌ی تعیین مدل سینتیکی و ایجاد معادله‌ی شبه مرتبه‌ی دوم به مسلمی و همکاران (۱۳۹۱) مراجعه شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{kq_e^2} \quad (3)$$

دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. مقدار نیتروژن نیتراتی در محلول سانتریفیوژ شده با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۰ نانومتر به‌دست آمد. مواد مصرف شده در آزمایش‌ها از محصولات کارخانه‌های مرک<sup>۱</sup> و کمبل<sup>۲</sup> بود. آزمون‌های آماری با استفاده از نرم افزار SPSS در سطح اطمینان ۹۵ درصد و گزارش نموداری نتایج با استفاده از نرم افزار اکسل انجام شد. درصد حذف نیترات توسط ژئولیت اصلاح شده از رابطه‌ی ۱ و مقدار جذب از رابطه‌ی ۲ به‌دست آمد.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

که در آن‌ها C<sub>0</sub> غلظت اولیه نیترات محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و C<sub>t</sub> غلظت نیترات در محلول در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است. m مقدار جذب بر حسب گرم و V حجم کل محلول بر حسب لیتر است.

## آزمایش‌های پویا

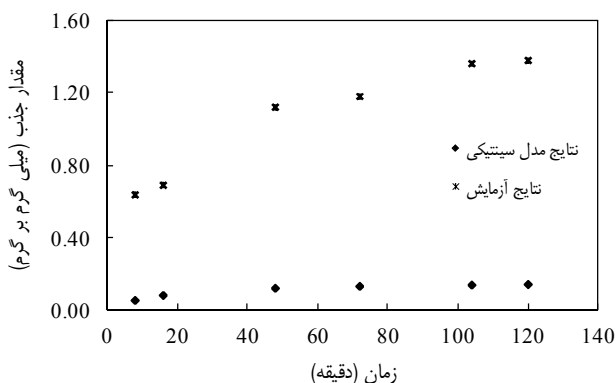
برای ارزیابی رفتار جذب نیترات توسط ژئولیت اصلاح شده در شرایط حاکم بر جریان در زهکش‌ها، کانالی از جنس پلکسی گلاس با ابعاد ۱۵×۱۵×۲۰ سانتی‌متر و محفظه‌ای مکعب مستطیلی هم‌عرض با کانال (۱۵ سانتی‌متر)، در سه ضخامت ۲، ۳ و ۵ سانتی‌متر به‌عنوان محل قرارگیری ژئولیت اصلاح شده (حوضچه‌ی جذب)، ساخته شد. از ۲۰ گرم ژئولیت اصلاح شده و ۲۰ لیتر محلول زه‌آب با میانگین غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نیتروژن نیتراتی استفاده شد. برای شبیه‌سازی نیترات موجود در زه‌آب کشاورزی از کود پتاسیم نیترات استفاده شد. برخی از ویژگی‌های شیمیایی زه‌آب مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است.

محدوده‌ی تغییر دما در آزمایش بین ۱۵ تا ۲۶ درجه بود. مدل فیزیکی از چهار بخش مخزن زه‌آب، پمپ، کانال و حوضچه‌های مکعب مستطیلی به ابعاد متفاوت که هر یک با توجه به آزمایش مورد نظر در کانال اصلی نصب می‌شد، تشکیل شده بود. دو دبی جریان ۰/۰۸ و ۰/۰۵ لیتر بر ثانیه بین کانال و مخزن به مدت دو ساعت توسط پمپ برقرار شد. طرح کلی مدل فیزیکی در شکل ۱ ارائه شده است. شکل نشان دهنده‌ی حوضچه‌های جذب با ضخامت ۲، ۳ و ۵ سانتی‌متری به‌کار رفته در آزمایش‌ها هستند. به‌منظور امکان مقایسه‌ی دو دبی نمونه‌برداری در دوره‌ای مشخص عبور کل حجم زه‌آب از ژئولیت به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد (با توجه به جریان

شده از داده‌های آزمایشگاهی و با استفاده از قابلیت solver نرم افزار اکسل با هدف حداقل سازی میانگین مجموع مربعات خطا به دست آمد.

$$q_t = \frac{0.109 C_e}{1 + 0.114 C_e} \quad (4)$$

در این رابطه  $q_e$  نشان دهنده‌ی مقدار جذب بر حسب میلی گرم نیترات بر گرم جاذب و  $C_e$  غلظت نهایی نیترات در محلول است.



شکل ۳- مقایسه‌ی نتایج به دست آمده از مدل فیزیکی با پیش بینی سینتیک جذب

از معادله ۴ برای بررسی نتایج جذب به دست آمده از مدل فیزیکی استفاده شد. نتیجه نشان داد که هم دما توانایی تخمین رفتار ژئولیت در مدل فیزیکی را ندارد. در مدل فیزیکی بیشترین مقدار جذب ۱/۳۷ میلی گرم نیترات بر گرم ژئولیت و مقدار ۸۶ درصد حذف نیترات مشاهده شد. این در حالی است که مقادیر جذب و درصد حذف متناظر با غلظت اولیه‌ی ۱۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر که در آزمایش‌های ناپیوسته به دست آمده بود، بین ۰/۲۹ و ۱/۱۸ میلی گرم بر گرم و ۵۸ تا ۴۷ درصد بود. بنابراین در مقادیر به دست آمده از آزمایش‌های ناپیوسته و مدل فیزیکی تفاوت مشاهده شد. با توجه به نزدیک بودن pH در دو آزمایش باید به جستجوی عامل دیگری که در تحقق این نتیجه نقش داشته است، پرداخت. همان طور که بیان شد آزمایش هم دما در دمای ثابتی انجام شده است، اما دمای آزمایش روی مدل فیزیکی بین ۱۵ تا ۱۸ درجه متغیر بود. این موضوع نمی‌تواند عامل تفاوت مشاهده شده در دو حالت باشد زیرا مطالعه‌ای که در دماهای ۲۰، ۴۵ و ۶۰ درجه روی جذب نیترات توسط ژئولیت اصلاح شده انجام شد، نشان داد بیشترین ظرفیت جذب در دماهای متفاوت تقریباً برابر است (Masukume et al., 2012). هم‌چنین در بررسی‌های آزمایشگاهی که روی اثر تغییر دما بر مقدار جذب در شرایط ثبات سایر عوامل انجام شد، جذب کم‌تری در دمای ۱۷ درجه نسبت به محدوده‌ی ۲۳ تا ۳۰ درجه مشاهده شد (مسلمی و همکاران، ۱۳۹۱). بنابراین حتی اگر تغییر دما اثر معنی‌داری بر نتایج آزمایش

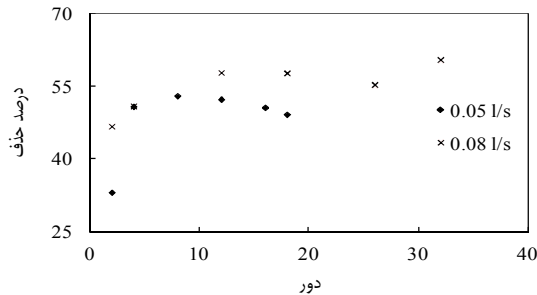
بر پایه‌ی آزمون آماری گیمز- هاول<sup>۱</sup> درصد حذف نیترات توسط ژئولیت اصلاح شده در ساعت اول آزمایش ناپیوسته (۶۰ دقیقه)، در مقایسه با ساعات بعدی تفاوت معنی‌داری نداشت. در پژوهش‌های پیشین نیز افزایش شدت میزان جذب در ۲۰ دقیقه‌ی ابتدایی و زمان تقریبی تعادل در محدوده‌ی ۶۰ تا ۱۰۰ دقیقه گزارش شده است (Mahdavi et al., 2011). هم‌چنین دیگر بررسی‌ها زمان به تعادل رسیدن واکنش را ۳۰ تا ۶۰ دقیقه اعلام کرده‌اند (Shick et al., 2010). در آزمایش روی مدل فیزیکی نیز از دقیقه‌ی چهل و هشتم تا انتهای آزمایش فقط ۱۶ درصد تغییر مشاهده شد (شکل ۳) که نشان دهنده‌ی تطبیق به تعادل رسیدن مدل فیزیکی با آزمایش‌های ناپیوسته است.

علی‌رغم تفاوت شرایط جریان در آزمایش‌های ناپیوسته با مدل فیزیکی و این موضوع که در آزمایش‌های ناپیوسته مقدار ثابت جاذب به‌طور مداوم در تماس با کل حجم محلول بوده است، نتیجه‌ی به دست آمده از مدل فیزیکی نیز به تعادل رسیدن محلول و ژئولیت در محدوده‌ی ساعت اول و دوم آزمایش را نشان داد.

به منظور بررسی امکان پیش‌بینی مقادیر جذب در مدل فیزیکی توسط سینتیک به دست آمده از آزمایش‌های ناپیوسته، نتایج حاصل از آزمایش روی مدل فیزیکی در مقایسه با پیش‌بینی مدل جذب شبه مرتبه‌ی دوم در شکل ۳ ارائه شده است. محدوده‌ی تغییر مقدار جذب در آزمایش‌ها روی مدل فیزیکی ۰/۶۳ تا ۱/۳۷ میلی گرم نیترات بر گرم ژئولیت بود، در حالی که این محدوده به مقدار ۰/۰۵ تا ۰/۱۴ میلی گرم نیترات بر گرم ژئولیت توسط مدل سینتیک پیش‌بینی شده بود. تفاوت مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل سینتیک با نتایج آزمایش، عدم تطبیق مدل به دست آمده از آزمایش‌های ناپیوسته را در پیش‌بینی رفتار ژئولیت در مدل فیزیکی نشان داد. احتمالاً علت این موضوع شرایط متفاوت آزمایش‌های ناپیوسته و مدل فیزیکی بود. به‌عنوان مثال علاوه بر تفاوت در شرایط جریان، معادله‌ی سینتیک در آزمایش‌های ناپیوسته برای غلظت اولیه‌ی معینی به دست آمد. با وجود این که غلظت اولیه محلول مستقیماً در مدل دیده نمی‌شود، اما رابطه‌ی مقدار جذب و غلظت اولیه محلول می‌تواند یکی از عوامل عدم امکان تعمیم مدل باشد.

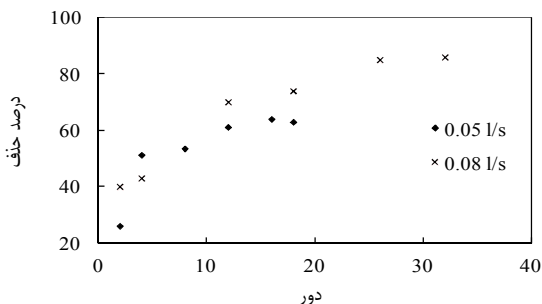
نتایج پژوهش‌های بسیاری نشان دهنده‌ی پیروی روند جذب نیترات توسط ژئولیت اصلاح شده از هم‌دمای لانگمیر است (Shick et al., 2010; Li et al., 1998). بنابراین در این پژوهش نیز از هم‌دمای لانگمیر برای بررسی جذب نیترات توسط ژئولیت اصلاح شده استفاده شد. از آنجایی که بررسی‌ها نشان داده که خطی‌سازی لانگمیر باعث تغییر در ساختار داده‌ها می‌شود (شیخ‌محمدی و همکاران، ۱۳۸۹)، مدل هم‌دمای جذب لانگمیر که در رابطه‌ی ۴ بیان

حذف به مقدار ۶۳ درصد در دور پایانی مشاهده شد. بر پایه‌ی آزمون جیمز-هاول عملکرد ژئولیت در دور دوازدهم (۸۰ دقیقه) تا انتهای آزمایش تفاوت معنی‌داری نداشت و ۶۱ درصد بود. در دبی ۰/۰۵ لیتر بر ثانیه مدل ۳ سانتی‌متری، بیش‌ترین درصد حذف نیترات به مقدار ۵۳ درصد در دور هشتم (۵۳ دقیقه) مشاهده شد.



شکل ۵- مقایسه‌ی کارایی ژئولیت اصلاح شده در دو دبی در حوضچه جذب با ضخامت ۳ سانتی‌متر

عملکرد دور دوم بر اساس آزمون شفه با نقاط مورد مطالعه در ادامه‌ی آزمایش تفاوت معنی‌داری نداشت و ۵۱ درصد کاهش نیترات در آن مشاهده شد. در دبی ۰/۰۵ لیتر بر ثانیه مدل ۵ سانتی‌متری، بیش‌ترین درصد حذف ۴۸ درصد در دور هشتم بود. زمان تعادل بنا بر نتایج آزمون شفه در دور دوم (۱۳ دقیقه) به دست آمد که درصد حذف در آن شرایط به مقدار ۴۱ درصد بود. مقایسه‌ی داده‌های بیان شده نشان داد در مدل‌های دو، سه و پنج سانتی‌متری و دبی ۰/۰۵ لیتر بر ثانیه درصد حذف در پایان آزمایش به ترتیب ۶۳، ۴۹ و ۴۱ بود. بنابراین حوضچه جذب با ضخامت ۲ سانتی‌متر در حذف نیترات موفق‌تر عمل نمود. علت این امر را می‌توان طول مسیر حرکت بیش‌تر زه‌آب از حوضچه جذب با ضخامت ۲ سانتی‌متر دانست.

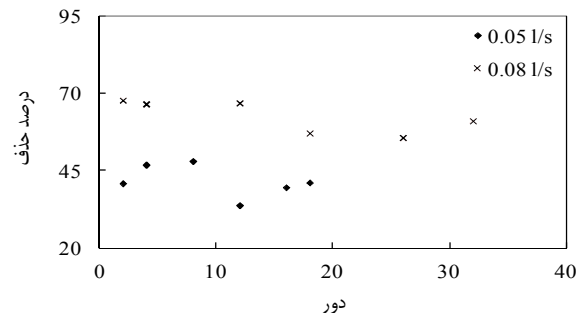


شکل ۶- مقایسه‌ی کارایی ژئولیت اصلاح شده در دو دبی در حوضچه جذب با ضخامت ۲ سانتی‌متر

به‌دلیل یکسان بودن میزان گرم ژئولیت مصرف شده در حوضچه‌ها، بیش‌ترین ارتفاع به‌وجود آمده ژئولیت در حوضچه به‌ترتیب

مدل فیزیکی گذاشته باشد، با توجه به دمایی که در آن معادله‌ی هم‌دما به‌دست آمد، انتظار می‌رود از کارایی مدل فیزیکی کاسته شود. با توجه به اینکه اثر حجم محلول و مقدار ماده‌ی جاذب نیز در کاربرد رابطه‌ی ۲ مرتفع می‌شود، نوع جریان برقرار شده در مدل فیزیکی که بیان‌کننده‌ی نحوه‌ی تماس جاذب و محلول است می‌تواند به‌عنوان عامل مؤثر در بهبود کارایی ژئولیت مورد بررسی قرار گیرد.

تفاوت‌های مشاهده شده در نتایج آزمایش‌های ناپیوسته و مدل فیزیکی نشان داد برای بررسی رفتار جذبی ژئولیت اصلاح شده در کانال زهکشی کاربرد مدل فیزیکی ضروری است. بنابراین به‌منظور بررسی اثر شرایط جریان و حوضچه‌ی جذب آزمایش‌هایی با ویژگی‌های بیان شده انجام شد که نتایج آن‌ها در شکل‌های ۴ تا ۶ ارائه شده است. در دبی ۰/۰۸ لیتر بر ثانیه مدل ۵ سانتی‌متری، بیش‌ترین مقدار حذف در دور دوم عبور جریان از حوضچه جذب به به مقدار ۶۷ درصد اتفاق افتاد و پس از آن تا پایان آزمایش با وجود نوسان‌های جذبی کارایی ژئولیت بهتر از هشت دقیقه‌ی ابتدایی نشد. در دور هجدهم (۷۲ دقیقه) درصد حذف به ۵۷ درصد رسید. کارایی ژئولیت از دور دوازدهم (۴۸ دقیقه) تا پایان آزمایش بر پایه‌ی نتایج آزمون جیمز-هاول تفاوت معنی‌داری نداشت. در دبی ۰/۰۸ لیتر بر ثانیه مدل ۳ سانتی‌متری، بیش‌ترین درصد حذف در دور سی و دوم (۱۲۰ دقیقه) به مقدار ۶۰ درصد اتفاق افتاد. بر پایه‌ی نتایج آزمون شفه<sup>۱</sup> پس از دور دوم (۸ دقیقه) با ۴۶ درصد کاهش نیترات تفاوت معنی‌داری در عملکرد ژئولیت مشاهده نشد. درصد کاهش نیترات در دور هجدهم ۵۷ درصد بود. در دبی ۰/۰۸ لیتر بر ثانیه مدل ۲ سانتی‌متری، بیش‌ترین درصد کاهش نیترات در دور سی و دوم به مقدار ۸۶ درصد مشاهده شد و بر پایه‌ی آزمون جیمز-هاول از دور دوازدهم (۴۸ دقیقه) تا انتهای آزمایش تفاوت معنی‌داری در عملکرد ژئولیت مشاهده نشد.



شکل ۴- مقایسه‌ی کارایی ژئولیت اصلاح شده در دو دبی در حوضچه جذب با ضخامت ۵ سانتی‌متر

در دبی ۰/۰۵ لیتر بر ثانیه مدل ۲ سانتی‌متری، بیش‌ترین درصد

آزمایشگاهی روی ثابت یا متحرک بودن محلول در کنار ژئولیت نیز عملکرد بهتر ژئولیت در حالت متحرک گزارش شده بود (Mahdavi et al., 2011).

### نتیجه گیری

بررسی های انجام شده روی کاهش نیترات توسط ژئولیت طبیعی اصلاح شده در دو فاز ناپیوسته و پویا انجام شد. نتایج نشان دهنده تطبیق زمان تعادل در دو حالت بود. اما بررسی های انجام شده روی مقدار جذب و درصد حذف آلاینده تفاوت عملکرد جاذب در دو حالت را نشان داد. حساسیت رفتار جذبی جاذب نسبت به نحوه تماس با محلول نشان داد برای دستیابی به نتایج در شرایطی نزدیک تر به واقعیت کاربرد مدل فیزیکی امری ضروری است. به منظور تعیین شرایط بهینه ای که بتوان به بهترین کارایی جاذب دست یافت می توان از مدل فیزیکی و تغییر پارامترهای مربوط به آن استفاده نمود. البته این موضوع اهمیت لزوم این نوع آزمایش ها را در مرحله ای ابتدایی کم رنگ نمی کند و بدون طی فاز آزمایشگاهی ناپیوسته ورود به فاز نهایی ممکن نیست. نتایج به دست آمده کافی نبودن نتایج آزمایش های اولیه و لزوم فاز دوم آزمایش ها که شامل کاربرد مدل فیزیکی و شبیه سازی جریان موجود در کانال های روباز است را نشان داد. کارایی بهتر ژئولیت در دبی بیشتر در حوضچه های معادل ۰/۱۳، ۰/۰۲ و ۰/۳۳ عرض کانال مشاهده شد. در شرایطی که از مقدار ثابت ژئولیت در هر سه مدل استفاده شد، کارایی بهتر ژئولیت با کاهش ضخامت حوضچه جذب و افزایش ارتفاع ژئولیت مشاهده شد.

### منابع

- شیخ محمدی، ی.، لیاقت، ع. و مهدوی، ع. ۱۳۸۹. بررسی ایزوترم جذبی نیترات توسط ژئولیت اصلاح شده، چهارمین کنفرانس ملی روز جهانی محیط زیست، دانشگاه تهران، خرداد ماه.
- مسلمی کوچصفهانی، م.، نوایان، م. و اسمعیلی ورکی، م. ۱۳۹۱. مقایسه کارایی ژئولیت طبیعی و ژئولیت اصلاح شده در کاهش نیترات از آب های آلوده، ششمین همایش ملی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، آبان ماه.
- Bowman, R.S. Haggerty, G.M. Huddleston, R.G. Neel, D. and Flynn, M. 1995. Sorption of nonpolar organics, inorganic cations, and inorganic anions by surfactant-modified zeolites. ACS Symposium Series 594. American Chemical Society, Washington.
- Canter, L.W. 1997. Nitrates in groundwater. CRC Press, Boca Raton.
- Datta, P.S. Tyagi, S.K. Mookerjee, P. Bhattacharya, S.K. Navindu, G. and Bhatnagar, P.D. 1999. Groundwater NO<sub>3</sub> and F contamination processes in Pushkar

در مدل های ۲، ۳ و ۵ سانتی متری تقریباً معادل ۶، ۴ و ۲ سانتی متر بود. از آنجایی که کانال روباز بود، جریان پس از ورود به محفظه ی ژئولیت به سمتی که مقاومت کمتری در برابر خود می دید، حرکت می کرد. بنابراین در ارتفاع های کم و عرض های زیاد تمایل جریان برای حرکت به سمت سطح ژئولیت بیشتر بود. البته از آنجا که مقطع خروجی جریان پایین تر از ارتفاع ژئولیت ها تعبیه شده بود، جریان برای خروج از محفظه مجبور به ورود مجدد به محیط متخلخل می شد. با توجه به توضیح های ارائه شده در ارتفاع های بیشتر تر جریان مسیر بیشتری را از درون ژئولیت طی می کرد. در واقع می توان گفت در ارتفاع بیشتر از پتانسیل مقدار ژئولیت تعبیه شده برای کاهش نیترات چندان مشهود نبود. از ابتدای آزمایش تا ۵۳ دقیقه نتایج سه مدل (ضخامت حوضچه ۲، ۳ و ۵ سانتی متری) نزدیک به هم به دست آمد ولی از آن به بعد تفاوت نتایج افزایش یافت. به نظر می رسد تا دور هشتم هنوز ظرفیت جاذب های در معرض عبور جریان اشباع نبودند اما پس از آن با توجه به این که در عمل، از نظر کمی مقدار ژئولیت کمتری در مدل های کم ارتفاع وظیفه ی کاهش نیترات را به عهده داشتند، ژئولیت ها اشباع شده و کارایی خود را از دست دادند. بیشتر بودن مقدار ژئولیت در مسیر جریان در مدل ۲ سانتی متری باعث رفتار متفاوت آن تا انتهای آزمایش بود. این آزمایش ها در دبی ۰/۰۸ لیتر بر ثانیه نیز تکرار شد. نتایج هم چنان نشان دهنده ی عملکرد مطلوب مدل ۲ سانتی متری بود. البته در دبی ۰/۰۸ لیتر بر ثانیه نزدیک بودن رفتار مدل های ۳ و ۵ سانتی متری بیشتر تر مشاهده شد. در پژوهش های دیگر بررسی آزمایش های ستونی عدم اثر تغییر قطر ستون در اندازه های ۱/۵، ۲ و ۳ سانتی متر را بر عملکرد ژئولیت نشان داد (Masukume et al., 2012). این امر تفاوت ناشی از مسیر جریان در آزمایش های ستونی و کانال های روباز را نشان می دهد زیرا در محیط بسته به شکل استوانه، جریان مجبور به عبور از داخل استوانه است. بر اساس نتایج به دست آمده زمان و مقدار درصد حذف در حالت تعادل در دو مدل دو و سه سانتی متری مشابه بود. اما در مدل پنج سانتی متری زمان تعادل زودتر اتفاق افتاد و ۱۰ درصد نسبت به دو مدل دیگر تفاوت داشت. انتخاب هر یک از مدل ها به عنوان مدل مطلوب به شرایطی بستگی دارد که زه آب در کنار ژئولیت قرار می گیرد. بنابراین پیش از کاربرد ژئولیت در زهکش ها به عنوان کاهنده ی نیترات از زه آب ها باید بررسی های همه جانبه ای درباره ی اثرپذیری رفتار ژئولیت از هیدرولیک هندسه جریان انجام داد تا بتوان به شرایط بهینه ای برای پیاده سازی این ایده رسید. عملکرد بهتر مدل های مورد مطالعه در زمان های پایانی آزمایش در دبی ۰/۰۸ لیتر بر ثانیه مشاهده شد. این موضوع می تواند به علت اثر برخورد ژئولیت و نیترات در سرعت بیشتر باشد. بنابراین با افزایش هم خوردگی جریان در کنار جاذب درصد حذف نیز افزایش یافت. در مطالعات

- agricultural wastes using modified zeolite. Iranian Water Research Journal. 5:8.18-26.
- Masukume, M., Onyango, M.S., Aoyi, O. and Otieno, F. Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite. Available online at: [http://www.ewisa.co.za/literature/files/144\\_97%20Masukume.Pdf](http://www.ewisa.co.za/literature/files/144_97%20Masukume.Pdf) (visited 3 November 2012).
- Ming, D.W. and Dixon, J.B. 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method, *Journal of Clays and Clay Minerals*. 35:6.463-468.
- Onyango, M.S., Masukume, M., Aoyi, O. and Otieno, F. 2010. Functionalised natural zeolite and its potential for treating drinking water containing excess amount of nitrate. *Water South African*. 36:5.655-662.
- Schulze-Makuch, D., Bowman, R.S. and Pillai, S. 2004. Removal of biological pathogens using surfactant-modified zeolite. (U.S. Patent 2004/0108274 A1).
- Shick, J., Caullet, P., Paillaud, J., Patarin, J. and Callarc, C.M. 2010. Batch wise nitrate removal from water on a surfactant modified zeolite, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*. 132:395-400.
- Soares, M.I.M. 2000. Biological denitrification of groundwater. *Water, Air Soil Pollution*, 123:183-193.
- Soleimani, M., Ansarie, A., Haj Abbasie, M. and Abedie, J. 2008. Investigation of nitrate and ammonium removal from groundwater by mineral filters, *Journal of Water and Waste water*. 19:67.18-26.
- Su, C. and Puls, R. 2004. Nitrate reduction by zerovalent iron: effects of format, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate, *Environ. Science Technology*, 38:2715-2720.
- World Health Organization. 2003. Guidelines for drinking water quality, 3<sup>rd</sup> ed. World Health Organization, Geneva.
- Winneberger, J.H. 1982. Nitrogen, Public Health and the Environment. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.
- Valley, Rajasthan as reflected from O<sup>18</sup> isotopic signature and H<sup>3</sup> recharge studies, *Environmental Monitoring Assessment*, 56:209-219.
- European Council Commission, 2002. Implementation of Council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources, Report from the Commission. COM 407 Final, Brussels.
- Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid Interface Science*, 280:309-314.
- Fazeli, M., Kalantari, M., Rahimi, M.H. and Khobyari, A. 2011. Temporal and spatial distribution of nitrate in the Zeydoun Plain s groundwater resources. *Journal of Water Engineering*. 4:8.45-51.
- Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Albertsdottir, D., Huston, J., Simmons, C.T., Ginic-Markovic, M., Tao, X. and Ellis, A.V. 2010. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites, *Hazardous Materials*. 183:616-621.
- Haugen, K.S., Semmens, M.J. and Novak, P.J. 2002. A novel in-situ technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater, *Water Resource*, 36:3497-3506.
- Kesraouiouki, S., Cheeseman, C.R. and Perry, R. 1994. Natural zeolite utilization in pollution control- a review of applications to metals effluents, *Journal of Chemical Technology. Biotechnology*. 59:121-126.
- Li, Z. and Bowman, R.S. 1998. Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals, *Environmental Engineering Science*. 15:237-245.
- Li, Z., Anghel, I. and Bowman, R.S. 1998. Sorption of oxyanions by surfactant modified zeolite. *Journal of Dispersion Science Technology*, 19:843-857.
- Li, Y. and Zhang, J. 1999. Agriculture diffuses pollution from fertilizers and pesticides in China, *Water Science Technology*. 39:3.25-32.
- Mahdavi mazdeh, A., Liaghat, A. and Sheikh mahamadi, Y. 2011. Nitrate removal from

## Investigation of Nitrate Reduction from Drain Water Using Modified Zeolite in Batch and Dynamic Experiments

M. Moslemi kochefahani<sup>1</sup>, M. Navadian<sup>\*2</sup>, M. Esmaeili Varaki<sup>3</sup>, M. Vazifehdust<sup>4</sup>

Received: Apr. 12, 2014

Accepted: Oct. 29, 2014

### Abstract

Quantity lack of required water resources for agriculture and quality decreasing caused by entrance of poor quality drain water resulted environmental threatens in the resources. Inappropriate application of nitrogen fertilizers that are one of the most important required nutrients for plants causes entrance of nitrogen components more than allowed limits to the water resources. Modified natural zeolite usage for nitrate reduction from aqueous solutions in batch and dynamic experiments investigated in this research. Equilibrium time and the amount of nitrate adsorption resulted from physical model were compared to the results of batch tests. Equilibrium time resulted from both conditions was about 60 minutes but the portions of nitrate adsorption and removal percent were different. While the different observed results caused by physical drain channel model, effects of two flow rates including 0.05 and 0.08 (lit/s) and three sorption box widths including 2, 3 and 5 cm on nitrate removal were surveyed. Results showed 8 to 16 percent better zeolite efficiency in more flow rate. About 19 percent removal increase observed by reduction of adsorption box widths from 0.33 to 0.13 of adsorption box length.

**Keywords:** Adsorption, Equilibrium time, Isotherm, Physical model, Environmental

1- MSC Student of Department of Water Engineering, Faculty of Agricultural Sciences, University of Guilan

2- Assistant Professors of Department of Water Engineering, Faculty of Agricultural Sciences, University of Guilan

(\*- Corresponding Author Email: Navabian@guilan.ac.ir)