

حذف نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم و منیزیم صفر ظرفیتی از محلول های آبی

علیرضا رحمانی^۱، مهری سلیمانی امین آباد^۲، قربان عسگری^۳، فاطمه برجسته عسگری^۴

نویسنده مسئول: همدان، خیابان مهدیه، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط mehri.solaimany@yahoo.com

پذیرش: ۸۹/۰۹/۲۷

دریافت: ۸۹/۰۷/۰۴

چکیده

زمینه و هدف: بالا بودن نیترات در منابع آبی باعث مشکلات بهداشتی و زیست محیطی متعددی می‌گردد. در این تحقیق از منیزیم تثبیت شده بر روی سنگ آتشفشانی پامیس و فلز منیزیم (با ظرفیت صفر) برای حذف نیترات استفاده گردید. **روش بررسی:** گرانول پامیس با کلرید منیزیم اصلاح گردید و حذف نیترات از محلول های آبی در یک سیستم منقطع مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای pH ، غلظت اولیه و مقدار دوز جاذب بررسی و از مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ در جذب آنیون توسط پامیس استفاده شد. همچنین از فلز منیزیم نیز جهت حذف نیترات استفاده شد. در این سیستم نیز پارامترهای pH ، غلظت اولیه و دوز منیزیم مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته ها: راندمان حذف نیترات با استفاده از فلز منیزیم در pH های اولیه ۳، ۵ و ۷ با کنترل pH ، به ترتیب برابر با ۷۰٪، ۴۰٪ و ۳۰٪ تعیین شد که این نتایج نسبت به شرایط بدون کنترل pH بیش تر است. با افزایش غلظت اولیه نیترات در مقدار شرایط نسبت مولی ثابت منیزیم به نیترات، راندمان حذف نیترات افزایش یافت. با استفاده از پامیس اصلاح شده مقدار راندمان حذف نیترات در pH های اولیه ۳، ۵/۶ و ۱۰ با کنترل pH به ترتیب برابر با ۴۹٪، ۲۹٪ و ۱۶٪ تعیین گردید. با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان حذف نیترات با پامیس اصلاح شده افزایش یافت. مقادیر ضریب تعیین در جذب نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده برای مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب برابر با ۰/۹۴۴ و ۰/۸۱۰ تعیین شد. جذب نیترات از مدل لانگمیر پیروی نمود و مقدار نیترات جذب شده به ازای واحد جرم پامیس اصلاح شده $0/68 \text{ mg/g}$ تعیین گردید. **نتیجه گیری:** پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم راندمان کم تری نسبت به فلز منیزیم در حذف نیترات دارد و استفاده از آن نسبت به فلز منیزیم، کم تر تحت تاثیر pH می باشد. در استفاده از فلز منیزیم، توجه به pH محلول به منظور رسیدن به نقطه حذف بهینه نیترات ضروری است. **واژگان کلیدی:** پامیس اصلاح شده، منیزیم صفر ظرفیتی، نیترات، جذب سطحی

۱- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲- دانش آموخته کارشناسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

۴- دانش آموخته کارشناسی ارشد بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی همدان

مقدمه

نیترات آلاینده ای با طیف گسترده است که در آب های سطحی و زیر زمینی به دلیل استفاده بی رویه از انواع کودهای نیتروژنه طی انجام فعالیت های کشاورزی و دفع فاضلاب ها و زایدات صنعتی و بهداشتی وارد می شود. بالا بودن نیترات در آب های آشامیدنی می تواند با مسایل بهداشتی متعددی از جمله پدیده متهموگلوبینما (Methemoglobinemia) در کودکان و سرطان معده در جوانان همراه باشد. استاندارد ایران حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۴۵ میلی گرم در لیتر بر حسب نیترات و یا ۱۰ میلی گرم در لیتر بر حسب نیتروژن تعیین نموده است. استاندارد نیترات در پساب خروجی فاضلاب جهت تخلیه به آب های سطحی و تخلیه به چاه جاذب به ترتیب ۵۰ و ۱۰ میلی گرم در لیتر بر حسب نیترات است. هم چنین آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا حد ماکزیمم آلاینده نیترات در آب آشامیدنی را ۱۰ میلی گرم در لیتر بر حسب نیترات در نظر گرفته است (۱-۳).

سمیت نیترات در آب برای انسان بیش تر به دلیل تبدیل آن به نیتريت است که باعث تبدیل هموگلوبین به متهموگلوبین شده که این ترکیب قادر نیست اکسیژن را به بافت ها حمل کند و به این بیماری متهموگلوبینما گویند که باعث سیانوز و در غلظت های بالاتر باعث خفگی می گردد. حد نرمال متهموگلوبین در انسان بالغ کمتر از ۲٪ و در نوزادان زیر ۳ ماه کمتر از ۳٪ است. هم چنین بعضی مطالعات مروری اپیدمیولوژیکی جذب نیترات را مرتبط با سرطان معده می دانند ولی تحقیقات همچنان ادامه دارد (۴).

روش های متداول متعددی برای حذف نیترات از آب وجود دارد که شامل تبادل یون، اسمز معکوس، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی و کاهش شیمیایی است. هر یک از این روش ها مشکلات خاصی دارند و در بیش تر این فرایندها مثل تبادل یون در واقع انتقال نیترات از یک محیط به محیط دیگر صورت می گیرد.

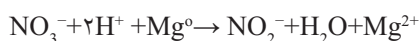
در سال های اخیر روش شیمیایی حذف نیترات با استفاده

از فلزهای صفر ظرفیتی مثل Fe^0 و Al^0 به طور گسترده ای مطالعه شده است. ولی مشکلاتی از قبیل دوز بالا، زمان واکنش طولانی، وجود شرایط بی هوازی، غیر فعال شدن و ترسیب هیدروکسیدی این فلزات، محققین را بر آن داشته تا در پی روش ها و فلزات جدیدی باشند. با توجه به بالا بودن خاصیت احیا منیزیم و عدم نیاز به شرایط بی هوازی و عملکرد بالای آن در pH های مختلف که در برخی مطالعات مختلف (۵-۱۰) به اثبات رسیده است، می توان از آن برای حذف نیترات از منابع آب استفاده کرد.

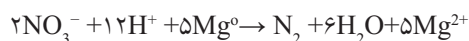
در سیستم Mg^0-H_2O در pH های قلیایی و خنثی لایه نازکی از اکسید بر روی سطح فلز منیزیم تشکیل شده که منجر به غیر فعال شدن سطح منیزیم صفر ظرفیتی می شود. در شرایط اسیدی لایه اکسید ایجاد شده حل شده و سطح منیزیم صفر ظرفیتی در معرض واکنش قرار می گیرد. سطح فعال منیزیم صفر به منیزیم دو ظرفیتی (Mg^{2+}) اکسید شده و دو الکترون آزاد می شود که به احیای یون نیترات به آمونیوم یا گاز نیتروژن مطابق روابط زیر می شوند (E_0 نشان دهنده پتانسیل سل استاندارد است) (۱۱):



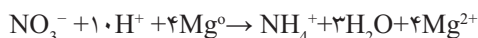
$$E_0 = 2/363V$$



$$E_0 = 3/197V$$

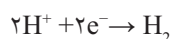


$$E_0 = 3/6V$$



$$E_0 = 3/24V$$

در شرایط اسیدی یون H^+ می تواند با دریافت دو الکترون آزاد شده از Mg^0 با گاز هیدروژن احیا شده و از این طریق نیترات را به گاز نیتروژن و آمونیاک احیا نماید (۱۱):



پامیس یا پوکه معدنی مورد استفاده در این مطالعه از شهرستان قروه (معادن پوکه قروه) استان کردستان تهیه گردید.

در این مطالعه به منظور اصلاح پامیس به ترتیب زیر عمل گردید:

۱- خرد کردن پامیس و مش بندی آن (انتخاب مش شماره ۴۰ به عنوان مش سایز مورد مطالعه).

۲- نگه داری پامیس با مش ۴۰ در اسید کلریدریک غلیظ در ارلنی با حجم سی سی ۱۰۰۰ به مدت ۴۸ ساعت.

۳- شست و شوی متوالی پامیس با آب مقطر و استون و مجدداً آب مقطر.

۴- نگه داری پامیس در داخل آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت.

۵- حل کردن ۱۰ گرم کلرید منیزیم در آب مقطر در داخل بالن ژوژه ۱۰۰ سی سی بر روی هیتر (در دمای تقریبی ۶۰ درجه سلسیوس) و رساندن حجم آن بعد از انحلال کامل کلرید منیزیم به حجم ۱۰۰ سی سی.

۶- افزودن محلول حاصله از مرحله ۵ به ۲۰۰ گرم پامیس احیا شده از مرحله ۴ و قرار دادن آن در داخل آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت.

برای بررسی تاثیر pH در حذف نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده با منیزیم، ابتدا محلولی با غلظت ۱۰۰ mg/L به حجم ۵۰۰ سی سی تهیه گردید و ۱۰۰ سی سی از آن در ۳ ارلن ۱۰۰ سی سی ریخته شد و سپس مقدار ۳ گرم پامیس اصلاح شده به داخل هر ارلن اضافه و pH ارلن ها روی ۳، ۷ و ۱۰ تنظیم گردید، ارلن ها بر روی همزن قرار داده شدند و با فاصله ۳۰ دقیقه، نمونه برداری از آنها انجام شد. به منظور بررسی اثر جرم ماده جاذب بر حذف نیترات، از مدل های کلاسیک جذب سطحی یعنی مدل های لانگمیر و فرنلدلیچ مطابق زیر استفاده شد.

شکل خطی رابطه لانگمیر (۱۲):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C_e$$

با توجه به محدود بودن مطالعات انجام شده در حذف نیترات با استفاده از فلز منیزیم و هم چنین مقایسه نشدن آن با جاذب های اصلاح شده با این فلز، در این مطالعه از منیزیم تثبیت شده بر روی سنگ آتشفشانی پامیس و منیزیم صفر ظرفیتی به صورت مجزا برای حذف نیترات از محلول های آبی استفاده شده است.

مواد و روش ها

این مطالعه یک مطالعه بنیادی - کاربردی است که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گردید. آيون نیترات در این مطالعه به روش خوانش مستقیم با استفاده از دستگاه DR/2500 Spectrophotometer اندازه گیری شد. به منظور بررسی تاثیر pH در حذف نیترات با استفاده از منیزیم صفر ظرفیتی بدون کنترل pH، مقادیر ۱۰۰ سی سی از محلولی با غلظت ۵۰ mg/L در ۳ ارلن ۱۰۰ سی سی ریخته شد و مقدار ۰/۰۵ میلی گرم منیزیم صفر ظرفیتی به آنها اضافه و pH روی ۳، ۷ و تنظیم گردید، پس از آن ارلن ها بر روی همزن قرار داده و با فواصل ۲۰ دقیقه، نمونه برداری انجام شد. هم چنین به منظور بررسی تاثیر pH با کنترل pH، تمامی مراحل فوق با کنترل نمودن pH محلول با دستگاه pH متر، صورت پذیرفت. بررسی اثر pH در حذف نیترات با استفاده از منیزیم صفر ظرفیتی با کنترل و بدون کنترل pH برای مقادیر ۰/۱ و ۰/۱۵ گرم از منیزیم صفر مطابق روش انجام شده برای مقدار ۰/۰۵ گرم تکرار شد.

به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه نیترات بر حذف آن توسط منیزیم صفر ظرفیتی، غلظت های اولیه ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از نیترات بر حسب نیتروژن در حضور مقادیر به ترتیب ۰/۰۶، ۰/۱ و ۰/۲ گرم از منیزیم صفر ظرفیتی مورد تصفیه قرار گرفت. مقادیر دوز فلز منیزیم به گونه ای انتخاب شد که در نهایت نسبت مولی ۰ mg به نیترات برای هر سه غلظت ثابت بماند. این نسبت مولی برابر با ۱۱/۶۷ تعیین گردید. همچنین

شکل خطی رابطه فروندلیچ (۱۳):

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n}(\log C_e)$$

به منظور انجام آزمایش تعادلی، ابتدا محلولی از نیترات به غلظت ۵۰ mg/L با حجم ۱۰۰۰ سی سی تهیه شد. مقادیر ۱۰۰ سی سی از محلول فوق در ۷ ارلن ۱۰۰ سی سی ریخته و سپس مقادیر ۰، ۱/۵، ۲، ۳، ۴ و ۵ گرم پامیس اصلاح شده به ارلن ها اضافه شد. pH محلول ها روی ۳ تنظیم گردید. ارلن ها بر روی همزن قرار داده شدند و pH آنها به طور مرتب تا رسیدن به زمان تعادل با دستگاه pH متر اندازه گیری شد. پس از رسیدن به زمان ۹۰ دقیقه که به عنوان زمان تعادل تعیین شده بود، از هر ارلن نمونه برداری گردید و پس از فیلتر شدن، مقدار غلظت نیترات نیتروژنه باقی مانده در محلول اندازه گیری شد.

یافته ها

الف. حذف نیترات با استفاده از فلزمنیزیم

۱. بررسی اثر pH بر حذف نیترات بدون کنترل pH

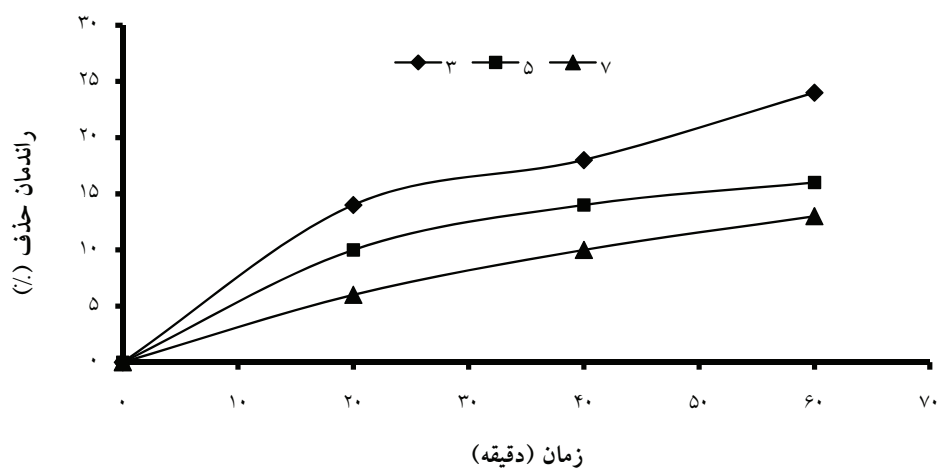
نتایج بررسی اثر pH بر حذف نیترات بدون کنترل pH در حضور مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ گرم فلز منیزیم صفر ظرفیتی در ۱۰۰ سی سی محلول با غلظت اولیه ۵۰ mg/L از نیترات به ترتیب در

شکل های ۱-۳ نشان داده شده اند. با توجه به شکل ۱ مقدار راندمان حذف نیترات بدون کنترل pH به ترتیب برابر با ۲۴٪، ۱۶٪ و ۱۳٪ تعیین شد. با توجه به شکل ۲ مقدار راندمان حذف نیترات بدون کنترل ۳، ۵ و ۷ pH به ترتیب برابر با ۴۰٪، ۳۲٪ و ۲۴٪ تعیین شد. همان طور که مشاهده می شود این مقادیر در مقایسه با مقدار راندمان حذف نیترات بدون کنترل pH در حضور ۰/۰۵ g Mg⁰/100cc، بیش تر است. با توجه به شکل ۳ مقدار راندمان حذف نیترات در pH های اولیه ۳، ۵ و ۷ بدون کنترل pH به ترتیب برابر با ۶۰٪، ۴۰٪ و ۳۰٪ تعیین شد. همان طور که مشاهده می شود این مقادیر در مقایسه با مقدار راندمان حذف نیترات بدون کنترل pH در حضور ۰/۰۱ g Mg⁰/100cc، بیش تر است که نشان می دهد با افزایش دوز منیزیم صفر مقدار راندمان حذف نیترات افزایش می یابد.

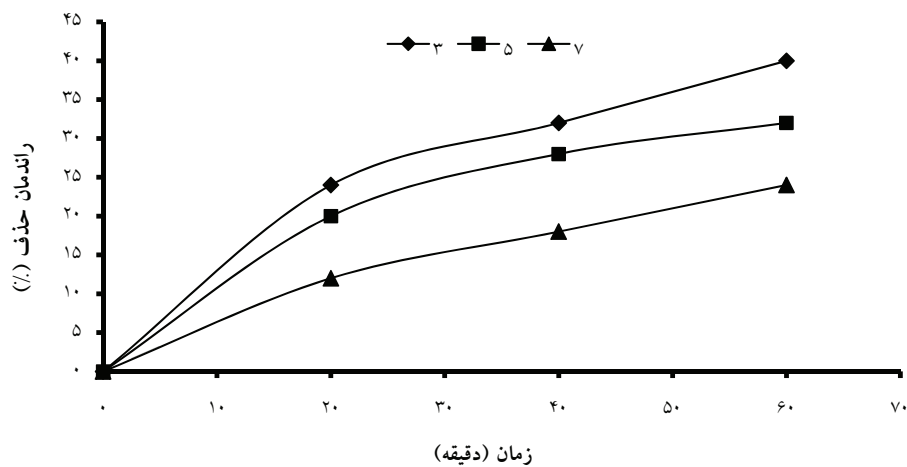
همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است با افزایش مقدار جاذب در شرایط عدم کنترل pH مقدار راندمان حذف نیترات افزایش می یابد و نیز این شکل نشان می دهد که با افزایش مقدار pH اولیه مقدار راندمان حذف نیترات به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد.

۲. بررسی اثر pH بر حذف نیترات با کنترل pH

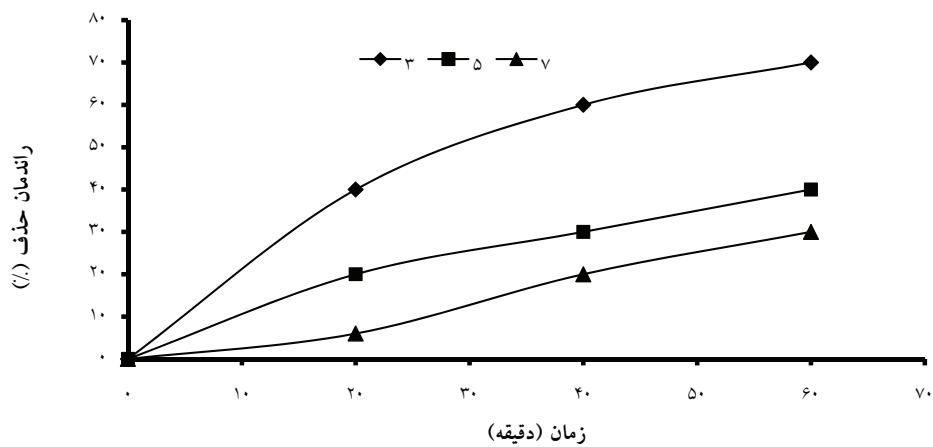
نتایج بررسی اثر pH بر حذف نیترات با کنترل pH در حضور



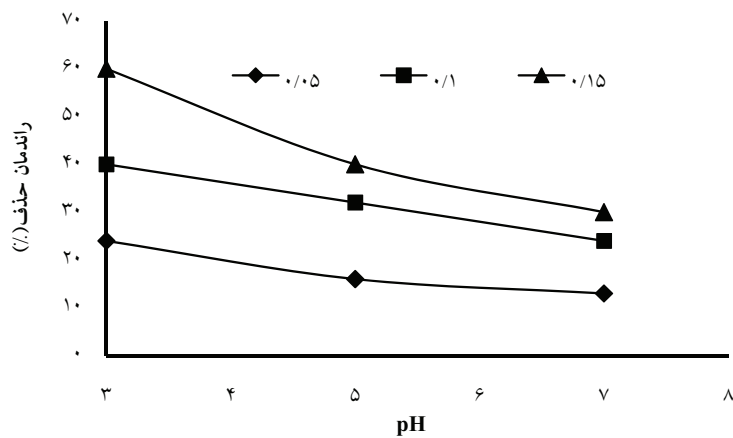
شکل ۱: بررسی اثر pH بر حذف نیترات بدون کنترل pH در حضور ۰/۰۵ گرم منیزیم صفر ظرفیتی در ۱۰۰ سی سی نمونه



شکل ۲: بررسی اثر pH بر حذف نیترات بدون کنترل pH در حضور ۰/۱ گرم منیزیم صفر ظرفیتی در ۱۰۰ سی سی نمونه



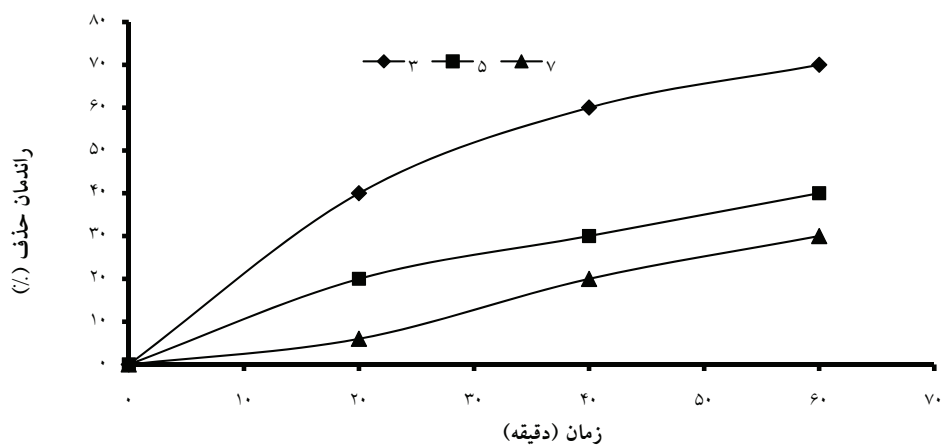
شکل ۳: بررسی اثر pH بر حذف نیترات بدون کنترل pH در حضور ۰/۱۵ گرم منیزیم صفر ظرفیتی در ۱۰۰ سی سی نمونه



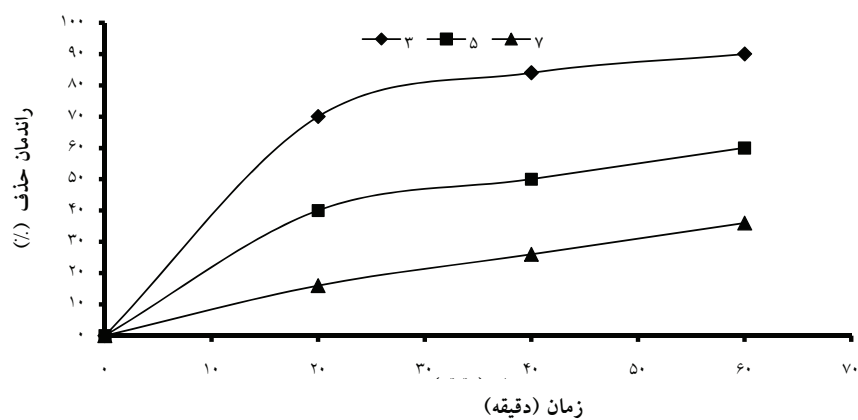
شکل ۴: تغییرات راندمان حذف نیترات با تغییر مقدار دوز جاذب و pH اولیه بدون کنترل pH

کنترل pH حاصل شده اند و این مقادیر در مقایسه با مقادیر راندمان حذف نیترات در pH های اولیه ۳، ۵ و ۷ بدون کنترل pH در حضور $0.1 \text{ g Mg}^0/100 \text{ cc}$ ، به ترتیب برابر با ۴۰٪، ۳۲٪ و ۲۴٪ (شکل ۲) تعیین گردید، بیش تر است. نتایج بررسی اثر pH بر حذف نیترات با کنترل pH در حضور $0.15 \text{ g Mg}^0/100 \text{ cc}$ و غلظت اولیه 50 mg/L از نیترات نیز در شکل ۷ آورده شده اند. با توجه به شکل مقدار راندمان حذف نیترات با کنترل pH به ترتیب برابر با ۹۸٪، ۸۲٪ و ۵۰٪ تعیین شده است که نسبت به شرایط بدون کنترل pH دارای راندمان بالاتری است.

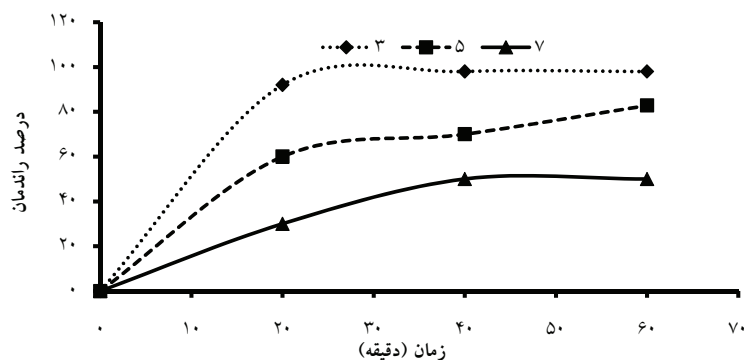
غلظت اولیه 50 mg/L از نیترات، در شکل ۵ آورده شده اند. مقادیر راندمان حذف نیترات با کنترل pH به ترتیب برابر با ۷۰٪، ۴۰٪ و ۳۰٪ تعیین شده است که نسبت به شرایط بدون کنترل pH دارای راندمان بالاتری می باشند. نتایج بررسی اثر pH بر حذف نیترات با کنترل pH در حضور $0.1 \text{ g Mg}^0/100 \text{ cc}$ و غلظت اولیه 50 mg/L از نیترات در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به شکل ۶ مقادیر راندمان حذف نیترات با کنترل pH به ترتیب برابر با ۹۰٪، ۶۰٪ و ۳۶٪ تعیین شده است که نسبت به شرایط بدون کنترل pH دارای راندمان بالاتری است. راندمان های به دست آمده بعد از زمان ۶۰ دقیقه از شروع اختلاط توام با



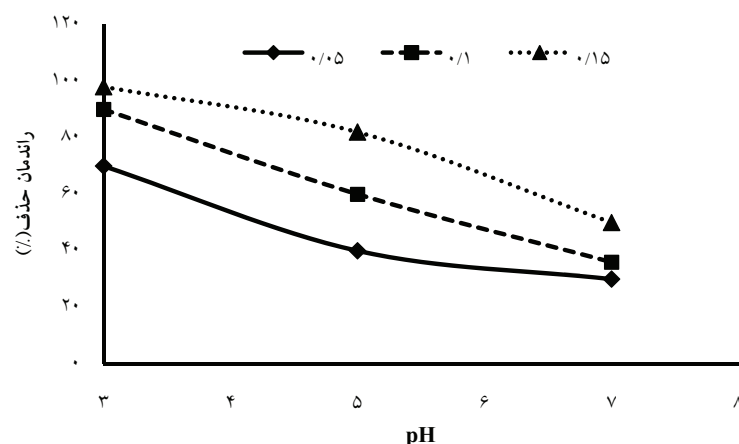
شکل ۵: بررسی اثر pH بر حذف نیترات با کنترل pH در حضور $0.05 \text{ g Mg}^0/100 \text{ cc}$



شکل ۶: بررسی اثر pH بر حذف نیترات با کنترل pH در حضور $0.1 \text{ g Mg}^0/100 \text{ cc}$



شکل ۷: بررسی اثر pH بر حذف نیترات با کنترل pH در حضور $0.15 \text{ g Mg}^0/100\text{cc}$



شکل ۸: تغییرات راندمان حذف نیترات با تغییر مقدار دوز جاذب و pH اولیه با کنترل pH

ب. بررسی حذف نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم

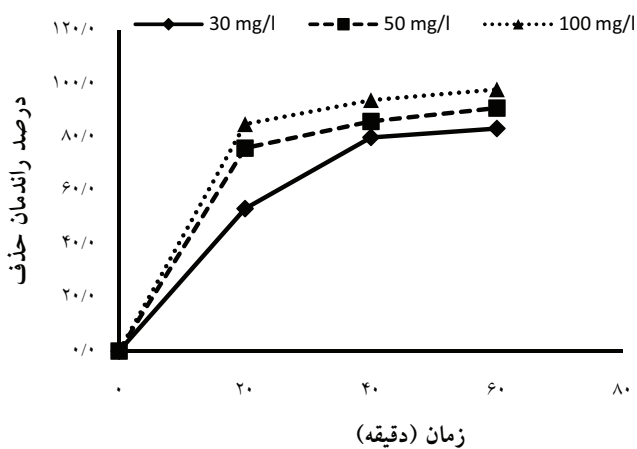
۱. بررسی اثر pH بر حذف نیترات

نتایج بررسی اثر pH بر حذف نیترات بدون کنترل pH و با کنترل pH در حضور 100 mg/L سی سی نمونه و غلظت اولیه 100 mg/L نیترات، به ترتیب در شکل های ۱۰ و ۱۱ آورده شده اند. همان طور که دیده می شود مقدار راندمان حذف نیترات در pH های اسیدی بیش تر است. با توجه به شکل ۱۰ مقادیر راندمان حذف نیترات بدون کنترل pH به ترتیب برابر با ۳۲٪، ۲۳٪ و ۱۵٪ تعیین شده است.

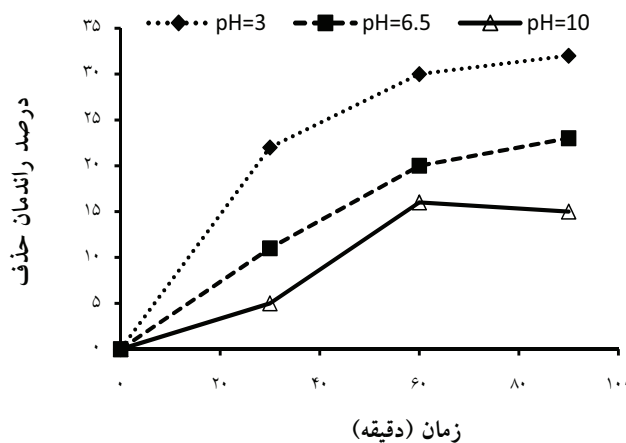
به طور کلی با افزایش مقدار جاذب در شرایط با کنترل pH راندمان حذف نیترات افزایش می یابد. هم چنین با افزایش مقدار pH اولیه مقدار راندمان حذف نیترات به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد.

۳. بررسی اثر تغییرات غلظت اولیه نیترات

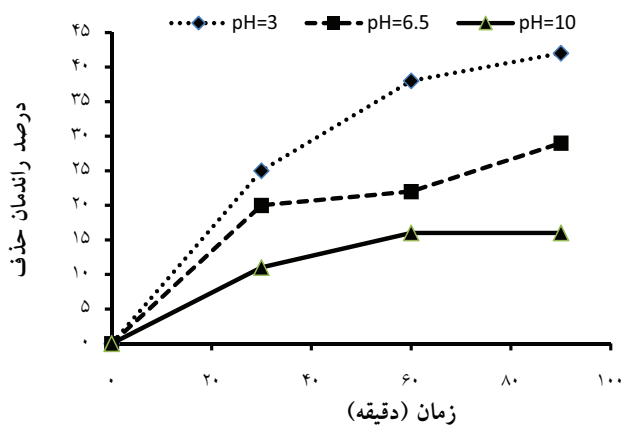
غلظت های اولیه ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از نیترات بر حسب نیتروژن در حضور مقادیر به ترتیب ۰/۰۶، ۰/۱ و ۰/۲ گرم از منیزیم صفر ظرفیتی مورد تصفیه قرار گرفت. راندمان حذف نیترات به ترتیب برابر با ۸۳/۳، ۹۱ و ۹۸٪ تعیین شد (شکل ۹) مقادیر دوز جاذب به گونه ای انتخاب شدند که در نهایت نسبت مولی Mg^0 به نیترات برای هر سه حالت ثابت بماند. این نسبت مولی برابر با ۱۱/۶۷ تعیین گردید.



شکل ۹: بررسی اثر تغییرات غلظت اولیه نیترات بر حذف آن در نسبت مولی ثابت ۱۱/۶



شکل ۱۰: بررسی اثر pH بر حذف نیترات بدون کنترل pH در حضور ۳ گرم پامیس اصلاح شده



شکل ۱۱: بررسی اثر pH بر حذف نیترات با کنترل pH در حضور ۳ گرم پامیس اصلاح شده

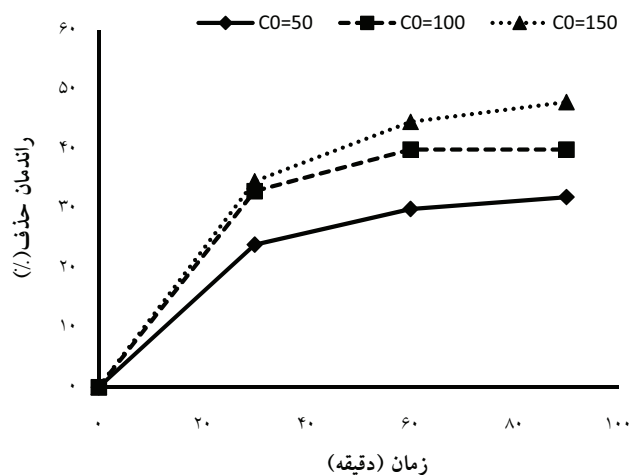
۴۰٪ و ۴۸٪ می باشد. همان طور که دیده می شود با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان حذف نیترات افزایش می یابد.

۳. بررسی اثر جرم جاذب برای تعیین ایزوترم های جذب نیترات
مقادیر ضریب تعیین در جذب نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده برای مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب برابر با ۰/۹۴۴ و ۰/۸۱۰ تعیین شد. با توجه به این مقادیر، مشاهده می شود که فرایند جذب با قوت بیش تری تابع ایزوترم لانگمیر است. در جدول ۱ توانایی جذب پامیس اصلاح شده در این مطالعه با سایر جاذب های استفاده شده در سایر مطالعات قابل مقایسه می باشد. مقدار نیترات حذف شده

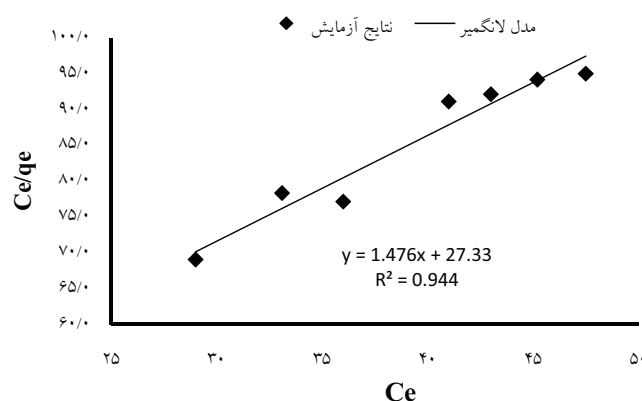
در شکل ۱۱ مقدار راندمان حذف نیترات با کنترل pH، در مقایسه با عدم کنترل آن بیش تر است. مقدار راندمان حذف نیترات با کنترل pH به ترتیب برابر با ۴۹٪، ۲۹٪ و ۱۶٪ تعیین شده است.

۲. بررسی اثر غلظت اولیه نیترات با کنترل pH

به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه نیترات بر حذف آن توسط پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم، غلظت های متفاوت از نیترات بر حسب نیتروژن در حضور مقدار ۳ گرم از پامیس مورد تصفیه قرار گرفت. مطابق شکل ۱۲ در غلظت اولیه ۵۰ mg/L از نیترات و مقدار pH اولیه ۳، راندمان حذف با کنترل pH برابر با ۳۲٪ و برای غلظت های اولیه ۱۰۰ mg/L و ۱۵۰ mg/L به ترتیب برابر



شکل ۱۲: بررسی اثر غلظت اولیه نیترات با کنترل pH در حضور ۳ گرم پامیس اصلاح شده

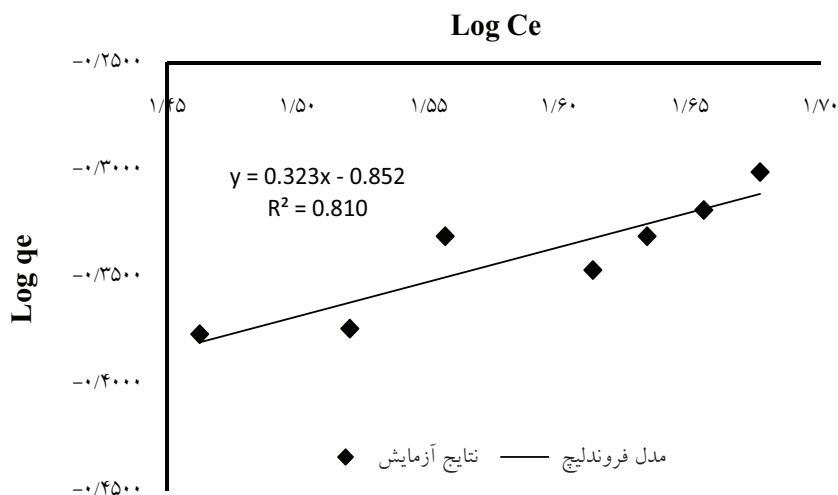


شکل ۱۳: ایزوترم جذب لانگمیر در حذف نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده

بحث

مطالعه بررسی اثر pH با عدم کنترل آن مطابق شکل های ۱-۳ نشان می دهد که pH اولیه محلول به دلیل ایجاد شدن گونه یونی هیدروکسید منیزیم از مقادیر اولیه فاصله گرفته و افزایش می یابد. در واقع تشکیل شدن هیدروکسید منیزیم در محلول باعث قلیایی شدن محلول شده و به دلیل غیر فعال شدن یا به عبارتی دیگری اثر شدن سطح منیزیم صفر ظرفیتی، حذف نیترات کم تر می شود (۱۴). همان طور که در شکل ۴ آمده با افزایش مقدار جاذب در شرایط عدم کنترل pH، مقدار راندمان حذف نیترات افزایش می یابد. هم چنین با افزایش

به ازای واحد جرم جاذب در این مطالعه برابر با ۰/۶۸ mg/g (پارامتر a مدل لانگمیر) است که نزدیک به مقادیر مشابه در سایر مطالعات می باشد. مقدار پارامتر b در مدل لانگمیر برابر ۰/۰۵۰ تعیین شد. در مدل ایزوترمی فروندلیچ مقدار n مقیاسی از شدت جذب است و چنان چه این مقدار در رده ای بین ۱ تا ۱۰ باشد مدل ایزوترمی از نظر ریاضی مطلوب است. با توجه به این که مقدار n به دست آمده در جذب نیترات توسط پامیس اصلاح شده برابر ۳/۱۰ بوده از اینرو مدل ایزوترمی فروندلیچ نیز از نظر ریاضی مطلوب محسوب می گردد. مقدار پارامتر k_F در مدل فروندلیچ برابر ۰/۱۴ تعیین گردید.



شکل ۱۴: ایزوترم جذب فروندلیچ در حذف نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده

جدول ۱: مقادیر نیترات جذب شده به ازای واحد جرم جاذب های مختلف و مقایسه آنها با پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم

جاذب	ماده حذف شونده	مقدار جذب به ازای واحد جرم جاذب (mg/g)	زمان تعادل (min)	رفرنس
Activated carbon	نیترات	۰/۶۷	۱۰۰	(۱۸)
Sepiolite	نیترات	۰/۴۱	۱۲۰	(۱۸)
Sepiolite activated by HCl	نیترات	۰/۵۸	۱۲۰	(۱۸)
wheat straw charcoal	نیترات	۱/۲	۹۰	(۱۹)
mustard straw charcoal (MSC)	نیترات	۰/۷	۸۰	(۱۹)
پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم	نیترات	۰/۶۸	۹۰	این مطالعه

حذف نیترات می باشد. همان طور که مشاهده می شود این مقادیر در مقایسه با مقدار راندمان های حذف نیترات در pH های اولیه ۳، ۵ و ۷ بدون کنترل pH در حضور $0.15 \text{ g Mg}^{2+}/100 \text{ cc}$ (شکل ۳)، که به ترتیب برابر با ۶۰٪، ۴۰٪ و ۳۰٪ تعیین گردید، بیش تر است. این مساله نشان دهنده افزایش مقدار راندمان حذف نیترات با افزایش دوز منیزیم صفر است. براساس شکل ۹ در حالی که غلظت اولیه نیترات برابر 30 mg/L باشد مقدار راندمان حذف نیترات با کنترل pH و مقدار pH اولیه ۳، برابر با $83/3\%$ و برای غلظت های اولیه 50 mg/L و 100 mg/L به ترتیب برابر ۹۱٪ و ۹۸٪ می باشد. با افزایش غلظت اولیه نیترات در شرایطی که مقدار نسبت مولی ثابتی برای منیزیم به نیترات منظور شده باشد، راندمان حذف نیترات افزایش می یابد. در مطالعه ای که توسط Luk و همکاران (۱۶) در سال ۲۰۰۲ با استفاده از آلومینیوم صفر ظرفیتی به منظور حذف نیترات انجام شد مشخص گردید که در نسبت مولی ثابت $7/8$ آلومینیوم به نیترات، راندمان دینتریفیکاسیون با افزایش غلظت اولیه نیترات کاهش می یابد. در این مطالعه مقدار راندمان حذف در غلظت اولیه 10 mg/L نیترات، ۵۰٪ گزارش شده در حالی که با افزایش غلظت اولیه نیترات به 50 mg/L ، راندمان حذف به ۴٪ کاهش یافته است. در مطالعه حاضر با افزایش غلظت اولیه نیترات در شرایطی که مقدار نسبت مولی ثابت $11/67$ منیزیم به نیترات منظور شده، راندمان حذف نیترات افزایش یافته است. شکل های ۱۰ و ۱۱ به ترتیب اثر تغییرات pH بر راندمان حذف نیترات توسط پامیس اصلاح شده بدون کنترل و با کنترل pH را نشان می دهند. با مقایسه شکل های ۱۰ و ۱۱ مشاهده می شود که در شرایط خنثی و قلیایی تفاوت محسوسی بین راندمان حذف وجود ندارد اما در شرایط اسیدی مقدار راندمان حذف نیترات برای حالتی که pH کنترل شده است (۴۹٪) از حالت عدم کنترل pH (۳۲٪) بیش تر است. این مساله می تواند باعث تشکیل هیدروکسید منیزیم در محلول که موجب قلیایی شدن محلول به دنبال آن غیر فعال شدن و بی اثر شدن سطح

مقدار pH اولیه، مقدار راندمان حذف نیترات به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. این مساله می تواند به علت افزایش سطح در دسترس برای واکنش باشد که منجر به افزایش راندمان حذف می گردد. مطابق شکل های ۷-۵ با کنترل مقدار pH اولیه از طریق تزریق اسید یا باز، pH محلول به دلیل عدم ایجاد گونه یونی هیدروکسید منیزیم، افزایش نمی یابد. در این حالت هیدروکسید منیزیم در محلول تشکیل نخواهد شد و سطح منیزیم صفر ظرفیتی در معرض واکنش قرار گرفته و حذف نیترات افزایش می یابد (۱۴).

در مطالعه ای که توسط Choe و همکاران (۱۵) در سال ۲۰۰۴ با استفاده از آهن صفر ظرفیتی به منظور حذف نیترات انجام شد، زمان رسیدن به تعادل در حضور غلظت اولیه $100 \text{ mg No}_3\text{-N/L}$ و مقدار آهن صفر ظرفیتی 33 g/L برابر با ۸ ساعت تعیین شد که در مقایسه با منیزیم صفر ظرفیتی خیلی بیش تر است از اینرو استفاده از منیزیم صفر ظرفیتی شاید توجه اقتصادی بهتری داشته باشد.

با مقایسه مقادیر راندمان حذف نیترات در شکل های ۲ و ۶ می توان به این نکته توجه داشت که میزان افزایش راندمان حذف نیترات با کنترل کردن مقدار pH، در pH های پایین خیلی بیش تر از pH های خنثی است. برای مثال با کنترل کردن pH اولیه ۳، مقدار راندمان حذف نیترات به ۹۰٪ رسیده است (شکل ۶) که در مقایسه مقدار راندمان حذف در شرایط عدم کنترل pH اولیه ۳ (۴۰٪) (شکل ۲) خیلی بیش تر است (۲ برابر). اما در pH برابر ۷ مقدار راندمان از ۲۴٪ در شرایط عدم کنترل pH به ۳۶٪ در شرایط کنترلی رسیده که این افزایش (۱/۵ برابر) در مقایسه به افزایش راندمان در pH اسیدی کم تر است.

براساس شکل ۷ راندمان های به دست آمده بعد از زمان ۶۰ دقیقه از شروع اختلاط توام با کنترل pH حاصل شده اند. برای pH برابر ۳ طی مدت زمان ۲۰ دقیقه بعد از شروع اختلاط تقریباً ۹۰ درصد حذف حاصل شده است که نشان دهنده رابطه مستقیم بین افزایش مقدار دوز منیزیم صفر با افزایش راندمان

پامیس می گردد، در ارتباط باشد. در این مطالعه مقادیر ضریب تعیین در جذب نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده برای مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ مطابق شکل های ۱۳ و ۱۴ به ترتیب برابر با ۰/۹۴۴ و ۰/۸۱۰ تعیین شد. مشاهده می شود که فرایند جذب با قوت بیش تری تابع ایزوترم لانگمیر است. نتیجه به دست آمده با نتایج مطالعه انجام شده توسط Gulsin و همکاران (۱۷) در سال ۲۰۰۶، که در آن حذف نیترات با استفاده از خاک قرمز (Red Mud) فعال شده با اسید کلریدریک ۲۰٪ مورد بررسی قرار گرفت، هم خوانی دارد. در این مطالعه نیز مدل ایزوترمی لانگمیر بهتر از مدل فروندلیچ توانست بر نتایج آزمایش تعادلی منطبق گردد (۱۷). در مطالعات مشابهی که توسط محققین مختلف انجام شده جذب های مختلف در حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفته است که نتایج برخی از آنها در جدول ۱ زیر آورده شده است. همان طور که دیده می شود ظرفیت پامیس اصلاح شده در جذب نیترات قابل مقایسه با سایر جاذب ها بوده و با توجه به ارزان بودن آن می تواند جایگزین مناسبی برای جاذب های گران تری چون کربن فعال باشد.

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان می دهد که استفاده از منیزیم صفر ظرفیتی در مقایسه با پامیس از توانایی بیش تری برای حذف نیترات از منابع آبی برخوردار است. اما عملکرد آن در حذف نیترات به شدت تحت تاثیر pH خصوصاً pH های اسیدی می باشد. به گونه ای که با عدم کنترل pH، pH اولیه محلول به دلیل ایجاد شدن گونه یونی هیدروکسید منیزیم افزایش می یابد. در واقع تشکیل شدن هیدروکسید منیزیم در محلول

باعث قلیایی شدن محلول شده و به دلیل غیر فعال شدن یا به عبارتی دیگری بی اثر شدن سطح منیزیم صفر ظرفیتی حذف نیترات کم تر می شود (۲۰). با این وجود، مقدار راندمان حذف نیترات در pH های اولیه ۵، ۳ و ۷ با کنترل pH به ترتیب برابر با ۹۰٪، ۶۰٪ و ۳۶٪ تعیین شد که نسبت به شرایط بدون کنترل pH راندمان بالاتری می باشند. از این رو در استفاده از منیزیم صفر ظرفیتی، توجه به pH محلول از الزامات فرایند بوده و به منظور رسیدن به نقطه حذف بهینه نیترات، بایستی pH را از طریق افزودن مواد شیمیایی (باز یا اسید) کنترل و ترجیحاً به شرایط اسیدی نزدیک نمود.

نتایج بررسی حذف نیترات با استفاده از پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم نشان داد که این جاذب به دلیل عملکرد کاتالیستی یون منیزیم می تواند در حذف نیترات عملکرد نسبتاً مطلوبی داشته باشد به طوری که مقدار راندمان حذف نیترات در pH های اولیه ۳، ۶/۵ و ۱۰ با کنترل pH به ترتیب برابر با ۴۹٪، ۲۹٪ و ۱۶٪ تعیین شده است. با مقایسه این مقادیر با شرایط بدون کنترل pH مشاهده می شود که در شرایط خنثی و قلیایی تفاوت محسوسی بین راندمان حذف وجود ندارد، اما در شرایط اسیدی مقدار راندمان حذف نیترات برای حالتی که pH کنترل شده است از حالت عدم کنترل pH بیش تر است. این مساله با تشکیل شدن هیدروکسید منیزیم در محلول که باعث قلیایی شدن محلول شده و به دنبال آن منجر به غیر فعال شدن سطح پامیس می شود، می تواند در ارتباط باشد. از طرفی پامیس اصلاح شده با کلرید منیزیم راندمان کم تری نسبت به منیزیم صفر ظرفیتی در حذف نیترات دارد اما استفاده از آن نسبت به منیزیم صفر ظرفیتی کم تر تحت تاثیر pH دارد.

منابع

1. World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva: WHO; 2004.
2. www.ec.gc.ca [homepage on the internet], Canadian council of ministers of the environment, Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life : nitrate ion, Report No. 1-6(2003). Available from: <http://ceqg-rcqe.ccmec.ca/download/en/197/>.
3. Weyer PJ, Cerhan JR, Kross BC. Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: the Iowa women's health study. *Epidemiol.* 2001;11:327-38.
4. Foglar L, Vukovie M. High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture. *Bioresour Technol.* 2005;96:879-88.
5. Ahn SC, Oh SY, Cha DK. Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures. *J Hazard Mater.* 2008;156:17-22.
6. Fanning JC. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution, *Coord Chem Rev.* 2000;199:159-79.
7. Huang YH, Zhang TC. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and contaminant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe²⁺. *Water Res.* 2005;39:1751-60.
8. Westerhoff P, James J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. *Water Res.* 2003;37:1818-30.
9. Lin CJ, Lo SL, Liou YH. Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron. *J Hazard Mat.* 2004;B116:219-28.
10. Zhang H, Duan L, Zhang Y, Wu F. The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C.I. Acid orange 7 by zero-valent iron. *Dyes Pigments.* 2005;65:39-43.
11. Kumar M, Chakraborty S. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder. *J Hazard Mat.* 2006;135:112-21.
12. Langmuir I, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J Am Chem Soc.* 1918;40:1361-403.
13. Freundlich HZ, Over the adsorption in solution. *J phys chem.* 1906;57A:385-470.
14. Deganello F, Liotta LF, Macaluso A, Venezia AM, Deganello G. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2000;24:265-73.
15. Choe S, Liljestrang HM, Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Appl Geochem.* 2004;19:335-42.
16. Luk GK, Au-Yeung WC. Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater. *Adv Environ Res.* 2002;6:441-53.
17. Gulsin A, Ali T, Mustafa E. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology.* 2006;51:374-78.
18. Ozturk N, Bektas TE. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *J Hazard Mat.* 2004;B112:155-62.
19. Ward MH, Dekok TM, Levallois P. Drinking water Nitrate and health – recent findings and research needs. *Environ Health prespect.* 2005;1607-14.
20. King RB. *Inorganic Chemistry of Main Group Elements.* New York: VCH Publishers; 1998.

Removal of Nitrate by MgCl₂-Modified Pumice and Zero –Valent Magnesium from Aqueous Solutions

Rahmani A.R, *Solaimany Aminabad M., Asgari Gh., Barjasteh Askari F.

Department of Environmental Health Engineering, School of Public and Research center for Health Sciences Health Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Received; 26 September 2010 Accepted; 18 December 2010

ABSTRACT

Backgrounds and Objectives: High level of nitrate ion in the water resources cause some health and environmental problems. The aim of this research is to study nitrate removal by Zero-Valent Magnesium (ZVM) and MgCl₂-modified pumice from aqueous solutions.

Materials and Methods: The pumice granules were modified by MgCl₂. The removal of nitrate was studied in a batch system. The pH, initial nitrate concentration and sorbent mass parameters and the Langmuir and Freundlich models were studied in the sorption of nitrate onto the pumice. The ZVM was also used in a batch system and the previous parameters were studied.

Results: The removal efficiencies of nitrate by ZVM at the the initial pH of 3, 5 and 7 with controlling the pH were 70%, 40% and 30% ,respectively. These values are much higher than the values of the condition during which the pH was not controlled. The nitrate removal efficiency increased by increasing of initial nitrate concentration in a constant molar ratio of Mg⁰/NO₃. The removal efficiencies of nitrate by the modified pumice at the the initial pH of 3, 6.5 and 10 (when pH kept under control) were 49%, 29% and 16%, respectively. By increasing of the initial nitrate concentration the removal efficiency increased. The values of R² for the Langmuir and Freundlich models were 0.944 and 0.810, respectively. The sorption process Fitted well the Langmuir model with a monolayer sorption capacity of 0.68 mg/g.

Conclusion: The modified pumice had lower efficiency than ZVM in the removal of nitrate ion and its usage is not considerably affected by the pH in comparison with ZVM. The pH of the solution should be considered as a main controlling parameter to get an optimum efficiency in the nitrate-ZVM process.

Key words: Modified Pumice, Zero-Valent Magnesium, Nitrate, Adsorption

*Corresponding Author : mehri.solaimany@yahoo.com

Tel: +98 918 9805443 Fax: