

کاربرد فناوری نانوزئولیت در حذف سولفات رودخانه گاماسیاب

امین رضائی^۱، حسین بابازاده^{۲*}، امیر خسرو جردی^۳ و مهدی سرائی تبریزی^۳

۱) دانشجوی دکتری رشته مهندسی منابع آب، گروه علوم و مهندسی آب، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲) استاد گروه علوم و مهندسی آب، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

*رایانامه نویسنده مسئول مکاتبات: h_babazadeh@srbiau.ac.ir

۳) استادیار گروه علوم و مهندسی آب، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۰۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۰۸

چکیده

فعالیت‌های انسانی، وجود املاح در بستر رودخانه و رواناب‌ها و همچنین آلودگی‌های حمل شده توسط هوا منجر به آلوده شدن رودخانه‌ها به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین منابع تامین آب می‌شود. در این پژوهش با انتخاب رودخانه گاماسیاب، نمونه‌گیری از ۱۶ نقطه مورد نظر برای سه بازه زمانی در آلوده‌ترین محل که دارای بیشترین میزان آلاینده نسبت به سایر ایستگاه‌ها را پس از آزمایش اسپکتوفتومتری از نمونه‌ها داشت، انجام شد. نمونه‌های جمع‌آوری شده پس از انتقال به آزمایشگاه مورد سنجش و تعیین میزان آلاینده هدف قرار گرفتند. سپس به‌منظور تصفیه با استفاده از نانوذره زئولیت طبیعی و اصلاح شده شبیه‌سازی شدند. در ادامه با استفاده از مدل Design Expert و فرض دو عامل pH و نسبت جاذب به آلاینده، ضمن یافتن نقاط بهینه جذب، مقادیر جذب تئوری نیز یافت شدند. نتایج تحقیق نشان داد راندمان جذب برای نمونه اصلاح شده با ۰/۲ مولار نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید برابر با ۷۷ درصد برآورد شد. از بررسی اندرکنش سولفات با سه آلاینده شاخص دیگر شامل فسفات، نترات و آهن که به وسیله شبیه‌سازی محلول و به‌منظور خنثی کردن اثر سایر مواد محلول صورت گرفت، مشخص گردید یون‌های فسفات و نترات منجر به کاهش جذب یون سولفات توسط جاذب شده و یون آهن منجر به افزایش جذب سولفات توسط جاذب می‌شود. همچنین نتایج شبیه‌سازی مدل مورد نظر نشان داد نقطه بهینه جذب برای جاذب برابر با $pH=9/6$ و $D/C=17/01$ بوده و مقادیر مورد نظر منجر به جذب آلاینده به میزان ۸۶/۵ درصد می‌شود. در نهایت ایزوترم فروندلیچ برای این جاذب با ضریب تعیین ۰/۹۲ به‌عنوان ایزوترم برتر نسبت به ایزوترم لانگمویر با ضریب تعیین ۰/۷۹ انتخاب شد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم لانگمویر، ایزوترم فروندلیچ، رودخانه گاماسیاب، نانوذره زئولیت، نقاط بهینه جذب.

مقدمه

منابع آلاینده شناخته‌شده رودخانه‌ها، سولفات‌ها می‌باشند. این آلاینده‌ها در طبیعت معمولاً در محل‌هایی که دارای سنگ رسوبی و یا در نزدیکی چاه‌های نفت‌دار می‌باشند بیشتر یافت می‌شوند. همچنین در کشت‌های مرکبات و مزارع به‌واسطه استفاده از کودهای حاوی سولفات و یا پساب برخی کارخانه‌ها نیز می‌توان این آلاینده‌ها را یافت. سولفات همانند سایر مواد معدنی دیگر می‌تواند باعث بروز لایه‌های فلس مانند در لوله‌های آب شده و ممکن است موجب طعم نامطلوب در آب و در

تامین آب شرب همواره به‌عنوان یکی از مشکلات عمده بشر بوده و دسترسی به آن یکی از مشکلات اصلی در جوامع مختلف می‌باشد (Noori et al., 2021). همواره رودخانه‌ها به‌عنوان یکی از مهمترین منابع تامین آب در نظر گرفته می‌شدند که دلیل اصلی این امر سهولت برداشت از این منابع آبی می‌باشد. اما این منابع آبی ممکن است به واسطه فعالیت‌های انسانی، جوی و ویژگی‌های زمین‌شناسی آلوده شوند. یکی از

نهایت بروز اسهال در انسان و چارپایان اهلی کم سن شود. همچنین می‌تواند مشکلاتی را در شستشوی لباس‌ها پدید آوردند (Salami et al., 2020; Salimi et al., 2022).

در قرن حاضر نیاز به نوآوری فناورانه جهت مدیریت یکپارچه به‌منظور تامین آب غیرقابل چشم‌پوشی است. اما در بین فناوری‌های موجود، نانوفناوری دارای پتانسیل بالایی در پیشرفت این هدف می‌باشد. این فناوری با کمک بهبود کارایی در تصفیه آب و فاضلاب منجر به تامین آب پاک و ایمن از طریق استفاده از منابع غیرمتعارف آب می‌گردد (Qu et al., 2013). با بررسی پژوهش‌های صورت گرفته توسط سایر پژوهشگران دیده شد از نانوذره‌ها و نانولوله‌های فراوانی جهت تصفیه آلاینده‌های خاص در محیط‌های آبی و یا نمونه‌های آب رودخانه‌ای در آزمایشگاه بهره برده شده است. به‌طور مثال می‌توان یون‌های خطرناک مس، سرب، نیکل و کادمیم را با استفاده از نانوذرات متخلخل سیلیکا از محلول‌های آبی جدا نمود (Ezzeddine et al., 2015) و یا با استفاده از نانوفیبرهای سفیدی یون‌های سرب، مس و نقره را از آب جدا کرد (Zhao et al., 2015).

همگی این موارد نمونه‌هایی از استفاده از نانوذرات طبیعی در تصفیه یون‌های هدف از محلول‌های آب می‌باشند. اما نکته جذاب‌تر در دنیای این فناوری، استفاده از ساختارهای پیچیده‌تر جهت بالابردن توان تصفیه نانوذرات و همچنین افزایش کارایی آنها در تصفیه محدوده بیشتری از آلاینده‌ها می‌باشد. به‌طور نمونه می‌توان با استفاده از نانوذرات آهنی که با استفاده از عصاره‌های برگ‌های مختلف گیاهان سنتز شده است، فاضلاب خانگی را تصفیه نمود که منجر به رایج راهکاری سازگار با محیط زیست می‌گردد (Devatha et al., 2016) و یا با استفاده از زئولیت طبیعی و نانولوله‌های کربنی مغناطیسی، آلاینده سولفات را که به‌عنوان یکی از معضلات در رودخانه‌های نزدیک مزارع کشاورزی می‌باشد از محلول‌های آبی به‌طور موثر حذف نمود (Salami et al., 2020). همچنین می‌توان با از میکروپلیمرهای آلی، افق جدیدی در علوم تصفیه آب گشود (Li et al., 2017). تحقیقات جدید نشان می‌دهد می‌توان سلنیوم را با استفاده از نانوذرات مغناطیسی کوت شده با استفاده از هماتیت به‌طور موثری از محلول‌های آبی حذف نمود (Ma et al., 2018).

در تحقیق حاضر هدف ارزیابی و امکان‌سنجی تصفیه آب و پساب در کنار بررسی شرایط بهینه آن جهت حرکت به سمت یک راهکار مناسب به‌منظور تامین منابع آبی جدید می‌باشد. در تحقیقات گذشته بیشتر سعی بر حذف مواد رنگ زاه و فلزات سنگین شده است، ولی در این تحقیق، آلاینده‌های آنیونی و کاتیونی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین سعی شده است تا با کمک مدل Design Expert شرایط عملکرد بهینه جاذب‌ها مدل شده و pH و نسبت جاذب به آلاینده بهینه محاسبه گردد. بنابراین نوآوری در تحقیق مورد نظر، استفاده از نانوذرات زئولیت به‌منظور تصفیه نمونه‌های آب رودخانه و استفاده از روش‌های متفاوت اصلاحی بر جاذب و بررسی تاثیر این موضوع بر آلاینده‌های متفاوت می‌باشد. با توجه به اثرات مختلف آلودگی آب بر وضعیت منابع و مصارف آب در حوضه، تحقیق حاضر می‌تواند راهکاری عملی و موثر در راستای جلوگیری از حذف محیط‌زیست و همچنین توسعه بخش کشاورزی ارائه دهد.

مواد و روش‌ها

ویژگی‌های منطقه مورد مطالعه

رودخانه گاماسیاب در منطقه شرقی استان کرمانشاه واقع شده است. موقعیت جغرافیایی آن بین ۴۷ درجه و ۲۱ دقیقه تا ۴۷ درجه و ۵۴ دقیقه شرقی و ۳۴ درجه و ۱۶ دقیقه تا ۳۴ درجه و ۵۳ دقیقه شمالی است. در شکل ۱، محدوده مطالعه این رودخانه نشان داده شده است. طول کل رودخانه گاماسیاب حدوداً ۷/۷۴ کیلومتر است. این رودخانه جریان خود را از سراب سنگ سوراخ و چشمه‌های آهکی را در دهستان گاماسیاب واقع در غرب استان همدان (دامنه‌های شمالی ارتفاعات گرین به نام سراب گاماسیاب) آغاز می‌کند. جریان آب در رودخانه در جهت شرق به غرب و سپس شمال‌غرب به جنوب‌غرب است و در طول مسیر خود، آب رودخانه دینور نیز به آن ملحق می‌شود. در این پژوهش، به‌منظور مطالعه رودخانه گاماسیاب، دو فاز در نظر گرفته شد. فاز اول شامل محدوده از محل ورود رودخانه به استان کرمانشاه تا محل تلاقی با رودخانه دینور با طول ۴/۳۴ کیلومتر و فاز دوم شامل محدوده از آن نقطه تا محل تلاقی با رودخانه قره‌سو و تشکیل رودخانه سیمره با طول ۳/۴۰ کیلومتر است. جهت اندازه‌گیری و نمونه‌برداری از آب رودخانه در محدوده مطالعاتی ۱۶ ایستگاه مورد استفاده قرار گرفت.



وضعیت رودخانه و زیرشاخه‌های آن انتخاب شده و به ازای هر زیرشاخه یا کانال آبرسانی دو ایستگاه (شامل یک ایستگاه پیش از محل سرشاخه و یکی بعد از آن) تعیین شد و نمونه‌های اندازه‌گیری شده شامل pH، سولفات، نیترات، فسفات و آهن مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه مختصات و علت انتخاب هر یک از ایستگاه‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

روش انجام پژوهش

موقعیت و ابزارهای نمونه برداری و انجام آزمایش

رودخانه گاماسیاب به‌عنوان بالادست رودخانه مهم کرخه در ایران نقش به‌سزایی در کیفیت آب آن دارد. با توجه به شرایط و مشخصات رودخانه مورد نظر، پس از ارزیابی و مشورت با کارشناسان آب منطقه‌ای، از ۱۶ ایستگاه جهت بررسی و نمونه‌گیری کیفیت آب استفاده شد. این محل‌ها بر اساس

جدول ۱. اطلاعات موقعیت و مشخصات ایستگاه‌های آب‌سنجی انتخابی بر روی گاماسیاب

نام ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	علت انتخاب
۱	۱۹-۳۹-۴۷	۴۳-۲۱-۳۴	ایستگاه سنجش کیفیت آب
۲	۰۸-۳۹-۴۷	۳۵-۲۵-۳۴	بعد از زهکش مزارع
۳	۴۰-۳۹-۴۷	۵۵-۲۶-۳۴	محل مخزن بند انحرافی درکه
۴	۰۳-۳۹-۴۷	۴۰-۲۷-۳۴	سراب صحنه
۵	۱۸-۳۵-۴۷	۰۸-۲۷-۳۴	در محل مخزن بند انحرافی
۶	۰۴-۳۵-۴۷	۰۹-۲۷-۳۴	پایین‌دست مخزن بند انحرافی روستا آهنگران
۷	۰۲-۳۴-۴۷	۴۵-۲۶-۳۴	محل پل واصل جاده
۸	۰۹-۳۳-۴۷	۱۵-۲۶-۳۴	محل خروجی زهکش روستا آهنگران
۹	۵۵-۲۷-۴۷	۱۳-۲۴-۳۴	سنجش تغییرات کیفیت آب گاماسیاب در طول مسیر
۱۰	۲۰-۲۷-۴۷	۴۷-۲۳-۳۴	نزدیکی محل ریختن دینورآب به گاماسیاب جهت تعیین کیفیت آب گاماسیاب پیش از پیوستن به دینور آب
۱۱	۱۸-۲۷-۴۷	۴۷-۲۳-۳۴	تعیین کیفیت آب دینورآب پیش از پیوستن به گاماسیاب و پس از گذشتن از شهر بیستون
۱۲	۴۰-۲۶-۴۷	۲۰-۲۳-۳۴	پس از محل تلاقی گاماسیاب و دینور آب
۱۳	۲۶-۲۶-۴۷	۳۳-۲۲-۳۴	تعیین تاثیر کیفی آب ورودی سراب بیستون به گاماسیاب
۱۴	۰۶-۲۵-۴۷	۴۳-۲۱-۳۴	سنجش شهرک صنعتی بیستون، پالایشگاه و نیروگاه آن بر کیفیت آب گاماسیاب
۱۵	۰۳-۲۲-۴۷	۲۸-۱۳-۳۴	سنجش اثر مجتمع کشاورزی عظیم موجود در طول رودخانه در این بخش بر کیفیت آب
۱۶	۴۷-۲۰-۴۷	۳۹-۱۰-۳۴	سنجش کیفیت آب عبوری گاماسیاب از کرمانشاه در انتهای مسیر آن

استفاده شد. ابتدا از دستگاه اسپکتروفتومتری مدل DR5000 شرکت هک جهت تعیین غلظت‌های موجود آلاینده استفاده شد. سپس با استفاده از دستگاه pH متر مدل ۷۱۳ شرکت متروم، pH نمونه‌ها مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. همچنین، برای توزین نمونه‌ها از ترازو مدل Electronic balance

پس از نمونه‌گیری، نمونه‌ها در ظرف‌های پلاستیکی عاری از هرگونه آلودگی با حجم ۹۰ میلی‌لیتر ریخته شد و در محفظه‌ای عایق‌بندی شده جهت جلوگیری از تبادل دمایی به آزمایشگاه انتقال داده شد.

در تحقیق حاضر از تجهیزات زیر برای انجام آزمایش‌ها

KEB5003 با دقت ± 0.001 ساخت سوئیس استفاده شد. برای ایجاد جوی نیتروژن برای کوت نمودن ترکیبات آهن دار با نانولوله‌ها، از کپسول نیتروژن ساخت کشور ایران به نام BM55E استفاده شد. همچنین دستگاه‌های FT-IR مدل Cary604 ساخت شرکت اجیلنت آمریکا، پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Xpertpro ساخت شرکت Panalytical و هلند و TEM برای تعیین شکل و اندازه نانوذره‌های زئولیت استفاده شدند. با استفاده از این تجهیزات، تحقیقات مربوط به ترکیبات آلی حاوی نانوذره‌های زئولیت و کیفیت آنها انجام گرفت.

روش انجام آزمایش

در این پژوهش، زئولیت طبیعی از معدن اصفهان تهیه و توسط دستگاه جک هیدرولیکی خرد و از الک با مش ۴۰۰ گذرانده شد. سپس نانو ذره زئولیت با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه بال میل تولید شد. مقدار مشخصی از نمونه زئولیت در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ریخته شد و به مدت دو ساعت با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) هم زده شد. درب ظرف نمونه‌ها بسته و به مدت ۲۴ ساعت به‌طور ساکن در محیط نگه‌داری شدند. سپس محلول را از کاغذ صافی عبور داده و به مدت ۲۴ ساعت در کوره الکتریکی با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد (Salimi *et al.*, 2019). به‌منظور تعیین مشخصات کمی و کیفی نانوذره زئولیت از نتایج دستگاه‌های XRD، FT-IR و TEM استفاده شد.

نمونه‌های برداشت شده از رودخانه، پس از انتقال به آزمایشگاه بر اساس روش استاندارد (John *et al.*, 2018) و به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری و کیت شناساگر سولفات مورد سنجش سولفات قرار گرفتند. کیت مورد استفاده شامل کلریدباریم و سیتریک‌اسید به‌عنوان پایدارکننده بود و پس از انتقال نمونه به سل ۱۰ میلی‌لیتری دستگاه، شناساگر را به نمونه افزود و تا حل شدن کامل در نمونه هم زده شدند. سپس ۵ دقیقه نمونه استراحت داده شد و پس از آن دستگاه تمیز شد. در مرحله آخر جهت تعیین غلظت سولفات، سل تمیز شده و در محفظه دستگاه قرار گرفت و دستگاه روی طول موج ۴۵۰ نانومتر تنظیم شد.

پس از محاسبه میزان سولفات، نمونه‌های حاصل از

اندازه‌گیری در مرداد ماه، به دلیل کاهش دبی رودخانه و استفاده از کودهای حاوی سولفات در این مقطع زمانی توسط کشاورزان، به‌عنوان آلوده‌ترین نمونه‌ها انتخاب شدند. در ادامه به نمونه‌های مورد نظر جهت تصفیه سولفات با مکانیزم جذب سطحی، نانوذرات زئولیت اضافه شد. لازم به ذکر است در این مرحله، pH نمونه‌ها همان pH نمونه گرفته شده از رودخانه در نظر گرفته شد و میزان جاذب به آلاینده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای هر جاذب برابر با ۱۰ گرم جاذب به ۹۰ سی‌سی محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود (Salami *et al.*, 2020). پس از واجذب نانوساختارها، نتایج تصفیه توسط دستگاه اسپکتروفتومتری سنجیده شد. در مرحله بعد به‌منظور یافتن زمان تعادل جذب پس از اعمال جاذب، نمونه‌ها در گام‌های زمانی مشخص مورد سنجش سولفات قرار گرفتند. گام‌های زمانی شامل ۳۰ دقیقه، ۱، ۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت پس از اعمال جاذب‌ها بودند. در بازه‌های زمانی مذکور هر بار پس از واجذب نانوساختار و سنجش سولفات باقی‌مانده در نمونه، راندمان براساس رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\text{Removal} = \frac{q_i - q_t}{q_i} \quad (1) \text{ رابطه}$$

در رابطه فوق q ، غلظت؛ q_i غلظت آلاینده اولیه، q_t غلظت

آلاینده پس از تصفیه و Removal درصد جذب می‌باشد.

اصلاح جاذب زئولیت و حذف اندرکنش آلاینده‌ها

برای اصلاح نمونه زئولیت از نوع کلینوپتیلولیت، مقدار مشخصی از آن را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ریخته و به مدت ۲ ساعت با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم زده شد و سپس درب ظروف بسته و ۲۴ ساعت به‌طور ساکن در محیط نگه‌داری شد. نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در کوره الکتریکی با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و بلافاصله پس از خروج از محیط کوره ماده خشک شده به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه گشت. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از یک محلول اصلاحی یا ترکیبی به آنها اضافه شد (Salami *et al.*, 2022). برای جلوگیری از تغییر pH محلول‌های موجود توسط نمونه‌های اصلاح شده مجدداً توسط آب مقطر شست‌وشو داده و خشک شد (Kazmi & Hansen, 1997). مساله قابل توجه در روش‌های اصلاحی این است که نمونه‌هایی که در هوای اتاق خشک شدند به علت اکسید شدن زئولیت توسط اکسیژن و رطوبت موجود، خاصیت

کاربرد فناوری نانوژئولیت در حذف سولفات رودخانه گاماسیاب/۹۵

بهتری نسبت به بقیه اصلاح‌کننده‌ها دارند (Jin, 2020). همچنین اصلاح با محلول‌های بازی و قلیایی به دلیل اینکه ژئولیت در هنگام خشک شدن در هوای آزاد اکسید می‌شود، برخی خواص خود را از دست می‌دهد (Carlos *et al.*, 2013). به‌منظور کاهش تکرار نام نمونه‌های اصلاح شده به روش‌های مختلف در تحقیق مورد نظر، یک نام برای هر روش اصلاحی ژئولیت برگزیده شده است که در جدول ۲ آورده شده‌اند.

جدول ۲. جاذب‌های اصلاح شده با استفاده از محلول‌های مختلف

جاذب	نوع اصلاح	روش خشک کردن
Z1	ژئولیت طبیعی	مجاورت هوا
Z2	۰/۱ مولار نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید	مجاورت هوا
Z3	۰/۲ مولار نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید	مجاورت هوا
Z4	۰/۱ مولار نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید	دمیدن گاز نیتروژن
Z5	۰/۲ مولار نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید	دمیدن گاز نیتروژن

شیمیایی، پتروشیمی، شبالات و میکروبیولوژی در این خصوص اشاره کرد (Box & Draper, 2007).

بر اساس نتایج حذف نمونه، مشخص است که نانو ساختار مورد استفاده به حداکثر ظرفیت خود نرسیده‌اند. جهت دستیابی به حداکثر عملکرد آنها، بایستی از روشی مقرون به صرفه استفاده شود. در بین روش‌های پاسخ سطح، روش ترکیب مرکزی یا CCD از همه مهم‌تر و جامع‌تر بودند. بنابراین در این پژوهش روش ترکیب مرکزی جهت ارزیابی دقیق دو متغیر مستقل در نظر گرفته شد. نسبت مقدار جاذب (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) بر غلظت اولیه آلاینده (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) و pH به‌عنوان متغیرهای کنترل انتخاب شدند. دلیل انتخاب این دو متغیر در اختیار بودن اطلاعات مورد نیاز آنها بود. طراحی آزمایش شامل فاکتوریل کامل در دو سطح (۸=۲^۳)، چهار نقطه ستاره و یک نقطه مرکزی بود. به علاوه، سه آزمایش تکرار در نقطه مرکزی برای ارزیابی خطای خالص بین هر آزمایش انجام شد. در طراحی آزمایش اگر برای هر پارامتر دو سطح در نظر گرفته شود، هیچ‌گونه رابطه غیرخطی بین متغیرها مشاهده نخواهد شد، بنابراین حداقل سه سطح مورد نیاز است تا بتوان رفتار غیرخطی متغیرهای غیروابسته را نشان داد (Box & Draper, 2007).

مدل Design Expert یک مدل آماری است که مشخصاً به‌منظور انجام طراحی آزمایش توسط Stat-Ease در سال ۱۹۸۸

خود را از دست داده و عملکرد مناسبی نخواهند داشت. برای رفع این مشکل در هنگام عمل‌آوری ژئولیت با مواد اصلاحی در کوره به‌طور دایم با دبی معین گاز نیتروژن دمیده شد (John *et al.*, 2018).

اصلاح اسیدی، حفرات ژئولیت را باز کرده و عمل جذب بهتر صورت می‌گیرد که معمولاً اسیدهای قوی همچون هیدروکلریک‌اسید و سولفوریک‌اسید و نیتریک‌اسید نتیجه

به‌منظور بررسی اثر یون‌های مزاحم بر حذف سولفات، آزمایش‌ها در حضور ۵ میلی‌گرم در لیتر یون سولفات و غلظت‌های مختلف یون همزیست فسفات انجام شد (Sun *et al.*, 2011). غلظت‌های یون فسفات از ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به محلول اضافه و فرآیند جذب تکرار شد. pH محلول برابر با نمونه آب رودخانه در نظر گرفته شد. همچنین این آزمایش با مقادیر و شرایط مورد نظر برای یون سولفات و غلظت‌های مختلف یون همزیست نترات و آهن نیز تکرار شد. با استفاده از این روش، اثر سایر یون‌ها و سایر مواد محلول در آب صرف‌نظر شد.

طراحی آزمایش و مدل Design Expert

در این پژوهش به‌منظور طراحی آزمایش‌ها از روش سطح پاسخ استفاده شد. روش سطح پاسخ، از جمله روش‌های بهینه‌سازی می‌باشد که با استفاده از مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری مسایل را مدل می‌کند و نه تنها باعث کاهش اجزای پرهزینه شبیه‌سازی می‌شود، بلکه روند طبیعی بهینه‌شدن فرآیند را که غالباً غیرخطی است، پیش‌بینی می‌کند. روش‌های سطح پاسخ می‌توانند بسته به کاربردشان در طرح آزمایش به روش‌های متفاوتی از جمله روش‌های CCD، D-Optimal و Box-Behnken طرح شوند. کاربرد روش سطح پاسخ در صنایع بسیار وسیع است که از جمله می‌توان به صنایع

لانگمویر و q_m ، حداکثر میزان جذب تئوری مدل لانگمویر است. شاخص مدل جذب لانگمویر از رابطه ۳ محاسبه می شود که در آن C_e ، حداکثر غلظت اولیه بر حسب میلی گرم بر لیتر؛ K_1 ، عدد ثابت لانگمویر و R_1 ، شاخص لانگمویر می باشد. در رابطه (۳) در صورتی که $R_1 > 1$ مدل نامطلوب، $R_1 = 0$ مدل برگشت ناپذیر، $R_1 = 1$ مدل خطی و $0 < R_1 < 1$ باشد، مدل مطلوب است.

$$R_1 = \frac{1}{1 + K_1 * C_0} \quad (3)$$

ایزوترم جذب چند لایه ای توسط مدل فروندلیچ بیان می گردد که مناطق جذب موجود در سطح یکسان نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند. معادله خطی فروندلیچ معمولاً به صورت رابطه (۴) تعریف می شود که در آن q_e ، مقدار غلظت تعادلی یون جذب شده بر حسب mg/g ؛ C_e ، غلظت تعادلی آلاینده بر حسب mg/L ؛ K_f و n ضریب جذب فروندلیچ بر حسب L/mg می باشند. بنابراین هر چقدر مقدار ضریب تعیین R^2 ، نزدیک به یک باشد، ایزوترم مد نظر به نتایج به دست آمده از آزمایشگاه نزدیک تر است. جهت یافتن بهترین سینتیک و ایزوترم جذب، داده های آزمایش را با استفاده از روش های آماری $RMSE$ و R^2 بررسی نموده و پس از برازش بر مدل های سینتیک و ایزوترم جذب شناخته شده، سینتیک و ایزوترم جذب انتخاب می گردد (Ho, 2004). شکل ۲ فرآیند آزمایش تصفیه نانو زئولیت و مدل Design Expert را نمایش می دهد.

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log c_e \quad (4)$$

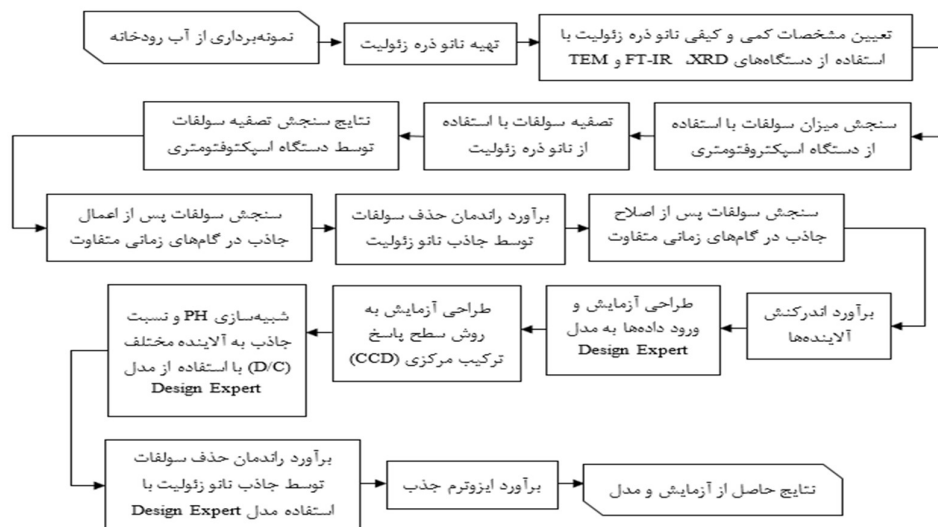
ارایه شد. به وسیله این مدل می توان تست های تطبیقی، غربالگری و طرح اختلاط را انجام داد. این مدل ماتریس آزمون را برای غربالگری تا ۵۰ عامل فراهم می کند. اهمیت آماری این عوامل با تجزیه و تحلیل واریانس ایجاد شده است (Montgomery, 2004). با توجه به محدودیت های موجود در شرایط آزمایشگاهی، نمونه ها برای pH و نسبت جاذب به آلاینده مختلف با استفاده از مدل Design Expert شبیه سازی شدند. همچنین پس از بررسی های صورت پذیرفته، دو عامل pH و D/C جهت بررسی تاثیر راندمان حذف سولفات توسط جاذب نانو زئولیت انتخاب و به ترتیب در محدوده ۳ تا ۱۴ و ۵ تا ۱۰۰ برای مدل مورد نظر تعریف شدند.

ایزوترم جذب

ایزوترم مهم ترین پارامتر در طراحی سیستم های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب می باشد. با توجه به این موضوع، دو ایزوترم موجود عبارت بودند از: ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ که ایزوترم لانگمویر بر اساس فرض وجود نقاط والانس بر سطح جاذب برآورد می شود. بنابراین لایه جذب شده به ضخامت یک مولکول خواهد بود (Redlich & Peterson, 1959). معادله خطی لانگمویر به صورت رابطه ۲ برآورد می شود:

$$R_1 = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_1 * q_m} - \frac{C_e}{q_e} \quad (2)$$

در این رابطه، C_e ، غلظت تعادلی ماده در محلول mg/L ؛ q_e ، میزان ماده جذب شده به ازای وزن جامد ماده mg/g ؛ K_1 ضریب



شکل ۲. روندنمای فرآیند آزمایش تصفیه نانو زئولیت و مدل Design Expert

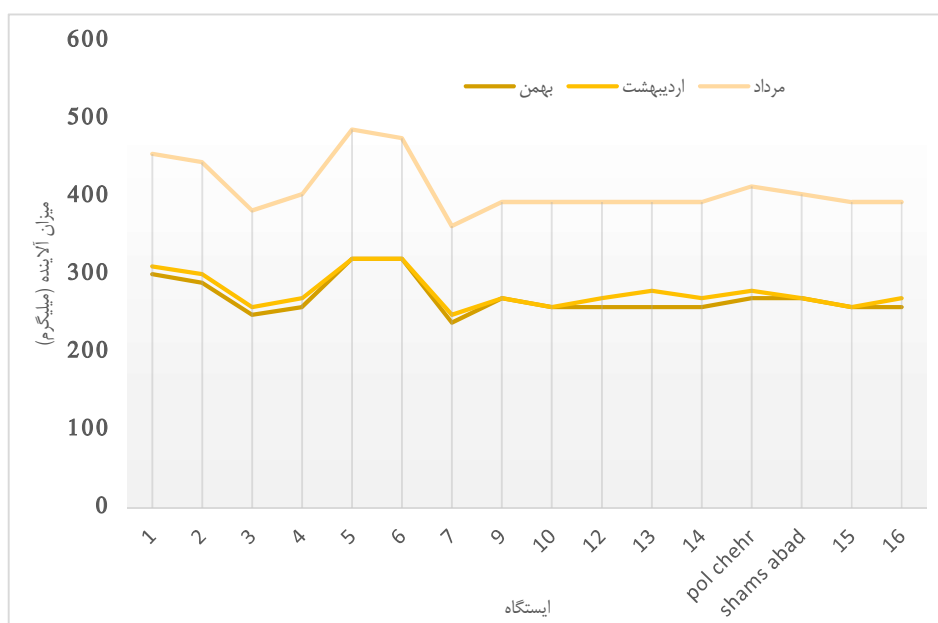
تعیین میزان سولفات موجود

در طول سه بازه زمانی یک ساله و در روز ۰ ام از سه دوره زمانی، به طور خاص در اردیبهشت (میان دوره)، مرداد (دوره خشکسالی) و بهمن ماه (دوره ترسالی)، نمونه برداری از ایستگاه‌های تعریف شده بر روی رود گاماسیاب صورت گرفت. پارامترهای فسفات، نیتрат، آهن و سولفات در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و نتایج اندازه‌گیری‌ها به شکل نمودارهای زیر بیان شد.

نتایج نشان داد میزان پارامترهای فسفات، نیترات، آهن و سولفات در طول سه دوره زمانی متفاوت است. در دوره میان‌دوره (اردیبهشت)، مقادیر فسفات و نیترات به طور معمولی بوده و مقادیر آهن و سولفات نیز در حد مطلوب قرار دارند. در دوره خشکسالی (مرداد)، مقادیر فسفات و نیترات کاهش یافته و مقدار آهن و سولفات نیز افزایش یافته است. در دوره ترسالی (بهمن)، مقادیر فسفات و نیترات بهبود یافته و مقادیر آهن و سولفات نیز به حد مطلوب برگشته است. با توجه به نتایج به دست آمده از برداشت میدانی و آزمایشگاهی، می‌توان نتیجه گرفت میزان آلودگی رودخانه گاماسیاب در طول سه بازه زمانی متفاوت و تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند فصل،

خشکسالی و ترسالی قرار می‌گیرد. در دوره میان‌دوره (اردیبهشت)، میزان فسفات و نیترات به طور معمولی و میزان آهن و سولفات نیز در حد مطلوب قرار دارند. اما در دوره خشکسالی (مرداد)، میزان فسفات و نیترات کاهش یافته و میزان آهن و سولفات افزایش یافته است که ممکن است ناشی از کمبود آب و کاهش جریان رودخانه باشد. در دوره ترسالی (بهمن)، میزان فسفات و نیترات بهبود یافته و میزان آهن و سولفات نیز به حد مطلوب برگشته است.

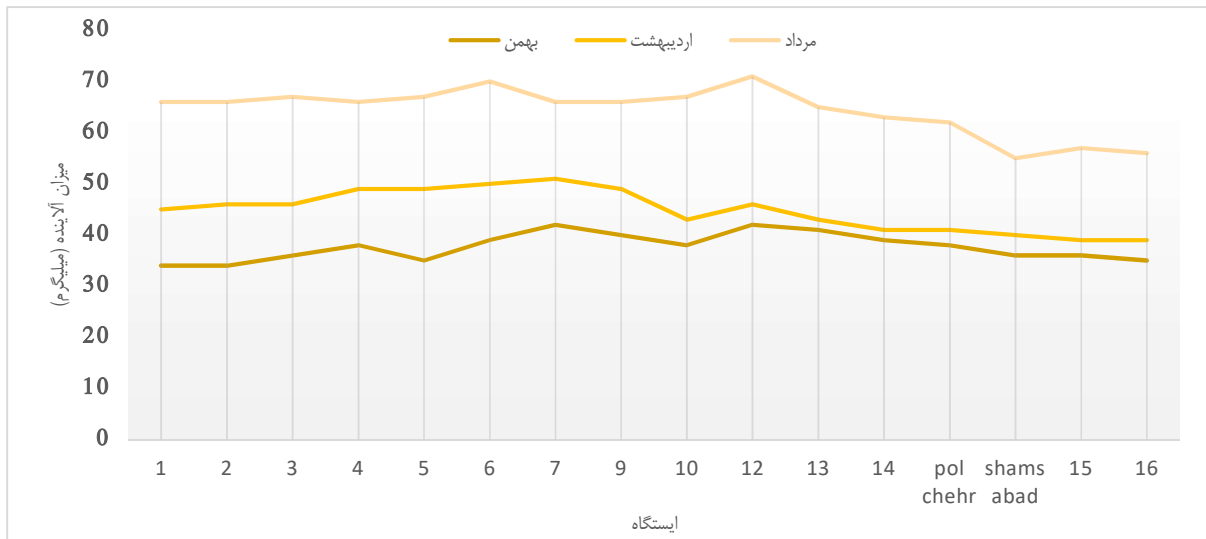
با توجه به شکل ۳ که تنش ناشی از تغییرات سولفات را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود این تنش به علت فعالیت عمرانی در ایستگاه‌های ۵ و ۶ رخ داده است. در این محل، به منظور ساخت پل، کارگاه عمرانی تشکیل شده است. در فصل تابستان، به دلیل کاهش جریان آب رودخانه و قطع بارش‌ها، شدت فعالیت عمرانی افزایش یافته که باعث رشد تنش سولفات می‌شود. همچنین، استفاده از کودهای حاوی سولفات در مزارع و باغات نزدیک به رودخانه در فصل گرما نیز باعث افزایش آلودگی سولفات در آب رودخانه شده است. با توجه به این اطلاعات، می‌توان نتیجه گرفت تغییرات سولفات در رودخانه به عوامل متعددی از جمله فعالیت‌های عمرانی، کاهش جریان آب رودخانه، قطع بارش‌ها و استفاده از کودهای سولفات‌دار بستگی دارد.



شکل ۳. تغییرات سولفات در طول رود

است، در فصل تابستان و به دنبال کاهش جریان آب رودخانه و قطع بارش‌ها، مقادیر این پارامتر به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. با توجه به این اطلاعات، می‌توان نتیجه گرفت تغییرات پارامتر نیترات در رودخانه به عوامل متعددی از جمله فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از کودهای حاوی نیتروژن بستگی دارد.

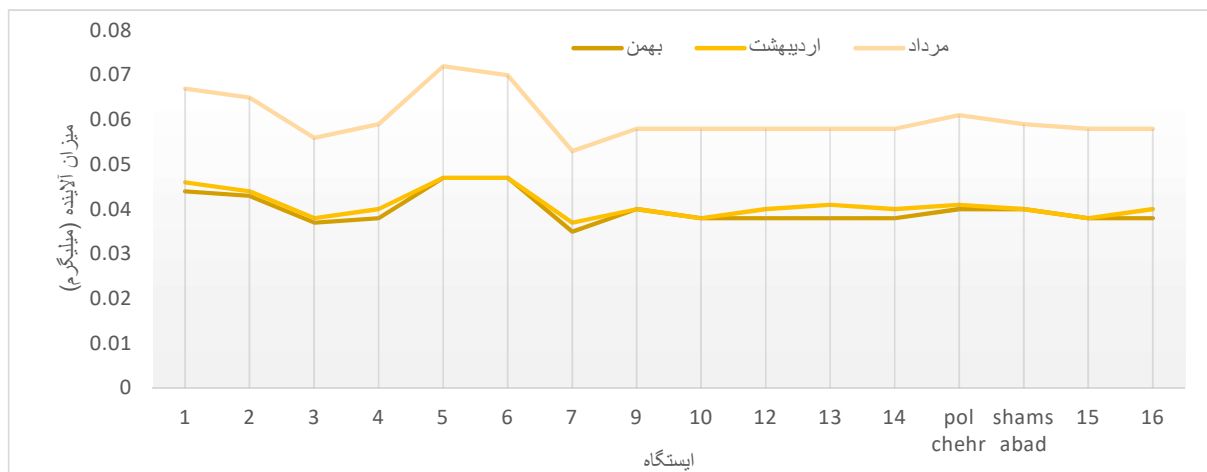
شکل ۴، تغییرات پارامتر نیترات در طول رودخانه و در سه بازه زمانی را نمایش می‌دهد. در این نمودار، مشاهده می‌شود که نقاط بیشینه و شستگی در طول فصول مختلف وجود دارد. علت اصلی این شستگی‌ها، عبور آب رودخانه از مزارع کشاورزی در این منطقه است که به‌طور شدید به کودهای حاوی نیتروژن وابستگی دارد. همان‌طور که مشخص



شکل ۴. تغییرات نیترات در طول رود

باشد. علاوه بر این، فسفات‌های موجود در کودهای استفاده شده در زمین‌های زراعی محلی، بیشترین مقدار خود را هنگام وزش باد شدید و طوفان‌ها (در حدود ایستگاه ۱ تا ۱۰) به سطح آب‌ها آورده و در برخی موارد، با ذوب شدن برف نیز به آب‌ها نفوذ می‌کند. همچنین، از دیگر عوامل موجب مقادیر بالای فسفات، فاضلاب‌های خانگی به خصوص پساب تولیدی از مواد شوینده است.

شکل ۵، درحالی‌که باقی آلاینده‌ها نتایج مشابهی دارند، همچنان ماه مرداد به‌عنوان ماه بحرانی از نظر میزان فسفات در آب رودخانه شناخته می‌شود. مقدار فسفات در رودخانه از منابع مختلفی نشأت می‌گیرد. در فرآیند فرآوری آب و استفاده از دیگ‌های بخار، فسفات‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند و می‌توانند مقادیر بالا در ایستگاه‌های انتهایی مانند ایستگاه ۱۴ و پل چهار، ناشی از فعالیت نیروگاه سیکل ترکیبی بیستون



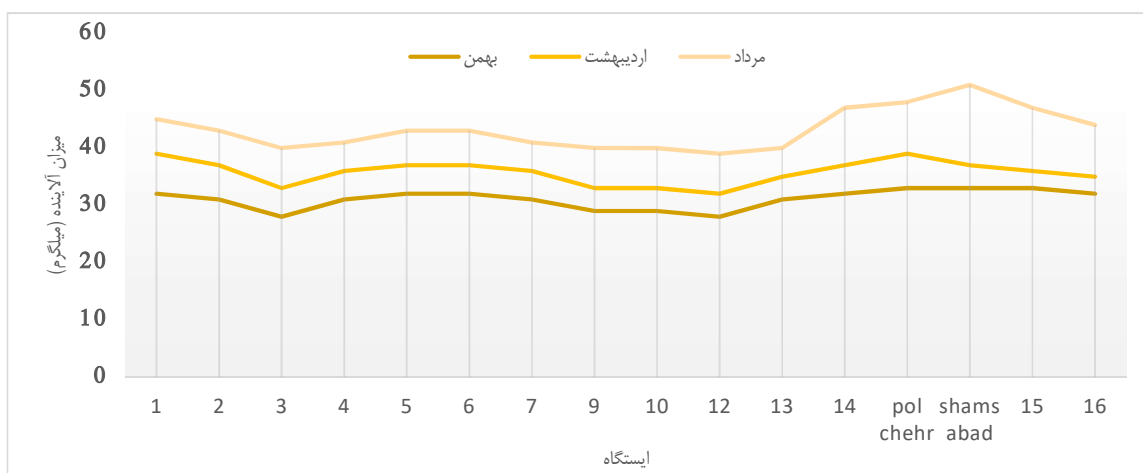
شکل ۵. تغییرات فسفات در طول رود

کاربرد فناوری نانوذولیت در حذف سولفات رودخانه گاماسیاب/۹۹

عوامل دیگر نظیر آلودگی صنعتی، میزان آهن بیشتر از بقیه مناطق باشد.

با دقت در شکل‌های ۳ الی ۶، مشخص است که آلاینده‌های اندازه‌گیری شده در طول رودها، به خصوص در فصل کم‌آبی، اغلب در حد بحرانی قرار دارند. با این حال، میزان آهن استثنا است و در حد معمولی قرار دارد. پس از مشورت با کارشناسان آب منطقه‌ای و جهادکشاورزی و بررسی سری‌زمانی آینده، مشخص شد که آلاینده‌های نیترات، سولفات، فسفات و آهن به ترتیب دارای بالاترین اهمیت از نظر پتانسیل ایجاد آلودگی می‌باشند. این رتبه‌بندی به دلیل گسترش کشاورزی در منطقه و اجرای طرح گرمسیری و رساندن آب به زمین‌های کشاورزی و مصرف بالای کودها جهت افزایش بهره‌وری زمین ارابه شده است.

آب‌های زیرزمینی حاوی املاح مختلفی هستند که یکی از این املاح، آهن است که به صورت وفور در آن یافت می‌شود. آهن در استانداردهای آب آشامیدنی سبب خطر برای سلامت انسان نمی‌شود، اما می‌تواند طعم تلخ و فلزی در آب ایجاد کند و مشکلاتی مانند ایجاد لکه‌ها را به وجود آورد. طبق استانداردهای بین‌المللی، مقدار آهن در آب نباید بیش از ۰/۳ پی‌پی‌ام باشد. میزان آهن در ایستگاه‌ها مطابق شکل ۶ است. با بررسی ساختار منطقه و مقدمه‌ای که ذکر شد، مشاهده می‌شود میزان آهن در طول مسیر تغییرات چندانی را تجربه نکرده و به استثنای محدوده ایستگاه‌های ۱۴ تا ۱۵ که منطقه صنعتی است، تغییرات قابل مشاهده‌ای ندارند. با توجه به این توضیحات، می‌توان ادعا کرد میزان آهن در آب‌های زیرزمینی در طول مسیر تغییرات چندانی نمی‌کند و به‌طور کلی در منطقه استاندارد می‌باشد. اما در محدوده صنعتی ممکن است به دلیل



شکل ۶. تغییرات آهن در طول رود

۱۷/۴°، ۲۳°، ۲۶°، ۲۸/۲°، ۳۰° و ۳۲° شبیه به داده‌های الگوی XRD ژئولیت متناظر با JCPDS 38-0237 هستند (Salami et al., 2020).

در ادامه، طیف FT-IR برای ژئولیت تا عدد ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر که در شکل ۷ ب نشان داده شده است، رسید. اندازه‌گیری با استفاده از روش درجا روی پودر خالص KBr تحت جریان نیتروژن انجام شد. تصویر TEM که در شکل ۷ ج مشخص است، پراکندگی ذرات و اندازه میانگین ذرات در حدود ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

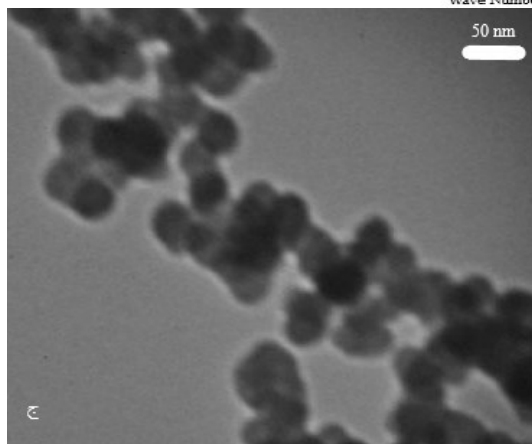
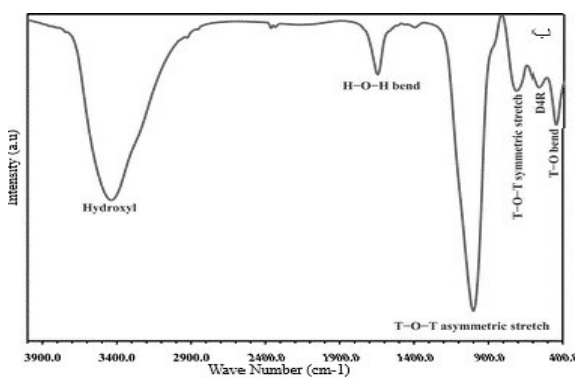
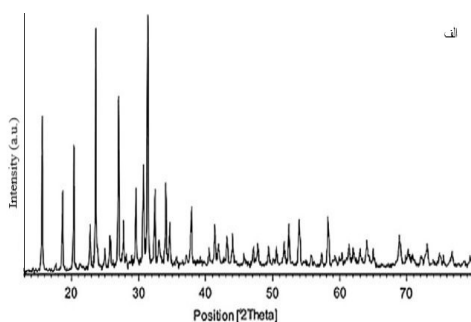
در این توصیف، مشخصات و توضیحات مربوط به نتایج

شناسایی جاذب‌ها

برای شناسایی ویژگی‌های جاذب‌ها، الگوی پراش اشعه ایکس، طیف فوریه تبدیل تکانه و میکروسکوپ الکترونی روبشی از جاذب استفاده شده به دست آمد که به ترتیب در شکل ۷ نمایش داده شده است. در شکل ۷ الف، الگوی XRD برای ژئولیت در بازه زاویه $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$ نشان داده شده است. داده‌های الگوی XRD نشان می‌دهد سنگ استفاده شده شامل ژئولیت به‌عنوان اصلی‌ترین جز و مقدار کمی از فازهای کوارتز (۴/۵ درصد) و کریستوبالیت (۹/۲ درصد) می‌باشد و خطوط مشخصه در درجه 2θ برابر با 10° ، $11/4^\circ$

شامل زئولیت به عنوان جز اصلی است و مقادیر کمی از فازهای کوارتز و کریستوبالیت را نیز در برمی گیرد. طیف FT-IR نشان می دهد جاذب دارای الگوی ارتباطات شیمیایی مشخصی است. علاوه بر این، تصویر TEM توزیع ذرات و اندازه میانگین ذرات جاذب را نمایش می دهد. تمام این روش ها و تجزیه و تحلیل ها کمک می کند تا ویژگی های جاذب درک شود و قابلیت آن برای تصفیه و زدایش آلاینده ها در آب رودخانه ها ارزیابی گردد. این اطلاعات می تواند در توسعه روش های بهینه تصفیه آب و کاهش آلودگی رودخانه ها کمک کننده باشد.

آنالیزهای XRD، FT-IR و TEM ارایه شدند. طیف FT-IR در شکل ۷ ب نشانگر الگوی ارتباطات شیمیایی موجود در جاذب است و با استفاده از روش درجا روی پودر خالص KBr و تحت جریان نیتروژن اندازه گیری شده است. همچنین، تصویر TEM در شکل ۷ ج نشان می دهد ذرات جاذب به طور متوسط دارای اندازه حدود ۵۰ نانومتر هستند. این تصاویر میکروسکوپی نقش مهمی در نمایش و تحلیل ساختار داخلی جاذب دارند و اطلاعات ارزشمندی درباره توزیع و اندازه ذرات فراهم می آورند. به طور خلاصه، تجزیه و تحلیل XRD نشان داد جاذب



شکل ۷. شناسایی ماده جاذب زئولیت الف) الگو XRD، ب) طیف FTIR و ج) تصویر TEM

اندازه گیری در مرداد ماه به عنوان آلوده ترین نمونه ها انتخاب گردید. این مسئله با توجه به کاهش دبی رود و استفاده از کودهای حاوی سولفات دار در این مقطع توسط کشاورزان قابل پیش بینی بود. در ادامه به این نمونه ها جهت تصفیه سولفات، نانوذرات اضافه شد و جهت تصفیه از مکانیزم جذب سطحی

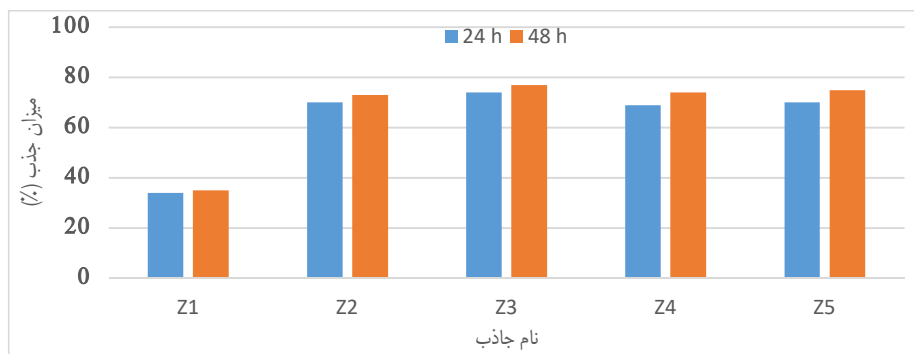
حذف آلاینده سولفات

نمونه ها پس از انتقال به آزمایشگاه بر اساس استاندارد موجود و به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری مدل DR 5000 بر اساس دستورالعمل Hack, 2013ed8 مورد سنجش سولفات قرار گرفتند (Salami et al., 2020). پس از محاسبه میزان سولفات نمونه ها شکل ۹، نمونه های حاصل از

کاربرد فناوری نانوژئولیت در حذف سولفات رودخانه گاماسیاب/۱۰۱

عبارت از ۳۰ دقیقه، ۱، ۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت پس از اعمال جاذب‌ها بودند. در بازه‌های زمانی مذکور هر بار پس از واجذب نانو ساختار و سنجش سولفات باقی‌مانده در نمونه، راندمان بر اساس رابطه ۱ محاسبه گردید.

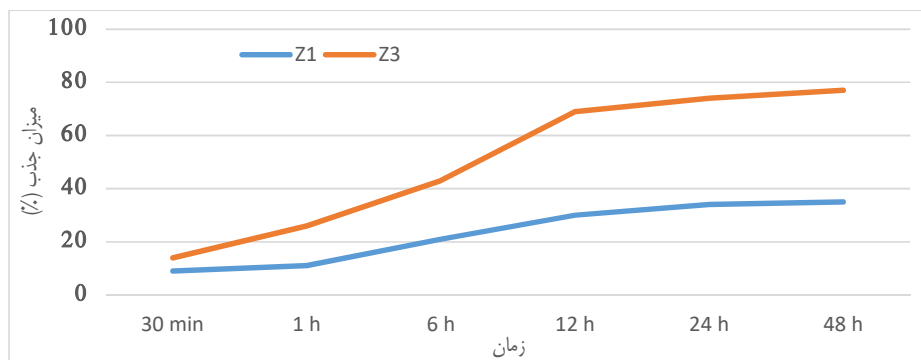
استفاده گردید. شکل ۸ تغییرات سولفات قبل و بعد از استفاده از جاذب‌ها را نمایش می‌دهد. مرحله بعد شامل یافتن زمان تعادل جذب می‌باشد. برای این منظور پس از اعمال جاذب، نمونه‌ها در گام‌های زمانی مشخص مورد سنجش سولفات قرار گرفتند. این گام‌های زمانی



شکل ۸. میزان سولفات قبل و بعد از تصفیه

۲۴ و ۴۸ ساعت انتخاب شدند شکل ۹. نمونه خام در ۳۰ دقیقه اول کمتر از ۳۰ درصد حذف یون سولفات داشت، ولی با اصلاح نمونه، جاذب Z3 تقریباً میزان حذف آن نسبت به نمونه خام تا ۲/۵ برابر افزایش داشت. با گذشت زمان نمونه خام به دلیل قدرت کمتر جذب تا ۴۸ ساعت بعد فقط ۴/۲ درصد افزایش راندمان را نشان داد، ولی نمونه اصلاح شده بعد از گذشت زمان ۲۴ ساعت شاهد ۲۷ درصد افزایش راندمان حذف بود. شیب صعودی برای نمونه‌های اصلاح شده حدوداً یکی بود، یعنی با گذشت زمان روند صعودی جذب یکسان است که با این توضیح نمونه Z3 بعد از ۲۴ ساعت کاهش جذب را تجربه کرده است. دلیل این موضوع رسیدن به ظرفیت جذب نهایی توسط جاذب می‌باشد. دلیل کم بودن نسبی راندمان حذف جاذب‌ها قرار نگرفتن در شرایط بهینه حذفشان از جمله pH است که محیط خنثی با اسیدیته ۷ در نظر گرفته شده و دیگر پارامتر موثر نسبت جاذب به آلاینده است که در این قسمت از آزمایش برابر ۵ در نظر گرفته شده بود.

شکل ۸ نشان‌دهنده نتایج حذف یون سولفات توسط جاذب‌های اصلاح شده با محلول‌های مختلف در دو زمان ۲۴ و ۴۸ ساعت است. نمونه اصلاح نشده دارای راندمان حذف ۳۵ درصدی می‌باشد که این میزان با روش‌های اصلاحی متفاوت بیشتر می‌شود. همان‌طور که از شکل ۸ پیدا است بیشترین درصد حذف یون سولفات توسط جاذب Z3 در مدت زمان ۲۴ ساعت رخ داده است. حذف ۷۷ درصدی سولفات در مدت ۲۴ ساعت و کاهش آن تا ۷۴ درصد بعد از گذشت مدت زمان ۴۸ ساعت نشان از آن دارد که جاذب با سرعت بالایی به عملکرد نهایی خود می‌رسد و پس از آن با توجه به تکمیل ظرفیت جذب، هم‌زدن محلول باعث پخش مجدد آلاینده در آب می‌شود. این جاذب توسط نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید که هر دو اسید قوی می‌باشند، اصلاح شده است و حفرات و ناخالصی‌ها را به خوبی بهبود بخشیده که باعث عملکرد بهتر جاذب نسبت به سایر جاذب‌ها گردیده است. بر اساس تحقیقات گذشته زمان‌های ۳۰ دقیقه، ۱، ۶، ۱۲،

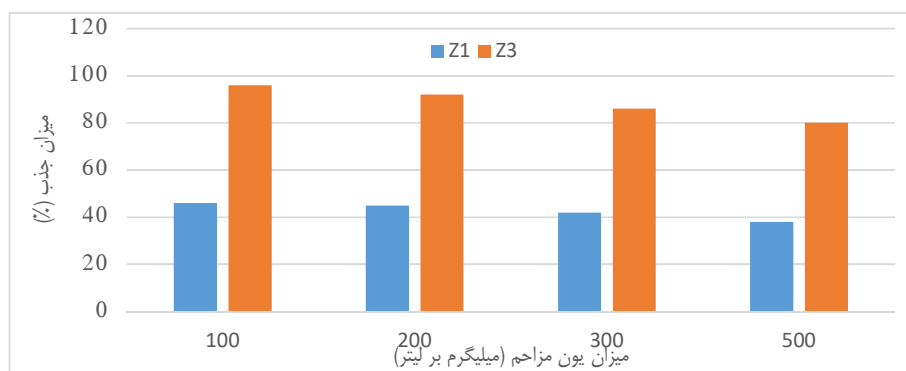


شکل ۹. میزان جذب بر حسب زمان

شد (Sun et al., 2011). غلظت‌های یون فسفات از ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به محلول اضافه و فرآیند جذب تکرار شد. pH محلول برابر با نمونه آب رود بود و نتایج جذب توسط جاذب برتر (Z1 و Z3) به تفکیک غلظت یون‌های همزیست در شکل ۱۰ نمایش داده شد.

نتایج حذف اندرکنش سولفات و فسفات

انواع دیگر آنیون‌ها به‌طور کلی در آب آشامیدنی وجود دارند و ممکن است با یون سولفات برای جذب روی ژئولیت وارد رقابت شوند. به‌منظور بررسی اثر این یون‌های مزاحم بر حذف سولفات، آزمایش‌ها در حضور ۵ میلی‌گرم در لیتر یون سولفات و غلظت‌های مختلف یون همزیست فسفات انجام



شکل ۱۰. نتایج حذف اندرکنش سولفات و فسفات

غلظت‌های مختلف یون همزیست نیترات تکرار شد. غلظت‌های یون نیترات از ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به محلول اضافه و فرآیند جذب تکرار شد. pH محلول برابر با نمونه آب رود بود و نتایج جذب توسط جاذب‌های برتر (Z1 و Z3) به تفکیک غلظت یون‌های همزیست ۲ ساعت پس از آغاز فرآیند جذب در شکل ۱۱ نمایش داده شد.

همان‌طور که مشهود می‌باشد در فرآیند جذب، رقابت این دو یون مشخص بوده و با افزایش غلظت، میزان جذب یون سولفات کاهش می‌یابد، هر چند این رقابت در حد متوسط ارزیابی می‌شود.

نتایج حذف اندرکنش سولفات و نیترات

به‌منظور بررسی اثر یون‌های مزاحم بر حذف سولفات، آزمایش‌ها در حضور ۵ میلی‌گرم در لیتر یون سولفات و

کاربرد فناوری نانوذولیت در حذف سولفات رودخانه گاماسیاب/۱۰۳



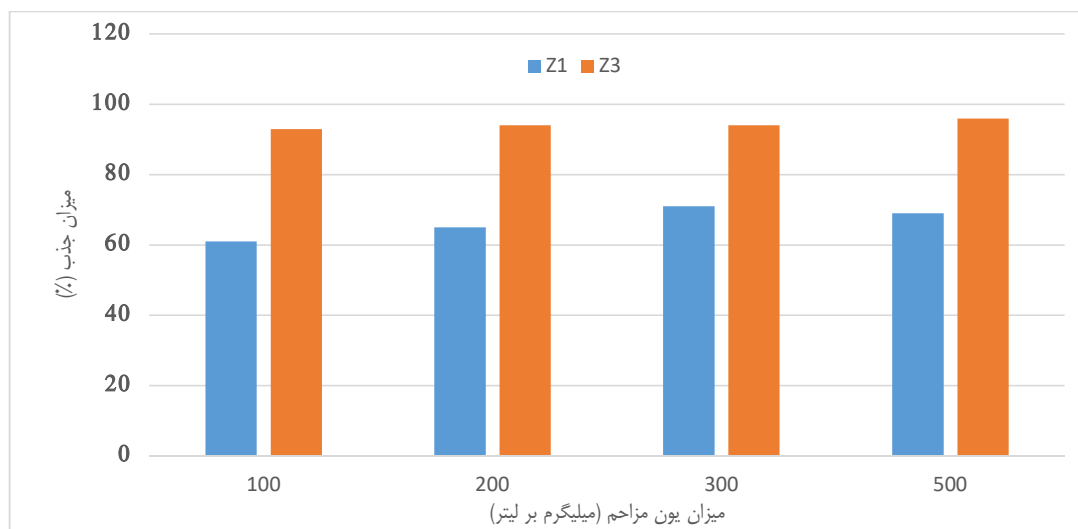
شکل ۱۱. اندرکنش سولفات و نیترات

یون آهن از ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به محلول اضافه و فرآیند جذب تکرار شد. pH محلول برابر با نمونه آب رود بود و نتایج جذب توسط جاذب‌های برتر (Z1 و Z3) به تفکیک غلظت یون‌های همزیست در شکل ۱۲ نمایش داده شد. در فرآیند جذب آهن و سولفات، همکاری این دو یون مشهود بود و با افزایش غلظت یون آهن، میزان جذب یون سولفات افزایش یافت.

به‌طور مشابه با اندرکنش فسفات و سولفات، در فرآیند جذب نیترات و سولفات، رقابت این دو یون مشهود بود و با افزایش غلظت یون نیترات، میزان جذب یون سولفات کاهش یافت، هرچند که این رقابت در حد متوسط ارزیابی شد.

نتایج حذف اندرکنش سولفات و آهن

به‌منظور بررسی اثر یون‌های مزاحم بر حذف سولفات، آزمایش‌ها در حضور ۵ میلی‌گرم در لیتر یون سولفات و غلظت‌های مختلف یون همزیست آهن تکرار شد. غلظت‌های



شکل ۱۲. اندرکنش سولفات و آهن

صرفه استفاده شود. در بین روش‌های پاسخ سطح، روش ترکیب مرکزی یا CCD از همه مهم‌تر و جامع‌تر بوده و از این‌رو در این پژوهش استفاده از این روش برای ارزیابی دقیق دو متغیر مستقل در نظر گرفته شد. نسبت مقدار جاذب (بر

طراحی آزمایش و نتایج Design Expert برای سولفات

بر اساس نتایج حذف نمونه، مشخص شد که نانوساختار مورد استفاده به حداکثر ظرفیت خود نرسیده است. جهت دستیابی به حداکثر عملکرد آن، بایستی از روشی مقرون به

حسب میلی گرم بر لیتر) بر غلظت اولیه آلاینده (بر حسب میلی گرم بر لیتر) و pH به عنوان متغیرهای کنترل انتخاب شدند. در ادامه با استفاده از نرم افزار Design Expert ۷.0.0 آزمایش برای نسبت های جاذب به آلاینده و در pH مختلف مدل گردید. پس از بررسی های صورت پذیرفته، دو عامل pH و D/C جهت بررسی تاثیر راندمان حذف سولفات توسط جاذب برگزیده Z3 انتخاب شد. برای بررسی تاثیر راندمان حذف سولفات توسط جاذب دو عامل pH و D/C به ترتیب در محدوده ۳ تا ۱۴ و ۵ تا ۱۰۰ به نرم افزار جدول ۳ وارد شد.

جدول ۳. سطوح و فاکتورهای طراحی آزمایش برای زئولیت

سطح	pH, X ₁	D/C, X ₂
-α	۳	۵
-1	۳/۷۲	۱۹/۱
0	۷/۵	۶۲/۵
1	۱۱/۶۸	۸۶/۲
α	۱۴	۱۰۰

جدول ۴ نشان دهنده مقادیر عوامل pH و D/C اعمالی به زئولیت می باشد. نرم افزار به منظور طراحی آزمایش حذف سولفات توسط

جدول ۴. ماتریس طراحی و داده های آزمایشگاهی برای عامل های موثر در حذف سولفات توسط زئولیت (درصد)

شماره آزمایش	عامل	D/C	pH	بازده درصد حذف
۷		۵	۷/۵	۷۷/۱
۸		۵۲/۵	۷/۵	۶۸/۴
۱۰		۱۰۰	۷/۵	۵۲/۷
۱		۱۸/۹۱	۱۴	۶۹/۵
۱۱		۵۲/۵	۷/۵	۶۸/۴
۹		۴۲/۵	۵	۱۸/۴
۳		۸۶/۰۹	۴/۳۲	۱/۶
۶		۵۲/۵	۱۲	۷۴/۸
۵		۵۲/۵	۳	۱۷/۱
۲		۱۸/۹۱	۱۰/۶۸	۹۳/۳
۴		۷۶/۱	۱۱/۶۸	۶۵/۲

به منظور بررسی پارامترها، بر هم کنش و مربعات آنها بر روی حذف سولفات توسط زئولیت، نتایج آزمایشگاهی را می توان برای حالت های مختلف حذف سولفات مورد تجزیه و تحلیل واریانس قرار داد. برای مثال در جدول ۵، نتایج ANOVA برای حذف سولفات توسط زئولیت آورده شده است.

جدول ۵. تحلیل واریانس ANOVA برای مدل درجه دو سولفات توسط زئولیت از داده های آزمایشگاهی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	P-value	وضعیت
Model	۵۶۶۶/۶۴	۵	۱۱۳۳/۳۳	۱۶/۴۷	۰/۰۰۴	
A_pH	۳۱۶۰/۱۳	۱	۳۱۶۰/۱۳	۴۵/۹۲	۰/۰۰۱۱	
B_D/C	۱۶۹۶/۱۳	۱	۱۶۹۶/۱۳	۲۴/۶۵	۰/۰۰۴۲	
AB	۲۲۲/۰۱	۱	۲۲۲/۰۱	۳/۲۳	۰/۱۳۲۴	معنی دار
A ²	۵۴۸/۵۹	۱	۵۴۸/۵۹	۷/۹۷	۰/۰۳۷۰	
B ²	۰/۸۲	۱	۰/۸۲	۰/۰۱۲	۰/۹۱۷۳	
باقی مانده	۳۴۴/۱۱	۵	۶۸/۸۲			
عدم انطباق	۳۴۴/۱۱	۳	۱۱۴/۷	ندارد	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
خطای خالص	۰	۲	۰			
کل اصلاح شده	۶۰۱۰/۷۵	۱۰				

کاربرد فناوری نانوزئولیت در حذف سولفات رودخانه گاماسیاب/۱۰۵

این مدل‌ها برای حذف سولفات توسط زئولیت در رابطه ۶ آورده شده است.

از ترکیب تخمین‌ها برای متغیرها و نتایج ANOVA، مدل‌های چند جمله‌ای و از لحاظ آماری معنی‌دار به دست آمد.

$$\text{Removal (\%)} = +16.07674 + 17.18832 * \text{pH} - 0.92092 * \text{D/C} + 0.069708 * \text{pH} * \text{D/C} - 0.97346 * \text{pH}^2 - 3.37950 \text{E-}004 * \text{D/C}^2 \quad (۶)$$

مقایسه شد و میانگین خطای نسبی ۴/۱۸ درصد به دست آمد. با توجه به میانگین نسبی بودن خطا و وجود دو پارامتر مستقل و یک پارامتر وابسته، درصد خطای نسبی فوق قابل قبول می‌باشد.

از رابطه ۶ درصد خطای نسبی، پیش‌بینی درصد حذف ماکزیمم بهینه، نمودار سطح پاسخ و منحنی تراز استخراج خواهد شد. به منظور بررسی و بهینه‌سازی مدل حذف سولفات با نتایج آزمایشگاهی، نتایج آزمایشگاهی جاذب برگزیده و جهت مقایسه با مدل تئوری حاصل از رابطه ۶ در شرایط یکسان

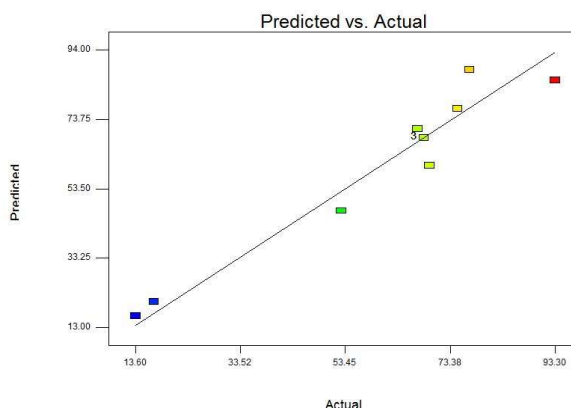
جدول ۶. نتایج اعتبارسنجی نقاط نهایی بهینه‌سازی چند پاسخ برای سولفات توسط زئولیت بازدهی حذف سولفات

عامل موثر		درصد حذف مدل	درصد حذف آزمایشگاهی	خطای نسبی (%)
pH	D/C			
۴/۳۲	۱۸/۹۱	۶۹/۵۰	۶۰/۳۰	۹/۲۰
۱۰/۶۸	۱۸/۹۱	۹۳/۳۰	۸۵/۱۵	۸/۱۵
۴/۳۲	۸۶/۰۹	۱۳/۶۰	۱۶/۲۷	-۲/۶۷
۱۰/۶۸	۸۶/۰۹	۶۷/۲۰	۷۰/۹۲	-۳/۷۲
۳	۵۲/۵	۱۷/۱۰	۲۰/۵۸	-۳/۴۸
۱۲	۵۲/۵	۷۴/۸۰	۷۶/۸۰	-۲/۰۰
۷/۵	۵	۷۷/۱۰	۸۸/۲۳	-۱۱/۱۳
۷/۵	۱۰۰	۵۲/۷۰	۴۷/۰۴	۵/۶۶
۷/۵	۵۲/۵	۶۸/۴۰	۶۸/۴۰	۰/۰۰
۷/۵	۵۲/۵	۶۸/۴۰	۶۸/۴۰	۰/۰۰
۷/۵	۵۲/۵	۶۸/۴۰	۶۸/۴۰	۰/۰۰
میانگین خطای نسبی (%)				۴/۱۸

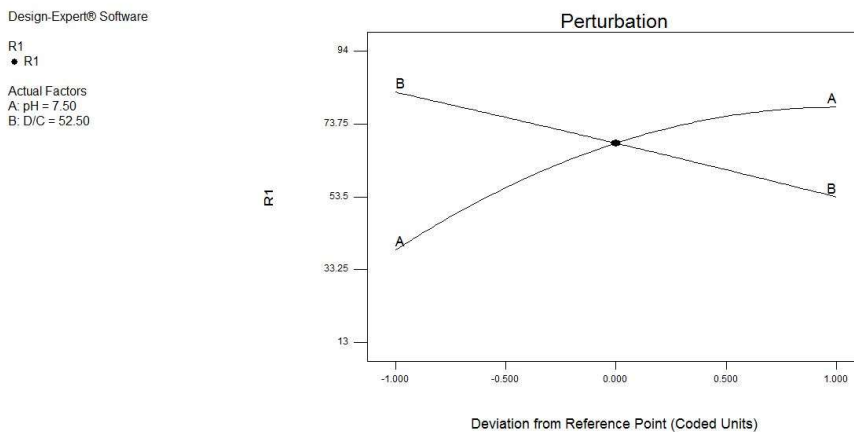
که افزایش نسبت D/C همواره افزایش درصد جذب را در پی نخواهد داشت. در این آزمایش که این نسبت در محدوده ۵ تا ۱۰۰ انتخاب شده بود یک روند نزولی برای کل محدوده مورد مطالعه دیده شد. همچنین حذف در محیط بازی با افزایش همراه بود.

نتایج مدل و داده‌های آزمایشگاهی برای حذف سولفات توسط زئولیت در شکل ۱۳ نشان داده شده است. این نمودار بیانگر آن است که هر قدر مقادیر حاصل نزدیک‌تر به خط $X=Y$ باشند، مدل با دقت بیشتری قادر به تخمین نتایج آزمایشگاهی می‌باشد. از شکل ۱۴ این مساله برداشت می‌شود

Design-Expert® Software
R1
Color points by value of R1:
93.3
13.6



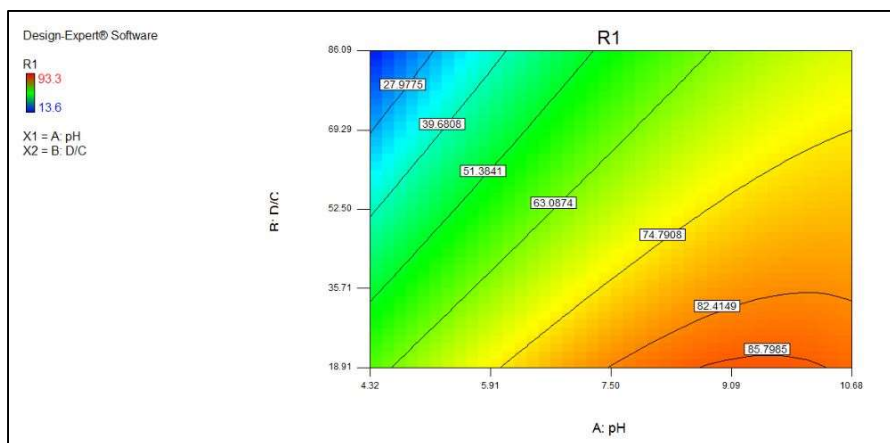
شکل ۱۳. داده‌های واقعی و پیش‌بینی شده برای زئولیت



شکل ۱۴. منحنی‌های اختلال تاثیر پارامترهای اصلی روی سولفات توسط زئولیت

(اسیدی) و نیز اسیدیته زیاد (محیط بازی) نسبت به محیط خشی، با افزایش نسبت غلظت جاذب به آلاینده، راندمان جذب افزایش یافت.

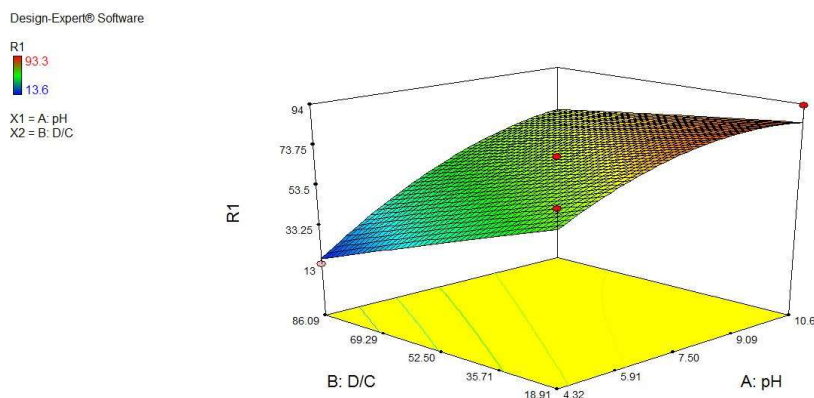
در نمودار تراز ترسیم شده در شکل ۱۵ توسط نرم‌افزار، اثر هم‌زمان دو عامل بر حذف سولفات نمایش داده شد. با توجه به کانتورهای رسم شده در محیط با اسیدیته کم



شکل ۱۵. تاثیر pH و D/C بر درصد حذف سولفات توسط زئولیت در نمودار منحنی تراز

می‌شود با افزایش نسبت D/C راندمان حذف افزایش یافته است.

همان‌طور که از شکل ۱۶ نیز مشخص است در محیط بازی بیشترین افزایش راندمان رخ داده و همچنین دیده



شکل ۱۶. نمودار سه بعدی درصد حذف یون سولفات توسط زئولیت با روش پاسخ سطح و عوامل تاثیرگذار pH و D/C

کاربرد فناوری نانوذرات در حذف سولفات رودخانه گاماسیاب/۱۰۷

می‌توان به‌عنوان ضریب اطمینان ایجاد شرایط برای رسیدن به حذف بهینه دانست، معلوم می‌کند.

جدول ۷ شامل نقاطی می‌باشد که با عوامل pH و D/C در صد حذف بهینه حاصل می‌شود. این جدول برای نقاطی با عوامل تاثیرگذار، بیشینه حذف را معلوم و مطلوبیت آن را که

جدول ۷. نقاط حذف ماکزیمم بهینه پیش‌بینی شده سولفات توسط ژئولیت در نرم‌افزار

شماره	pH	D/C	درصد حذف (%)	مطلوبیت
۱	۹/۵	۱/۸/۹	۸۶/۵	۰/۹۱۵
۲	۱۰/۳	۱/۸/۹	۸۵/۹	۰/۹۰۷

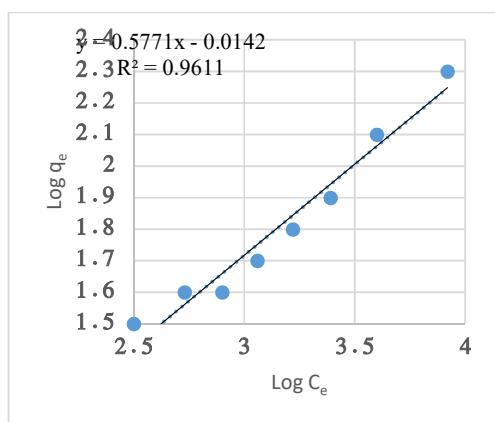
با فرآیند جذب سولفات توسط ژئولیت نداشته است. ضریب هم‌بستگی نمودار با داده‌های آزمایشگاهی ۰/۹۸۰۵ به‌دست آمد و ظرفیت جذب تئوری سولفات توسط این مدل ۷۴/۶۳ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. ضریب R_L برای این آلاینده، ۰/۲۱۳ به‌دست آمد که چون بین صفر و یک قرار داشت، تاییدی دیگر برای فرآیند جذب این یون بود. از طرفی با بررسی ایزوترم فروندلیچ، این ایزوترم فرآیند جذب سولفات توسط ژئولیت را به خوبی توصیف کرد. ضریب همبستگی آن نیز ۰/۹۶۱۱ و ضریب برابر ۰/۱۱۹۵ به‌دست آمد.

نحوه واجذب جاذب‌ها

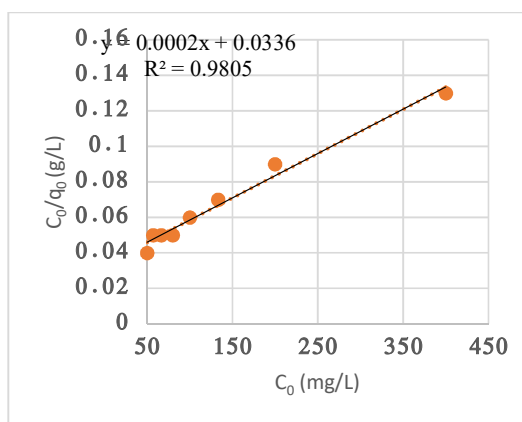
واجذب به‌منظور جدا کردن نانوذرات از محلول و آزمایش مجدد توسط اسپکتوفتومتر جهت تعیین میزان آلاینده باقی‌مانده بعد از اعمال جاذب صورت می‌گیرد. به‌منظور واجذب ژئولیت از روش فیلتراسیون با کمک کاغذ صافی واتمن با اندازه حفره ۱۰ نانومتر استفاده گردید (Salami et al., 2020).

ایزوترم جذب

ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای هر دو جاذب محاسبه گردید. نتایج در شکل‌های ۱۷ و ۱۸ آورده شده است. همان‌طور که مشخص است، ایزوترم لانگمویر تطابق مناسبی



شکل ۱۸. مدل فروندلیچ ژئولیت برای فرآیند جذب سولفات توسط ژئولیت



شکل ۱۷. مدل لانگمویر ژئولیت برای فرآیند جذب سولفات توسط ژئولیت

برآورد شد. بر اساس نتایج پژوهش، ژئولیت اصلاح‌نشده توانایی حذف سولفات با راندمان ۳۵ درصد را دارد. راندمان جذب ژئولیت اصلاح‌شده جهت حذف سولفات با محلول ۰/۲ مولار نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید، زمان تعادل ۲۴ و ۴۸ ساعت و نسبت D/C برابر با ۵ گرم جاذب در ۹۰ سی‌سی محلول ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر آلاینده، به‌ترتیب ۷۷ و ۷۴ درصد محاسبه شد که این موضوع مشخص نمود با گذشت زمان مقدار تصفیه ژئولیت به‌دلیل دسترسی به عملکرد نهایی با سرعت بالا

بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش از اصلاح‌های مختلف ژئولیت به‌منظور جذب سولفات در نمونه طبیعی آب گرفته شده از رودخانه گاماسیاب استفاده شد. پس از آن اندرکنش بین یون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به راندمان حاصل، مقادیر سولفات اندازه‌گیری شد و با نسبت D/C و pH اقدام به طراحی آزمایش شد. بنابراین با استفاده از طراحی آزمایش و تغییر در pH و نسبت جاذب به آلاینده‌های نمونه، نقاط بهینه جذب

بررسی‌های گذشته از جمله Gao و همکاران (۲۰۱۹) و Hinkle و همکاران (۲۰۱۵) است.

با در نظر گرفتن دو عامل pH و D/C جهت بررسی تاثیر راندمان حذف سولفات توسط جاذب‌ها، نتایج نشان داد نقطه بهینه جذب ژئولیت به ترتیب برابر با ۹/۵۱ و ۱۸/۹۱ می‌باشد. این مقادیر منجر به جذب ۸۶/۵ درصد در نمونه‌ها شد. در این پژوهش، ایزوترم لانگمویر تطابق مناسبی با فرآیند تصفیه ژئولیت به منظور جذب سولفات نداشت، ولی ایزوترم فروندلیچ، فرآیند تصفیه ژئولیت را به خوبی نشان داد. تحقیق مورد نظر با ارایه یک راهکار نوین، مقرون به صرفه و پایدار در راستای تامین منابع آبی با استفاده از نانو ذره ژئولیت، قابلیت کاهش مسایل کمی و کیفی منابع آبی و مشکلات مربوط به بخش‌های کشاورزی، شرب، صنعت و محیط‌زیست را دارد. در مقایسه با تحقیقات مشابه دیگر، این تحقیق از ژئولیت اصلاح شده به عنوان جاذب سولفات استفاده کرد که به دلیل ویژگی‌های نانوذره‌های ژئولیت، بهبود قابل توجهی در عملکرد جذب ایجاد شد.

این روش با استفاده از ژئولیت اصلاح شده، توانایی حذف سولفات را با راندمان قابل قبول تا ۷۷ درصد افزایش داد. علاوه بر این، نتایج نشان داد این روش قابلیت کاهش مسایل کمی و کیفی منابع آبی را دارد. با استفاده از ژئولیت اصلاح شده، می‌توان مشکلات مربوط به آلودگی آب در بخش‌های مختلف مانند کشاورزی، آب شرب، صنعت و محیط زیست را بهبود بخشید. همچنین روش‌های جذب نشان داد می‌توان آلاینده‌ها را از آب حذف نمود. جاذب‌های متداول مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب شامل کربن فعال، آلومینای فعال، رزین‌های یونی، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی، کربنات‌ها و رس‌ها هستند (Salami et al., 2020). فرآیند جذب از طریق ایزوترم تعادل تعریف می‌شود که در آن جاذب بازدارنده با جاذبه تعامل می‌کند و غلظت جاذبه در محدوده تعادل ثابت می‌شود. ظرفیت جذب جاذب‌ها نیز تحت تاثیر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب قرار می‌گیرد و گروه‌های عملکردی اکسیژن شیمیایی و فیزیکی نقش قابل توجهی در عملکرد حذف دارند. تکنیک‌هایی مانند دیفراکشن پرتو ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز درک بهتری از مکانیسم جذب و حضور گروه‌های عملکردی نظیر هیدروکسیل و کربنات در

و سپس تکمیل ظرفیت جذب آن، کاهش می‌یابد. به منظور کاهش آلودگی‌های سولفات، نیترات و فسفات در آب رودخانه، باید تدابیر و اقدامات مناسبی انجام شود. این اقدامات شامل کنترل و مدیریت بهینه فعالیت‌های عمرانی در نزدیکی رودخانه، استفاده متعادل از کودها حاوی نیتروژن و فسفر، مدیریت بهینه منابع آب و برنامه‌ریزی مناسب برای کاهش تغییرات جریان آب و جلوگیری از قطع بارش‌ها می‌شود. جهت کاهش آلودگی نیترات، باید مدیریت مناسب برای کنترل و کاهش استفاده از کودهای حاوی نیتروژن، استفاده از روش‌های مداوم و دقیق آبیاری در مزارع، اصلاح روش‌های کشاورزی و بهبود مدیریت زمین‌های کشاورزی انجام شود. همچنین برنامه‌ریزی مناسب برای حفظ و بهبود جریان آب در رودخانه و تامین منابع آب نیز بسیار اهمیت دارد. به طور مشابه، برای کاهش آلودگی فسفات نیز باید اقدامات مناسبی انجام شود. این اقدامات شامل استفاده از روش‌های بهینه جهت تصفیه آب و فاضلاب، کنترل استفاده از کودهای حاوی فسفات در زمین‌های کشاورزی، بهبود روش‌های کشاورزی برای کاهش آلودگی و استفاده بهینه از سیستم‌های مدیریت صحیح فاضلاب می‌باشد.

با توجه به نتایج اندرکنش سولفات و فسفات، زمانی که غلظت یون فسفات افزایش می‌یابد، میزان جذب یون سولفات کاهش یافته است. همچنین رقابت این دو یون در حد متوسط ارزیابی شد. فرآیند جذب سولفات و نیترات نیز مشابه با اندرکنش سولفات و فسفات بود و با افزایش غلظت یون نیترات، میزان جذب یون سولفات کاهش یافت. رقابت این دو یون نیز در حد متوسط ارزیابی شد. اندرکنش سولفات و آهن نشان داد این دو یون با یکدیگر همکاری می‌کنند و با افزایش غلظت یون آهن، میزان جذب یون سولفات افزایش می‌یابد. بنابراین در تحقیق حاضر، یون آهن به عنوان یون کمک‌کننده در فرآیند جذب و یون‌های فسفات و نیترات به عنوان کاهش‌دهنده جذب سولفات در طی فرآیند جذب شناخته شده‌اند. در فرآیند جذب نیترات و سولفات، رقابت این دو یون مشهود بوده و با افزایش غلظت یون نیترات، میزان جذب یون سولفات کاهش می‌یابد. همچنین در فرآیند جذب آهن و سولفات، همکاری این دو یون مشهود است و با افزایش غلظت یون آهن، میزان جذب یون سولفات افزایش می‌یابد. این نتایج مشابه با نتایج

- modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol. *Science*, 367(6474): 193-197. doi: 10.1126/science.aaw1108/
- John, Y., David, V.E. and Mmereki, D. (2018) A comparative study on removal of hazardous anions from water by adsorption: A review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018(1): 1-21.
- Kazmi, A.A. and Hansen, I.S. (1997) Numerical models in water quality management: A case study for the Yamuna river (India). *Water Science and Technology*, 36(5): 193-200.
- Li, Q., Zhan, Z., Jin, S. and Tan, B. (2017) Wetttable magnetic hyper cross linked microporous nanoparticle as an efficient adsorbent for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 326: 109-116.
- Ma, Z., Shan, C., Liang, J. and Tong, M. (2018) Efficient adsorption of Selenium (IV) from water by hematite modified magnetic nanoparticles. *Chemosphere*, 193(2018): 134-141.
- Montgomery, D.C. (2004) Design and analysis of experiments 6th edition with design expert software, John Wiley & Sons, pp. 81-102.
- Noori, A., Bonakdari, H., Salimi, A.H. and Gharabaghi, B. (2021) A group multi-criteria decision-making method for water supply choice optimization. *Socio-Economic Planning Sciences*, 77: 101006.
- Qu, X., Alvarez, P.J. and Li, Q. (2013) Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*, 47(12): 3931-3946.
- Redlich, O.J.D.L. and Peterson, D.L. (1959) A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, 63(6): 1024-1024.
- Salami, A.H., Bonakdari, H., Akhbari, A., Shamshiri, A., Mousavi, S.F., Farzin, S., Hassanvand, M.R. and Noori, A. (2020) Performance assessment of modified clinoptilolite and magnetic nanotubes on sulfate removal and potential application in natural river samples. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 97(1): 51-63.
- Salimi, A.H., Mousavi, S.F. and Farzin, S. (2019). Removal of sulfate from Gamasiab river water samples by using natural nano-Clinoptilolite. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 6(1): 39-44.
- Salimi, A.H., Shamshiri, A., Jaber, E., Bonakdari, H., Akhbari, A., Delatolla, R., Hassanvand, M.R., Agharazi, M., Huang, Y.F., Ahmed, A.N. and Elshafie, A. (2022) Total iron removal from aqueous solution by using modified clinoptilolite. *Ain Shams Engineering Journal*, 13(1): 101495.
- Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X. and Xu, J. (2011) Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III). *Desalination*, 277(1-3): 121-127.
- Zhao, J., Dehbari, N., Han, W., Huang, L. and Tang, Y. (2015). Electrospun multi-scale hybrid nanofiber/net with enhanced water swelling ability in rubber composites. *Materials & Design*, 86(2015): 14-21.
- جذب فراهم می‌کند (John *et al.*, 2018). غلظت pH نیز بر ظرفیت جذب تاثیر دارد و بار سطحی جاذب را کنترل می‌کند. pH بالاتر و پایین‌تر از نقطه بار صفر باعث بار سطحی منفی یا مثبت می‌شود و در نتیجه جذب اولیون‌های یون‌های آنیونی یا کاتیونی را تعیین می‌کند (John *et al.*, 2018). جاذب آلفوفان آندیزول، یک نوع معمول از خاکسترهای آتشفشانی، نشان دادند در حذف سولفات و کاهش تاثیر باران‌های اسیدی مؤثر هستند و بسته به محدوده pH بار مثبت و منفی را نشان می‌دهند. ایزوترم جذب این ترکیب با استفاده از مدل‌های لانگمیر و فروندلیش مورد مطالعه قرار گرفت (Salami *et al.*, 2020). به‌طور کلی، روش‌های جذب قابلیت حذف موثری را ارائه دادند و ویژگی‌های جاذب، گروه‌های عملکردی و pH نقش مهمی در فرآیند جذب داشتند، بنابراین برای بهبود فهم و کاربرد این روش‌ها، تحقیقات بیشتری بر روی رفتار جذب و بهینه‌سازی ضروری است.

منابع

- Box, G.E. and Draper, N.R. (2007) Response surfaces, mixtures, and ridge analyses, Vol. 649, John Wiley & Sons, pp. 92-115.
- Carlos, L., Einschlag, F. S. G., González, M. C., & Mártire, D. O. (2013). Applications of magnetite nanoparticles for heavy metal removal from wastewater. *Waste water-treatment technologies and recent analytical developments*, 3, 64-73.
- Devatha, C., Thalla, A.K. and Katte, S.Y. (2016) Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. *Journal of Cleaner Production*, 139: 1425-1435.
- Ezzeddine, Z., Batonneau-Gener, I., Pouilloux, Y., Hamad, H., Saad, Z. and Kazpard, V. (2015) Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate. *Microporous and Mesoporous Materials*, 212: 125-136.
- Gao, Q., Wang, C.Z., Liu, S., Hanigan, D., Liu, S.T. and Zhao, H.Z. (2019) Ultrafiltration membrane microreactor (MMR) for simultaneous removal of nitrate and phosphate from water. *Chemical Engineering Journal*, 355: 238-246.
- Hinkle, M.A., Wang, Z., Giammar, D.E. and Catalano, J.G. (2015) Interaction of Fe (II) with phosphate and sulfate on iron oxide surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158: 130-146.
- Ho, Y.-Sh. (2004) Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42(10): 2115-2116.
- Jin, Z., Wang, L., Zuidema, E., Mondal, K., Zhang, M., Zhang, J., Wang, C., Meng, X., Yang, H., Mesters, C. and Xiao, F.S. (2020) Hydrophobic zeolite

Application of nanozeolite technology in the removal of sulfate from the Gamasyab River

Amin Rezaei¹, Hossein Babazadeh^{2*}, Amir Khosrowjerdi³ and Mehdi Saraei Tabrizi³

- 1) PhD Candidate, Department of Water Science and Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
- 2) Professor, Department of Water Science and Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
*Corresponding Author Email Address: h_babazadeh@srbiau.ac.ir
- 3) Assistant Professor, Department of Water Science and Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Date of Submission: 2023/04/28

Date of Acceptance: 2023/08/25

Abstract

Human activities, the presence of salts in riverbeds and runoff, as well as pollutants carried by the air lead to the contamination of rivers as one of the main sources of water supply. In this study, the Gamasyab River was selected and sampling was conducted at 16 designated points for three-time intervals in the most polluted location with the highest pollutant levels compared to other stations after spectrophotometric testing of the samples, in different seasons of the year. The collected samples were transported to the laboratory for measurement and determination of the target pollutant levels. Then, they were simulated using natural and modified zeolite nanoparticles for the purpose of purification. In the following, using the Design Expert model and assuming two factors, pH and absorbent-to-pollutant ratio, the optimal absorption points were determined, and the theoretical absorption values were also obtained. The research results showed that the absorption efficiency for the modified sample with 0.2 M nitric acid and sulfuric acid was estimated at 77%. From the investigation of the interaction between sulfate and three other pollutants including phosphate, nitrate, and iron, which was investigated by simulating the solution and in order to neutralize the effect of other dissolved substances, it was found that phosphate and nitrate ions led to a decrease in sulfate ion absorption by the absorbent, while iron ions increased the absorption of sulfate by the absorbent. The simulation results of the proposed model also indicated that the optimal absorption point for the absorbent was at a pH of 9.6 and a D/C value of 17.01, resulting in an absorption of the pollutant by 5.86%. Finally, the Freundlich isotherm was chosen for this absorbent with a coefficient of determination of 0.92 as the superior isotherm compared to the Langmuir isotherm with a coefficient of determination of 0.79.

Keywords: Freundlich isotherm, Gamasiab River, Langmuir isotherm, Optimal points of absorption, Zeolite nanoparticle.