

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

مهدی نقش^۱، کیقباد شمس^۲

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 هیدرотرمال و با استفاده از ماده اولیه کاتولن سنتز گردید و زمان سنتز آن با پیش‌آمد اصلاح سطح آن به منظور کاهش غلظت آنیون نیترات از آب بود.

یافته‌ها: زئولیت کربنات کانکرینایت با استفاده از ماده اولیه کاتولن، غلظت سود ۶ مولار و کربنات سدیم ۰/۰۵ مولار در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد با خلوص بالا سنتز گردید. زمان

سنتز این زئولیت با استفاده از ۹۰ دقیقه پیش‌آمد در حمام فراصوت، به کمتر از نصف کاهش یافت. طرفیت تبادل کاتیون خارجی (External Cation Exchange Capacity) (ECEC) بسیار بالای این زئولیت، اصلاح سطح آن به منظور حذف آنیون‌ها از آب را توجیه می‌کند. بر مبنای مدل Langmuir، حداکثر طرفیت جذب نیترات روی جاذب سنتزی در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی گراد به ترتیب ۲۸/۴۱، ۳۵/۳۳ و ۱۷/۰۶ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

نتیجه‌گیری: زئولیت کربنات کانکرینایت با خلوص و ECEC بالا، با استفاده از کاتولن و با پیش‌آمد اصلاح سطح آن 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 کیقاد، حذف آنیون نیترات از آب با استفاده از زئولیت کربنات کانکرینایت اصلاح شده با ماده فعال سطحی کاتیونی. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۶-۱۲۵ (۱): ۱۱۹-۱۲۵

پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۱۱/۱۹

دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۹/۲۸

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 سردرم 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 ماده فعال سطحی کاتیونی، از جمله جاذب‌های پرکاربرد و مورد توجه برای حذف نیترات می‌باشند. زئولیت‌ها، آلومنیوسیلیکات‌های بلوری هستند که به دلیل حضور اتم آلومنیوم، 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 (۳). به منظور استفاده از زئولیت‌ها برای حذف آنیون‌ها نیاز به تعییر بار سطح زئولیت می‌باشد. یکی از روش‌های

مرسوم و مؤثر برای تعییر 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) (ECEC) زئولیت است.

قاراگیری ماده فعال سطحی به صورت دو لایه روی سطح که در غلظت‌های بالاتر از غلظت بحرانی تشکیل (Critical micelle concentration) Micelle (CMC) رخ می‌دهد، منجر به تعییر بار سطح زئولیت و تمايل به جذب آنیون می‌شود (۴، ۵).

در سال‌های اخیر، کارایی زئولیت‌های طبیعی (کلینوپیولیت) اصلاح شده مختلفی در حذف نیترات از آب آشامیدنی مورد بررسی قرار گرفته است (۶-۷). 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 آلومنیوم

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

Email: k_shams@cc.iut.ac.ir

نویسنده مسؤول: کیقباد شمس

فراصوت (Sonica)، مدل (3200L) با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد و سپس به راکتور منتقل گردید و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد 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 تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMABr) یا Hexadecyltrimethylammonium bromide (Merck، آلمان) استفاده گردید. برای این منظور، ۴۰۰ میلی گرم از زئولیت سنتز شده در تماس با ۱۰۰ میلی لیتر محلول ماده فعال سطحی با غلظت های مختلف (۰/۲، ۰/۸، ۱/۷، ۰/۸، ۳/۰، ۴/۱ و ۴/۸ میلی مولار) برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از آن، جداسازی جامدات از محلول با استفاده از سانتریفوگو 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.

زئولیت های اصلاح شده حاصل به ترتیب S-۱ تا S-۶ نام گذاری شد. از آن جایی که مواد فعال سطحی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به طور کامل تا پذید می شوند، مقدار ماده فعال سطحی بارگذاری شده روی هر نمونه از طریق اندازه گیری کاهش وزن نمونه ها در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد تعیین گردید (۱۵، ۱۶). به منظور اثبات بارگذاری HDTMABr روی سطح زئولیت ها، از آزمون طیف سنتجی مادون قرمز (FTIR) Fourier transform infrared spectroscopy) در محدوده ۴۰۰ cm⁻¹ تا ۴۰۰۰ با دستگاه JASCOFT (مدل IR-680) استفاده شد.

آزمایش های جذب نیترات: این آزمایش ها به صورت ناپیوسته انجام گرفت و از نمک نیترات پتاسیم (شرکت Merck، آلمان) برای تهیه محلول های نیترات استفاده شد. پس از انتخاب زئولیت اصلاح شده بهینه، ایزو ترم های جذب در سه دمای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی گراد تعیین و با استفاده از مدل های Freundlich و Langmuir پیشین (۶-۸)، زمان تماس در همه آزمایش ها، ۱۲ ساعت و pH برابر ۷ در نظر گرفته شد. برای اندازه گیری غلظت نیترات در محلول، از دو روش اسپکترو فوتومتر ماورای بنش و Kjeldahl استفاده شد.

یافته ها

سنتز زئولیت کربنات کانکرینایت: بررسی طیف XRD فاز سنتز شده در زمان های مختلف نشان داد که کاتولن اینتا 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 زمان های مختلف تعیین شد که در شکل ۱ قسمت a نشان داده شده است. همچنین، در شکل ۱ قسمت های b و c اثر قرار دادن نمونه در حمام فراصوت با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قیل از کریستالیزاسیون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. زمان اقامت در حمام فراصوت در قسمت b ۴۵ دقیقه و در قسمت c ۹۰ دقیقه بود.

واحد، دارای CEC تئوری بسیار بالای (۹/۱۶ میلی اکی ولان به ازای هر گرم) می باشد و انتظار می رود که ECEC با لایی نیز داشته باشد. بنابراین، برای اصلاح سطح و استفاده در حذف آبیون نیترات بسیار مؤثر باشد. این زئولیت برخلاف سایر زئولیت ها، در چارچوب خود دارای آبیون می باشد و با آبیون های مختلف متون موجود نشان می دهد که تلاشی جهت کاهش زمان سنتز و تغییر 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 کاتولن، مشخصه بایی و شناسایی آن و تغییر و اصلاح سطح زئولیت سنتز شده برای حذف نیترات از آب بود.

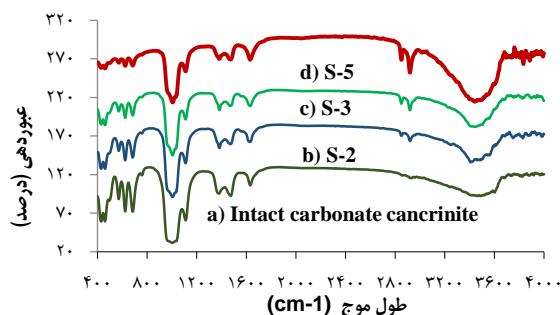
روش ها

زئولیت کربنات کانکرینایت به روشن هیدرولیم و با استفاده از ماده اولیه کاتولن (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 کاتولن به ۴۵ میلی لیتر 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، ماده اولیه به راکتور استیل با بوشش داخلی تلفون منتقل گردید و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد 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 طیف برداری با پراش اشعه ایکس (Philips X'Pert power diffractometer) استفاده گردید. همچنین، به منظور بررسی مورفولوژی زئولیت سنتز شده، از آزمون میکروسکوپ الکترونی روشی (Philips، XL30) (SEM) یا Scanning electron microscope) استفاده ECEC زئولیت سنتز شده بر اساس روش Calvo و همکاران (۱۴) تعیین گردید.

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

اجزا	درصد وزنی
۲۶/۵۷	SiO _۲
۳۷/۲۰	Al _۲ O _۳
۰/۲۶	CaO
۰/۸۱	Fe _۲ O _۳
۰/۹۸	K _۲ O
۰/۱۶	TiO _۲
۱۲/۹۲	L.O.I
۱۰۰	جمع کل

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 طرف درسته برای مدت مشخص (۴۵، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) در حمام

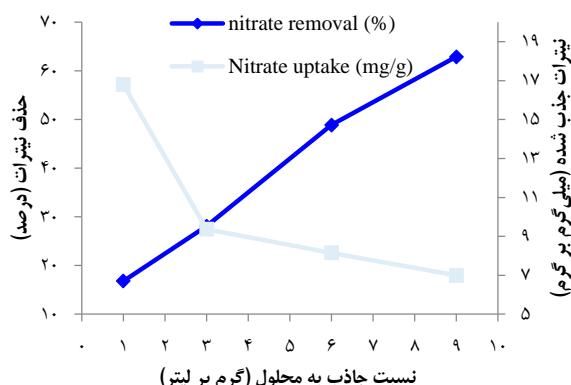


شکل ۳. طیف فourier transform infrared spectroscopy (FTIR) زئولیت اصلاح نشده و نمونه‌های اصلاح شده S-۵، S-۳، S-۲ و

میزان حذف نیترات زئولیت اصلاح نشده، ۳/۸ درصد و میزان حذف نمونه‌های S۱ تا S۵ به ترتیب ۴/۱، ۴/۷، ۴/۸، ۱۲/۳، ۷/۸ و ۱۶/۸ درصد تعیین شد. بالاترین مقدار جذب نیترات، مربوط به بارگذاری ماده فعال سطحی به میزان کویسیلیزاسیون بدون ECEC زئولیت (معادل ۱۶/۸ درصد) می‌باشد. در تتجه، 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

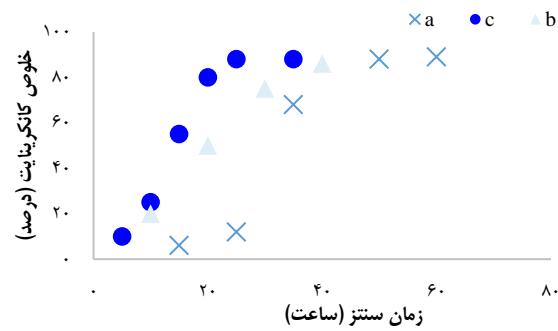
اثر نسبت جاذب به محلول: اثر نسبت جاذب به محلول (دوز جاذب) بر روی درصد حذف نیترات و مقدار نیترات جذب شده از محلول با غالظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شکل ۴ نشان داده شده است. آزمایش‌ها با استفاده از نمونه S-۵ و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت.



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

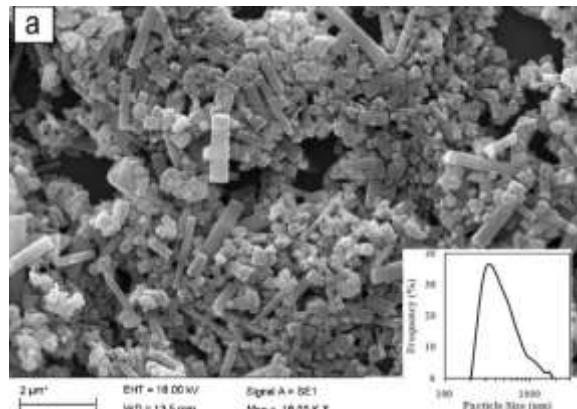
اثر غالظت اولیه نیترات

اثر غالظت 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 ۳۰، ۴۰ و ۵۰ 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 غالظت اولیه نیترات از ۵۰ ppm تا ۲۰۰ ppm، درصد حذف در هر سه دما کاهش یافت و مقدار نیترات جذب شده افزایش پیدا کرد.



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

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



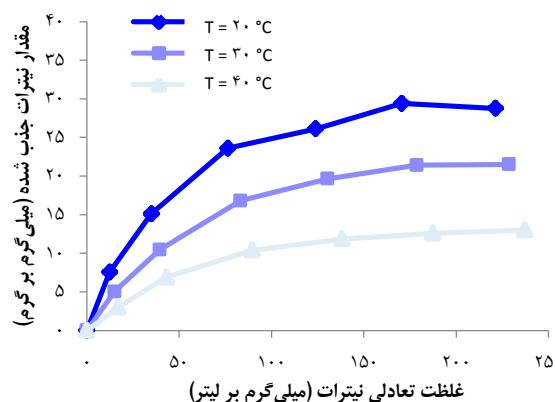
شکل ۲. نمای (Scanning electron microscope) SEM زئولیت کربنات کانکرینایت با بزرگنمایی ۱۸۰۰ برابر

بارگذاری ماده فعال سطحی روی سطح زئولیت‌ها: مقدار ماده فعال سطحی بارگذاری شده روی سطح نمونه‌های S-۶ تا S-۱ به ترتیب ۵۲/۹، ۱۳/۴، ۲۹۴/۳، ۲۲۷/۹ و ۲۹۴/۱، ۲۲۷/۸، ۲۹۴/۱ و ۲۹۴/۱ 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.

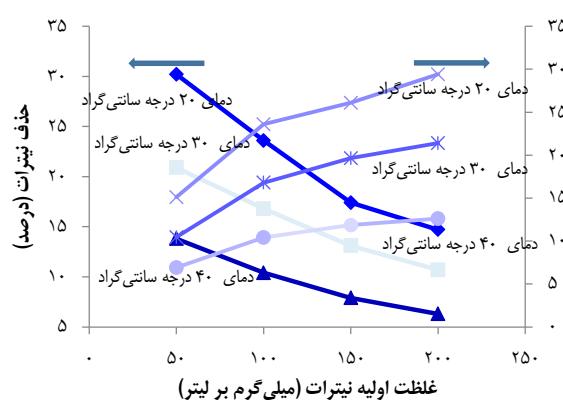
کارایی زئولیت اصلاح نشده و زئولیت‌های اصلاح شده در حذف نیترات از محلول ۱۰۰ ppm خوارک، به صورت ناپیوسته و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت جاذب به محلول ۱ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۲. ایزوترم‌های جذب مورد استفاده (۱۷)

پارامترها	معادله خطی شده	معادله	نوع ایزوترم
$q_e = q_m \frac{C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Langmuir	
$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	Freundlich	



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



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

بحث

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

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.

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

دما (درجه سانتی گراد)	شاخص	نوع ایزوترم
۲۰	q_m (میلی گرم بر لیتر)	Langmuir
۳۰	K_L (میلی گرم بر لیتر)	
۴۰	R'	
۲۵/۳۳	$28/41$	$17/0.6$
۰/۰۲۲۱	$0/0.155$	$0/0.149$
۰/۹۹۵	$0/993$	$0/991$
۰/۴۶۴	$0/563$	$0/573$
۰/۲۰۲	$0/392$	$0/401$
۲/۵۶۷	$1/291$	$0/752$
۰/۴۷۵	$0/046$	$0/548$
۰/۹۵۱	$0/956$	$0/935$
	$R_L = C_i / 50$	$R_L = C_i / 200$
	K_F	Freundlich
	$1/n$	
	R'	

با زیاد شدن غلظت اولیه نیترات، نیروی محرکه افزایش می‌باید و سایت‌های با انرژی کمتر جاذب نیز اشباع می‌شوند. این امر منجر به افزایش مقدار نیترات جذب شده به ازای واحد جرم جاذب می‌گردد (۲۱، ۲۲).

ایزوتوپ‌های جذب: مقایسه ضرایب همبستگی (R^*) دو مدل Langmuir و Freundlich نشان می‌دهد که مدل Langmuir تطبیق بهتری باداده‌های 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 جذب در جذب نیترات به صورت تک لایه می‌باشد و در دماهای ۳۰، ۳۵/۳۳، ۴۱، ۴۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۱۷/۰۶، ۲۸/۴۱ و ۲۸/۴۳ 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 گرمایزاً 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 (۶، ۲۳).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad 1$$

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، زئولیت کربنات کانکرینایت با خلوص بالا با استفاده از ماده اولیه کاتولن به روش هیدرورتمال سنتز گردید. تایپ 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 اکی والان 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 ۳۰، ۴۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۱۷/۰۶، ۲۸/۴۱ و ۲۸/۴۳ mg/g میلی‌گرم بر گرم بود که نشان دهنده توانایی بالای جاذب تهیه شده در حذف نیترات و همچنین، گرمایزاً 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.

دلیل این کاهش زمان چشمگیر که می‌تواند از لحاظ اقتصادی حائز اهمیت باشد، تشدید حلالیت کاتولن و تبدیل آن به سودولايت و تسريع در هسته‌زایی کانکرینایت به دلیل نوع حرارت‌دهی و ارتعاشات فراصوت می‌باشد (۱۸-۲۰). 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 در ازای هر کیلوگرم زئولیت بود که در غلظت اولیه، ۴/۱، ۲۹۴/۳ میلی‌مولار به ازای هر کیلوگرم زئولیت اصلاح شده (S-۵). چنانچه از جرم مولکولی متوسط (HDTMABr) (ازای اول جذب شده) و درصد ECEC زئولیت سنتز شده است. به دلیل این که سر آب درست 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 زئولیت باشد (۶، ۷). طیف‌های FTIR زئولیت‌های اصلاح شده ECEC در ارای دو پیک اختلاف تر در طول موج های ۲۸۵۰ و ۲۹۲۰ cm⁻¹ هستند که به ترتیب مربوط به پیوند کشنی H-C-H متقارن و نامتقارن ماده فعال سطحی می‌باشد (۶). وجود این دو پیک، بیان کننده حضور ماده فعال سطحی روی سطح بارگذاری شده است.

مطالعات جذب نیترات با استفاده از زئولیت نمونه ۵

اثر نسبت جذب به محلول: بر طبق یافته‌های شکل ۴، با افزایش نسبت جذب 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 پایین تر 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. برخلاف 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 اثرهای تبادلی 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،

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(23): 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 $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3.4}$, grown under low-temperature hydrothermal conditions. *Microporous Mesoporous Mater* 1999; 30(23): 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(23): 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(13): 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 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^+ and NH_4^+ 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.

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

Mahdi Naghsh¹, Kayghobad Shams²

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 Na₂CO₃. 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