DOI: 10.22122/jhsr.v13i1.2708 Published by Vesnu Publications

حذف آنیون نیترات از آب با استفاده از زئولیت کربنات کانکرینایت اصلاح شده با ماده فعال سطحی کاتیونی

مهدی نقش[1]، کیقباد شمس[2]

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: غلظت بالای آنیون نیترات در آب آشامیدنی، منجر به بروز مشکلات فراوانی برای سلامت انسان‌ها می‌شود. هدف از انجام پژوهش حاضر، سنتز و مشخصه‌یابی زئولیت کربنات کانکرینایت با خلوص بالا و سپس اصلاح سطح آن به منظور کاهش غلظت آنیون نیترات از آب بود.

روش‌ها: زئولیت کربنات کانکرینایت به روش هیدروترمال و با استفاده از ماده اولیه کائولن سنتز گردید و زمان سنتز آن با پیش‌اقامت در حمام فراصوت کاهش یافت. پس از مشخصه یابی زئولیت سنتز شده، اصلاح سطح آن با استفاده از ماده فعال سطحی کاتیونی انجام گرفت و زئولیت اصلاح شده بهینه برای حذف نیترات از آب مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها: زئولیت کربنات کانکرینایت با استفاده از ماده اولیه کائولن، غلظت سود ۶ مولار و کربنات سدیم ۰/۰۵ مولار در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با خلوص بالا سنتز گردید. زمان سنتز این زئولیت با استفاده از ۹۰ دقیقه پیش‌اقامت در حمام فراصوت، به کمتر از نصف کاهش یافت. ظرفیت تبادل کاتیون خارجی (External Cation Exchange Capacity یا ECEC) بسیار بالای این زئولیت، اصلاح سطح آن به منظور حذف آنیون‌ها از آب را توجیه می‌کند. بر مبنای مدل Langmuir، حداکثر ظرفیت جذب نیترات روی جاذب سنتزی در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۳۵/۳۳، ۲۸/۴۱ و ۱۷/۰۶ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد.

نتیجه‌گیری: زئولیت کربنات کانکرینایت با خلوص و ECEC بالا، با استفاده از کائولن و با پیش‌اقامت در حمام فراصوت در زمان کوتاه قابل سنتز می‌باشد و در صورت اصلاح سطح، نسبت به زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی دیگر، به طور مؤثرتری برای حذف آنیون نیترات از آب قابل استفاده است.

واژه‌های کلیدی: زئولیت کربنات کانکرینایت، حمام فراصوت، ماده فعال سطحی، آب، آنیون، حذف نیترات، ایزوترم، کربنات، ایزوترم جذب

ارجاع: نقش مهدی، شمس کیقباد. **حذف آنیون نیترات از آب با استفاده از زئولیت کربنات کانکرینایت اصلاح شده با ماده فعال سطحی کاتیونی.** مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۶؛ ۱۳ (۱): ۱۲۵-۱۱۹

دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۹/۲۸ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۱۱/۱۹

مقدمه

آنیون نیترات، یکی از آلاینده‌های آب‌های سطحی و زیرسطحی است که به عنوان یک مشکل زیست محیطی جهانی مطرح می‌باشد. از جمله عوامل ورود نیترات به منابع آب، می‌توان به استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی، فاضلاب‌های انسانی، فضولات حیوانی و پساب صنایع معدنی اشاره نمود. غلظت بالای نیترات در آب آشامیدنی، منجر به بروز مشکلاتی برای سلامت انسان می‌شود که از آن جمله می‌توان به سرطان کبد و بیماری سندرم کودکان آبی در نوزادان اشاره نمود (۲، ۱).

در دهه‌های اخیر، استفاده از روش جذب به دلیل کارایی بالا و سادگی عملیات، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. زئولیت‌های اصلاح شده با مواد فعال سطحی کاتیونی، از جمله جاذب‌های پرکاربرد و مورد توجه برای حذف نیترات می‌باشند. زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری هستند که به دلیل حضور اتم آلومینیوم، بار منفی در چارچوب خود دارند که با کاتیون‌های خارج از چارچوب قابل تعویض خنثی می‌شوند. این ویژگی زئولیت‌ها، منجر به کاربرد فراوان آن‌ها به منظور حذف کاتیون‌ها از آب شده است (۴، ۳). به منظور استفاده از زئولیت‌ها برای حذف آنیون‌ها نیاز به تغییر بار سطح زئولیت می‌باشد. یکی از روش‌های مرسوم و مؤثر برای تغییر بار سطح زئولیت‌ها، اصلاح سطح آن‌ها با استفاده از مواد فعال سطحی کاتیونی است. اندازه بزرگ سر کاتیونی مواد فعال سطحی، اجازه ورود آن را به حفرات زئولیت نمی‌دهد. بنابراین، جذب آن‌ها فقط روی سایت‌های سطح خارجی زئولیت انجام می‌شود. در نتیجه، حداکثر مقدار ماده فعال سطحی جذب سطح شده وابسته به ظرفیت تبادل کاتیون خارجی (External Cation Exchange Capacity یا ECEC)، زئولیت است. قرارگیری ماده فعال سطحی به صورت دو لایه روی سطح که در غلظت‌های بالاتر از غلظت بحرانی تشکیل Micelle (Critical micelle concentration یا CMC) رخ می‌دهد، منجر به تغییر بار سطح زئولیت و تمایل به جذب آنیون می‌شود (۶، ۵).

در سال‌های اخیر، کارایی زئولیت‌های طبیعی (کلینوپتیلولیت) اصلاح شده مختلفی در حذف نیترات از آب آشامیدنی مورد بررسی قرار گرفته است (۹-۷). نتایج این پژوهش‌ها نشان می‌دهد که زئولیت‌های اصلاح شده دارای کارایی بالایی در حذف نیترات هستند. از طرف دیگر، زئولیت‌های مصنوعی خواص بهتر و کنترل شده‌تری دارند و کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. زئولیت کربنات کانکرینایت، زئولیتی است که به دلیل دارا بودن نسبت سیلیکون به آلومینیوم

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران
۲- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران
نویسنده مسؤول: کیقباد شمس
Email: k_shams@cc.iut.ac.ir

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-24]
[DOI: 10.22122/jhsr.v13i1.2708]

واحد، دارای CEC تئوری بسیار بالایی (۹/۱۹ میلی اکی‌والان به ازای هر گرم) می‌باشد و انتظار می‌رود که ECEC بالایی نیز داشته باشد. بنابراین، برای اصلاح سطح و استفاده در حذف آنیون نیترات بسیار مؤثر باشد. این زئولیت بر خلاف سایر زئولیت‌ها، در چارچوب خود دارای آنیون می‌باشد و با آنیون‌های مختلف و با استفاده از مواد اولیه گوناگون سنتز می‌شود (۱۳-۱۰). بررسی‌های گسترده متون موجود نشان می‌دهد که تلاشی جهت کاهش زمان سنتز و تغییر و اصلاح خواص سطحی زئولیت کربنات کانکرینایت به منظور جذب و حذف یون نیترات از آب گزارش نشده است.

هدف از انجام پژوهش حاضر، سنتز زئولیت کربنات کانکرینایت با خلوص بالا و در زمان کوتاه با استفاده از ماده اولیه کائولن، مشخصه‌یابی و شناسایی آن و تغییر و اصلاح سطح زئولیت سنتز شده برای حذف نیترات از آب بود.

روش‌ها

زئولیت کربنات کانکرینایت به روش هیدروترمال و با استفاده از ماده اولیه کائولن (شرکت کرسیال، جمهوری چک) با مشخصات ذکر شده در جدول ۱، به روش ارایه شده توسط Hackbarth و همکاران (۱۰) سنتز گردید. برای این کار، ۲ گرم کائولن به ۴۵ میلی‌لیتر محلول ۶ مولار سود اضافه و با همزن مغناطیسی مخلوط گردید. سپس مقدار مشخصی کربنات سدیم به محلول اضافه شد تا غلظت آن در محلول، ۰/۰۵ مولار شود. پس از اختلاط کامل، مواد اولیه به راکتور استیل با پوشش داخلی تفلون منتقل گردید و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس زئولیت حاصل تا خنثی شدن pH با آب مقطر شستشو داده شد و خشک گردید. به منظور شناسایی فاز حاصل شده، از طیف‌برداری با پراش اشعه ایکس (Philips X'Pert power diffractometer) استفاده گردید. همچنین، به منظور بررسی مورفولوژی زئولیت سنتز شده، از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips, XL30) (SEM یا Scanning electron microscope) استفاده شد. ECEC زئولیت سنتز شده بر اساس روش Calvo و همکاران (۱۴) تعیین گردید.

جدول ۱. آنالیز X-ray fluorescence (XRF) کائولن استفاده شده

اجزا	درصد وزنی
SiO_2	۴۶/۵۷
Al_2O_3	۳۷/۲۰
CaO	۰/۳۶
Fe_2O_3	۰/۸۱
K_2O	۰/۹۸
TiO_2	۰/۱۶
L.O.I	۱۳/۹۲
جمع کل	۱۰۰

در ادامه، با هدف کاهش زمان سنتز زئولیت کانکرینایت، از حمام فراصوت استفاده گردید. برای این منظور، پس از تهیه مخلوط مواد واکنش دهنده، این مخلوط در ظرف دربسته برای مدت مشخص (۴۵، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) در حمام فراصوت (Sonica، مدل 3200L) با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و سپس به راکتور منتقل گردید و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در پایان، مراحل شستشو و خشک کردن مطابق روش بیان شده انجام شد.

به منظور اصلاح سطح زئولیت سنتز شده، از محلول هایی با غلظت مختلف ماده فعال سطحی هگزا دسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (Hexadecyltrimethylammonium bromide یا HDTMABr) (شرکت Merck، آلمان) استفاده گردید. برای این منظور، ۴۰۰ میلی‌گرم از زئولیت سنتز شده در تماس با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ماده فعال سطحی با غلظت‌های مختلف (۰/۲، ۰/۸، ۱/۷، ۳/۰، ۴/۱ و ۴/۸ میلی‌مولار) برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از آن، جداسازی جامدات از محلول با استفاده از سانتریفوژ انجام گرفت و جامدات با مقدار زیادی آب مقطر شستشو داده شد تا ماده فعال سطحی اضافی روی سطح زئولیت شسته شود. زئولیت اصلاح شده و شستشو داده شده در دمای محیط به مدت ۷۲ ساعت خشک گردید.

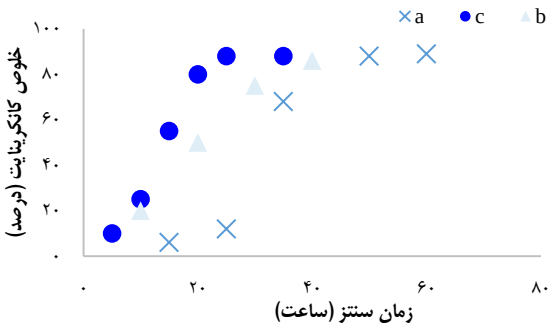
زئولیت‌های اصلاح شده حاصل به ترتیب S-۱ تا S-۶ نام‌گذاری شد. از آن‌جایی که مواد فعال سطحی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور کامل ناپدید می‌شوند، مقدار ماده فعال سطحی بارگذاری شده روی هر نمونه از طریق اندازه‌گیری کاهش وزن نمونه‌ها در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تعیین گردید (۱۵، ۶). به منظور اثبات بارگذاری HDTMABr روی سطح زئولیت‌ها، از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR یا Fourier transform infrared spectroscopy) در محدوده ۴۰۰ cm^{-1} تا ۴۰۰۰ با دستگاه JASCOFT (مدل IR-680) استفاده شد.

آزمایش‌های جذب نیترات: این آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته انجام گرفت و از نمک نیترات پتاسیم (شرکت Merck، آلمان) برای تهیه محلول‌های نیترات استفاده شد. پس از انتخاب زئولیت اصلاح شده بهینه، ایزوترم‌های جذب در سه دمای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد تعیین و با استفاده از مدل‌های Langmuir و Freundlich مدل‌سازی گردید. بر اساس نتایج پژوهش‌های پیشین (۸-۶)، زمان تماس در همه آزمایش‌ها، ۱۲ ساعت و pH برابر ۷ در نظر گرفته شد. برای اندازه‌گیری غلظت نیترات در محلول، از دو روش اسپکتروفوتومتر ماورای بنفش و Kjeldahl استفاده شد.

یافته‌ها

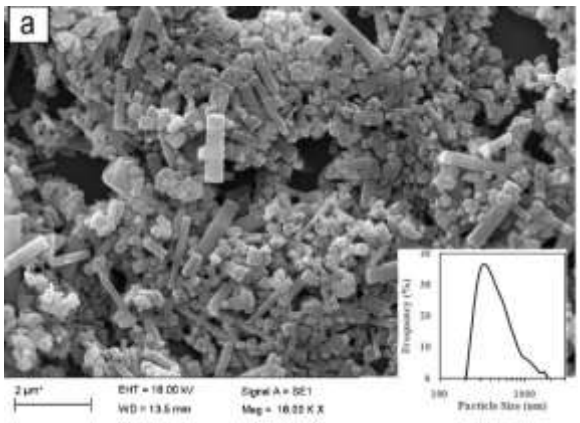
سنتز زئولیت کربنات کانکرینایت: بررسی طیف XRD فاز سنتز شده در زمان‌های مختلف نشان داد که کائولن ابتدا به فاز میانی سودولایت تبدیل شد و سپس با گذشت زمان کریستالیزاسیون کافی، به کانکرینایت تبدیل گردید. بر اساس مطالعه Barnes و همکاران (۱۶)، خلوص کانکرینایت حاصل در زمان‌های مختلف تعیین شد که در شکل ۱ قسمت a نشان داده شده است. همچنین، در شکل ۱ قسمت‌های b و c اثر قرار دادن نمونه در حمام فراصوت با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قبل از کریستالیزاسیون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. زمان اقامت در حمام فراصوت در قسمت b، ۴۵ دقیقه و در قسمت c، ۹۰ دقیقه بود.

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-24]
[DOI: 10.22122/jhsr.v13i1.2708]



شکل ۱. تغییرات خلوص کانکرینایت با زمان کریستالیزاسیون بدون پیش‌اقامت در حمام فراصوت (a)، ۴۵ دقیقه پیش‌اقامت (b) و ۹۰ دقیقه پیش اقامت (c)

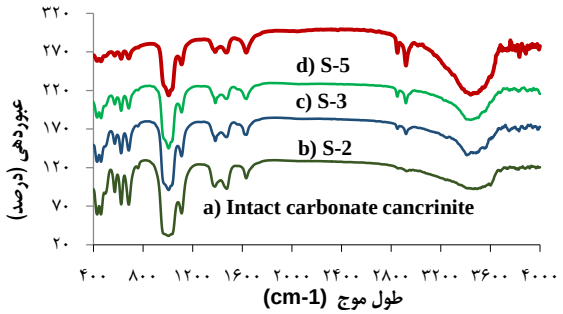
نمای SEM زئولیت سنتز شده در شکل ۲ آمده است. بر مبنای این شکل، زئولیت حاصل شده به صورت میله‌ای با طول متوسط ۶۵۰ نانومتر بود. ECEC زئولیت سنتز شده، ۰/۴۸ میلی اکی‌والان بر گرم تعیین گردید که بسیار بالاتر از زئولیت‌های طبیعی مورد استفاده در پژوهش‌های پیشین است (۹-۶). ECEC بالا، توجیه مناسبی برای اصلاح سطح این زئولیت به منظور حذف آنیون نیترات از آب می‌باشد.



شکل ۲. نمای SEM (Scanning electron microscope) زئولیت کربنات کانکرینایت با بزرگ‌نمایی ۱۸۰۰۰ برابر

بارگذاری ماده فعال سطحی روی سطح زئولیت‌ها: مقدار ماده فعال سطحی بارگذاری شده روی سطح نمونه های S-۱ تا S-۶ به ترتیب ۱۳/۴، ۵۲/۹، ۱۲۷/۹، ۲۲۱/۸، ۲۹۴/۳ و ۲۹۴/۱ گرم بر کیلوگرم اندازه گیری شد. به منظور اثبات بارگذاری ماده فعال سطحی روی سطح زئولیت، نتایج آزمون FTIR زئولیت کربنات کانکرینایت و زئولیت‌های اصلاح شده در شکل ۳ ارایه شده است.

کارایی زئولیت اصلاح نشده و زئولیت‌های اصلاح شده در حذف نیترات از محلول ppm ۱۰۰ خوراک، به صورت ناپیوسته و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت جاذب به محلول ۱ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت.

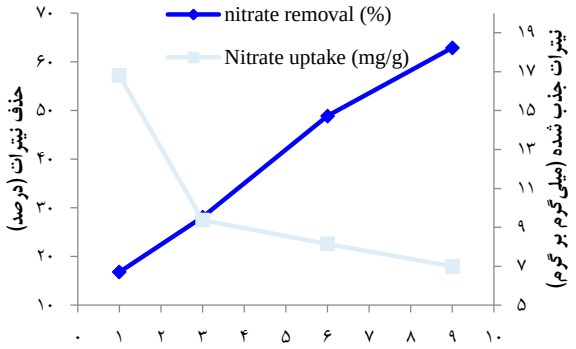


شکل ۳. طیف FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) زئولیت اصلاح نشده و نمونه‌های اصلاح شده S-۲، S-۳ و S-۵

میزان حذف نیترات زئولیت اصلاح نشده، ۳/۸ درصد و میزان حذف نمونه‌های S۱ تا S۵ به ترتیب ۴/۱، ۴/۷، ۷/۸، ۱۲/۳ و ۱۶/۸ درصد تعیین شد. بالاترین مقدار جذب نیترات، مربوط به بارگذاری ماده فعال سطحی به میزان دو برابر ECEC زئولیت (معادل ۱۶/۸ درصد) می‌باشد. در نتیجه، زئولیت اصلاح شده S-۵ به عنوان بهترین نمونه برای ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

مطالعات جذب نیترات با استفاده از زئولیت نمونه S-۵

اثر نسبت جاذب به محلول: اثر نسبت جاذب به محلول (دوز جاذب) بر روی درصد حذف نیترات و مقدار نیترات جذب شده از محلول با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شکل ۴ نشان داده شده است. آزمایش‌ها با استفاده از نمونه S-۵ و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت.



شکل ۴. اثر نسبت جاذب به محلول بر درصد حذف نیترات و میزان نیترات جذب شده

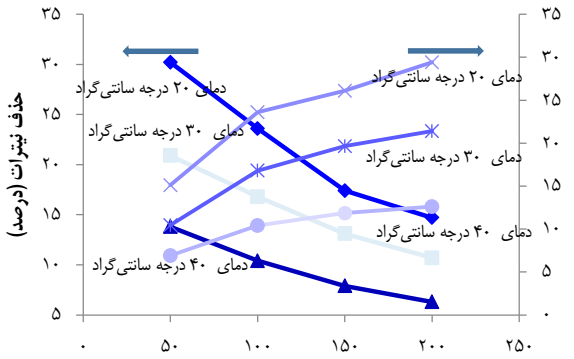
اثر غلظت اولیه نیترات

اثر غلظت اولیه نیترات بر درصد حذف نیترات (محور عمودی سمت چپ) و میزان حذف نیترات به ازای واحد جرم جاذب (محور عمودی سمت راست) در سه دمای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۵ نشان داده شده است. نسبت جاذب به محلول در این آزمایش‌ها، ۱ گرم بر لیتر بود. این یافته‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵۰ تا ppm ۲۰۰، درصد حذف در هر سه دما کاهش یافت و مقدار نیترات جذب شده افزایش پیدا کرد.

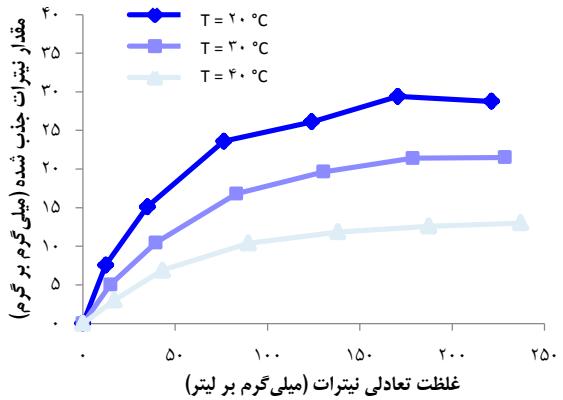
[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-24]
[DOI: 10.22122/jhsr.v13i1.2708]

جدول ۲. ایزوترم‌های جذب مورد استفاده (۱۷)

نوع ایزوترم	معادله	معادله خطی شده	پارامترها
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	q_e = ظرفیت تعادلی جاذب (میلی‌گرم بر گرم) q_m = حداکثر ظرفیت جاذب (میلی‌گرم بر گرم) C_e = غلظت تعادلی جزء جذب شونده در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) K_L = ثابت Langmuir (میلی‌گرم بر لیتر)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n}\ln(C_e)$	K_F (Freundlich ثابت) = ثابت تعادل جذب n–ثابت



شکل ۵. اثر غلظت اولیه نیترات بر درصد حذف و مقدار جذب نیترات توسط جاذب در سه دمای مختلف



شکل ۶. ایزوترم جذب نیترات روی زئولیت اصلاح شده در سه دمای مختلف (خطوط پر مربوط به مدل Langmuir می‌باشد)

ایزوترم‌های جذب

در شکل ۶، ایزوترم‌های جذب نیترات روی جاذب S-۵ در سه دمای مختلف نشان داده شده است. در پژوهش حاضر از ایزوترم‌های Langmuir و Freundlich به منظور توصیف فرایند جذب و مدل‌سازی داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. معادلات این دو مدل به همراه شاخص‌های آن‌ها در جدول ۲ معرفی شده‌اند. مقادیر تعیین شده برای شاخص‌های این دو مدل که با استفاده از شکل خطی این معادلات به دست آمده، در جدول ۳ ارایه شده است.

بحث

سنتز زئولیت کربنات کانکرینایت: نتایج شکل ۱ (قسمت a) نشان داد که برای دستیابی به حداکثر خلوص در روش هیدروترمال معمولی، حدود ۵۰ ساعت زمان نیاز است. بر اساس شکل ۱ (قسمت‌های b و c)، پیش‌اقامت به مدت ۴۵ و ۹۰ دقیقه در حمام فراصوت، منجر به کاهش زمان سنتز به میزان ۱۰ و ۲۵ ساعت می‌گردد.

جدول ۳. شاخص‌های ایزوترم‌های مورد استفاده برای جذب نیترات با استفاده از نمونه S-۵ در دماهای مختلف

نوع ایزوترم	شاخص	دما (درجه سانتی‌گراد)		
		۴۰	۳۰	۲۰
Langmuir	q_m (میلی‌گرم بر لیتر)	۱۷/۰۶	۲۸/۴۱	۳۵/۳۳
	K_L (میلی‌گرم بر لیتر)	۰/۰۱۴۹	۰/۰۱۵۵	۰/۰۲۳۱
	R^2	۰/۹۹۱	۰/۹۹۳	۰/۹۹۵
	R_L (C_i = ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)	۰/۵۷۳	۰/۵۶۳	۰/۴۶۴
	R_L (C_i = ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)	۰/۴۰۱	۰/۳۹۲	۰/۳۰۲
Freundlich	K_F	۰/۷۵۲	۱/۲۹۱	۲/۵۶۷
	۱/n	۰/۵۴۸	۰/۵۴۶	۰/۴۷۵
	R^2	۰/۹۳۵	۰/۹۵۶	۰/۹۵۱

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-24]
[DOI: 10.22122/jhsr.v13i1.2708]

دلیل این کاهش زمان چشمگیر که می‌تواند از لحاظ اقتصادی حایز اهمیت باشد، تشدید حلالیت کائولن و تبدیل آن به سودولایت و تسریع در هسته‌زایی کانکرینایت به دلیل نوع حرارت‌دهی و ارتعاشات فراصوت می‌باشد (۲۰-۱۸). از طرف دیگر، پیش‌اقامت با زمان‌های بیشتر، منجر به کاهش بیشتر زمان کریستالیزاسیون نمی‌گردد. در نتیجه، زمان بهینه استفاده از حمام فراصوت برای سنتز زئولیت مورد مطالعه، ۹۰ دقیقه بود.

بارگذاری ماده فعال سطحی روی سطح زئولیت‌ها:

همان‌گونه که از یافته‌های مقدار ماده فعال سطحی بارگذاری شده روی سطح زئولیت‌ها مشخص است، ارتباط مستقیمی بین میزان ماده فعال سطحی بارگذاری شده و غلظت آن در محلول وجود داشت. همچنین، حداکثر ماده فعال سطحی جذب شده، ۲۹۴/۳ گرم به ازای هر کیلوگرم زئولیت بود که در غلظت اولیه، ۴/۱ میلی‌مولار به دست آمد (زئولیت اصلاح شده S-۵). چنانچه از جرم مولکولی متوسط HDTMA+ (لایه اول جذب شده) و HDTMABr (لایه دوم جذب شده) برای محاسبه مقدار مول ماده فعال سطحی جذب شده استفاده شود، ۹۰۸/۳ میلی‌مول به ازای هر کیلوگرم حاصل می‌شود که می‌توان گفت حدود ۲۰۰ درصد ECEC زئولیت سنتز شده است. به دلیل این که سر آب‌دوست ماده فعال سطحی، اندازه بزرگ‌تری نسبت به حفرات زئولیت دارد و نمی‌تواند وارد حفرات شود، حداکثر مقدار ماده فعال سطحی جذب شده می‌تواند دو برابر ECEC زئولیت باشد (۸، ۷، ۱). طیف‌های FTIR زئولیت‌های اصلاح شده دارای دو پیک اضافه‌تر در طول موج‌های ۲۸۵۰ و ۲۹۲۰ cm^{-1} هستند که به ترتیب مربوط به پیوند کششی C-H متقارن و نامتقارن ماده فعال سطحی می‌باشد (۲، ۱). وجود این دو پیک، بیان کننده حضور ماده فعال سطحی روی سطح زئولیت‌ها می‌باشد. همچنین، شدت این پیک‌ها متناسب با مقدار ماده فعال سطحی بارگذاری شده است.

مطالعات جذب نیترات با استفاده از زئولیت نمونه S-۵

اثر نسبت جاذب به محلول: بر طبق یافته‌های شکل ۴، با افزایش نسبت جاذب به محلول از ۱ به ۹ گرم بر لیتر، میزان حذف نیترات از ۱۶/۸ به ۶۲/۹ درصد افزایش یافت. این افزایش به دلیل افزایش سطح و ظرفیت تبادل جاذب می‌باشد. بدیهی است که جهت دستیابی به غلظت پایین‌تر نیترات، باید از میزان جاذب بیشتری استفاده نمود. از طرف دیگر، افزایش نسبت‌های جاذب به محلول در نسبت‌های بالا، منجر به تغییر کمتری در میزان حذف می‌شود. بر خلاف درصد حذف، مقدار نیترات جذب شده که با واحد میلی‌گرم نیترات به ازای هر گرم جاذب بیان می‌شود، از ۱۶/۸ به ۷/۰ کاهش یافت. دلیل این کاهش، عدم اشباع برخی از سایت‌های جاذب که دارای انرژی بالاتری هستند، می‌باشد (۲۱).

اثر غلظت اولیه نیترات: در مقدار جاذب ثابت، درصد حذف نیترات با افزایش غلظت اولیه نیترات، کاهش یافت که این یافته به دلیل ثابت بودن سایت‌های جذب و افزایش یون نیترات داخل محلول، قابل انتظار می‌باشد. از سوی دیگر، با زیاد شدن غلظت اولیه نیترات، نیروی محرکه افزایش می‌یابد و سایت‌های با انرژی کمتر جاذب نیز اشباع می‌شوند. این امر منجر به افزایش مقدار نیترات جذب شده به ازای واحد جرم جاذب می‌گردد (۲۲، ۲۱).

ایزوترم‌های جذب: مقایسه ضرایب همبستگی (R^2) دو مدل Langmuir و Freundlich نشان می‌دهد که مدل Langmuir تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی داشت. K_L در مدل Langmuir، معیاری از انرژی پیوند طی عملیات جذب می‌باشد و بالا بودن مقادیر آن، نشان دهنده تمایل بالای جاذب در جذب نیترات است (۲۳). بر مبنای مدل Langmuir، q_m حداکثر ظرفیت جاذب در جذب نیترات به صورت تک لایه می‌باشد و در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۳۵/۳۳، ۲۸/۴۱ و ۱۷/۰۶ میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب پیش‌بینی شده است که بسیار بالاتر از زئولیت‌های طبیعی اصلاح شده در پژوهش‌های پیشین بود. با افزایش دما، q_m کاهش یافت که بیانگر گرمازا بودن فرایند جذب نیترات می‌باشد. R_L، فاکتور جداسازی بدون بعدی است که با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شود (۶) و در آن، C_0 غلظت اولیه نیترات می‌باشد. مقادیر R_L محاسبه شده با استفاده از دو غلظت اولیه ۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در دماهای مختلف، در جدول ۳ آمده است. همان‌گونه که یافته‌ها نشان می‌دهد، مقادیر R_L بین صفر و یک قرار دارد. این نتیجه نشان دهنده مطلوب بودن فرایند جذب می‌باشد (۲۳، ۶).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0}$$ رابطه ۱

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، زئولیت کربنات کانکرینایت با خلوص بالا با استفاده از ماده اولیه کائولن به روش هیدروترمال سنتز گردید. نتایج نشان داد که استفاده از پیش‌اقامت در حمام فراصوت، باعث کاهش شدید زمان سنتز به میزان کمتر از نصف می‌شود. همچنین، زئولیت کربنات کانکرینایت به دلیل داشتن ECEC بالا (۰/۴۸ میلی اکی‌والان بر گرم)، می‌تواند با استفاده از ماده فعال سطحی اصلاح شود و به طور مؤثری برای حذف نیترات از آب مورد استفاده قرار گیرد.

بر اساس مدل Langmuir، حداکثر ظرفیت جذب نیترات به صورت تک لایه در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۳۵/۳۳mg/g، ۲۸/۴۱ و ۱۷/۰۶ میلی‌گرم بر گرم بود که نشان دهنده توانایی بالای جاذب تهیه شده در حذف نیترات و همچنین، گرمازا بودن فرایند جذب می‌باشد.

تشکر و قدردانی

مطالعه حاضر برگرفته از پایان‌نامه مقطع دکتری مهندسی شیمی، مصوب دانشگاه صنعتی اصفهان می‌باشد. بدین وسیله از شرکت آب و فاضلاب استان اصفهان به جهت حمایت مالی این پژوهش، تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

References

1. Schick J, Caullet P, Paillaud Jean L, Patarin J, Mangold-Callarec C. Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. Microporous Mesoporous Mater 2010; 132(3): 395-400.
2. Gray NF. Drinking water quality: Problems and solutions. 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2008.
3. Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK. Handbook of zeolite science and technology. Boca Raton, FL: CRC Press; 2003.
4. Szostak R. Molecular sieves: Principles of synthesis and identification. New York, NY: Van Nostrand Reinhold; 1989.
5. Haggerty GM, Bowman RS. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. Environ Sci Technol 1994; 28(3): 452-8.

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.22122/jhsr.v13i1.2708]

6. Zhan Y, Lin J, Zhu Z. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. J Hazard Mater 2011; 186(2-3): 1972-8.
7. Schick J, Caullet P, Paillaud Jean L, Patarin J, Mangold-Callarec C. Nitrate sorption from water on a Surfactant-Modified Zeolite. Fixed-bed column experiments. Microporous Mesoporous Mater 2011; 142(2̄3): 549-56.
8. Guan H, Bestland E, Zhu C, Zhu H, Albertsdottir D, Hutson J, et al. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. J Hazard Mater 2010; 183(1-3): 616-21.
9. Tao Q, Hu M, Ma X, Xiang M, Zhang TC, Li C, et al. Simultaneous removal of ammonium and nitrate by HDTMA-modified zeolite. Water Sci Technol 2015; 72(11): 1931-9.
10. Hackbarth K, Gesing T, Fechtelkord M, Stief F, Buhl JC. Synthesis and crystal structure of carbonate cancrinite Na8[AlSiO4]6CO3(H2O)3.4, grown under low-temperature hydrothermal conditions. Microporous Mesoporous Mater 1999; 30(2̄3): 347-58.
11. Linares CF, Sanchez S, Urbina de Navarro C, Rodriguez K, Goldwasser Mireya R. Study of cancrinite-type zeolites as possible antacid agents. Microporous Mesoporous Mater 2005; 77(2̄3): 215-21.
12. Linares Carlos F, Simon Charles, Weller Mark T. Synthesis and characterization of the oxalate cancrinite-type zeolite. Microporous Mesoporous Mater 2011; 137(1̄3): 32-5.
13. Linares Carlos F, Colmenares M, Ocanto F, Valbuena O. Human bile sorption by cancrinite-type zeolites. Mater Sci Eng C 2009; 29(1): 350-5.
14. Calvo B, Canoira L, Morante F, Martinez-Bedia JM, Vinagre C, Garcia-Gonzalez JE, et al. Continuous elimination of Pb2+, Cu2+, Zn2+, H+ and NH4 + from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites. J Hazard Mater 2009; 166(2-3): 619-27.
15. Aghaii MD, Pakizeh M, Ahmadpour A. Synthesis and characterization of modified UZM-5 as adsorbent for nitrate removal from aqueous solution. Sep Purif Technol 2013; 113: 24-32.
16. Barnes MC, Addai-Mensah J, Gerson Andrea R. A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. Microporous Mesoporous Mater 1999; 31(3): 303-19.
17. Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. Adv Colloid Interface Sci 2011; 166(1-2): 36-59.
18. Wang B, Wu J, Yuan ZY, Li N, Xiang S. Synthesis of MCM-22 zeolite by an ultrasonic-assisted aging procedure. Ultrason Sonochem 2008; 15(4): 334-8.
19. Belviso C, Cavalcante F, Lettino A, Fiore S. Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash. Ultrason Sonochem 2011; 18(2): 661-8.
20. Pal P, Das JK, Das N, Bandyopadhyay S. Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. Ultrason Sonochem 2013; 20(1): 314-21.
21. Liu Q, Guo H, Shan Y. Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution. J Fluor Chem 2010; 131(5): 635-41.
22. Leyva-Ramos R, Jacobo-Azuara A, Diaz-Flores PE, Guerrero-Coronado RM, Mendoza-Barron J, Berber-Mendoza MS. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 2008; 330(1): 35-41.
23. Bhardwaj D, Sharma M, Sharma P, Tomar R. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. J Hazard Mater 2012; 227-228: 292-300.

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.22122/jhsr.v13i1.2708]

DOI: *10.22122/jhsr.v13i1.2708* *Published by Vesnu Publications*

Journal of Health System Research Received: 19.12.2015

Vol. 13, No. 1, Spring 2017 Accepted: 08.02.2016

Removal of Nitrate Anion from Water by Surfactant Modified Carbonate Cancrinite Zeolite

Mahdi Naghsh[1], Kayghobad Shams[2]

Original Article

Abstract

Background: High nitrate concentration in drinking water has negative effects on human health. The aim of this research was the synthesis and characterization of high purity carbonate cancrinite zeolite and its surface modification in order to remove nitrate anions from water.

Methods: High purity carbonate cancrinite zeolite was synthesized hydrothermally using kaolin. Synthesis time was reduced using bath ultrasound aging. After characterization, cationic surfactant modified zeolite was prepared. Optimally modified zeolite was used for removing nitrate from water.

Findings: High purity carbonate cancrinite zeolite was synthesized at 200 °C using kaolin in a mixture of 6 molar NaOH and 0.05 molar Na_2CO_3. The synthesis time was reduced to less than half by using bath ultrasound aging for 90 minutes. The high external cation exchange capacity (ECEC) of the synthesized zeolite justifies its surface modification for anion removal from water. Based on the Langmuir isotherm model, maximum monolayer nitrate adsorption capacity was predicted to be 35.33, 28.41, and 17.06 mg/g at 20, 30, and 40 °C, respectively.

Conclusion: High purity carbonate cancrinite zeolite with high ECEC can be synthesized using kaolin, and using bath ultrasound aging considerably reduces the synthesis time. Surfactant modified synthesized zeolite, compared to natural and other synthesized zeolite, can be effectively used for nitrate removal from water.

Keywords: Carbonate cancrinite zeolite, Bath ultrasound, Surfactant, Water, Anion, Nitrate removal, Adsorption, Carbonates, Adsorption isotherm

Citation: Naghsh M, Shams K. **Removal of Nitrate Anion from Water by Surfactant Modified Carbonate Cancrinite Zeolite.** J Health Syst Res 2017; 13(1): 119-25.

1- PhD Candidate, Department of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
2- Professor, Department of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
Corresponding Author: Kayghobad Shams, Email: k_shams@cc.iut.ac.ir

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.22122/jhsr.v13i1.2708]