



مدل سازی فرآیند حذف نیترات از آب در ستون جاذب حاوی رزین Purolite A-400 با

استفاده از مدل توماس

سید علی موسوی، حسین اسدی

به ترتیب، مربی گروه مهندسی آب و استاد یار گروه خاکشناسی، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان
mousavi@guilan.ac.ir

چکیده

به منظور بررسی کارایی ستون جاذب حاوی رزین آنیونی Purolite A-400 در حذف نیترات از آب در فرایند تبادل یونی، آزمایش‌های دینامیک با عبور جریان محلول‌های استاندارد با غلظت‌های 75 و 150 میلی‌گرم در لیتر نیترات انجام شد. پس از انجام آزمایش‌ها ویژگی‌های دینامیکی فرایند جذب با مدل‌سازی منحنی‌های شکست با بهره‌گیری از مدل توماس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها در تمام مسیر منحنی‌های شکست انطباق بسیار خوبی با مدل توماس داشت و پارامترهای دینامیکی فرآیند با دقت بسیار خوبی توسط این مدل تعیین گردید.

کلمات کلیدی: منحنی شکست، مدل توماس، نقطه اشباع، نقطه شکست.

مقدمه

در اثر مصرف آب آشامیدنی حاوی نیترات زیاد، در سیستم گوارشی نیتروزامین تولید شده که عامل سرطان بوده و بعلاوه احتمال بروز بیماری‌هایی همچون متهموگلوبینمیا را به ویژه در اطفال و نوزادان افزایش می‌دهد (میزوتا و همکاران 2004). مطابق استاندارد ملی ایران (1388)، حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب شرب، 50 میلی‌گرم در لیتر برحسب است. از بین روش‌های مختلف حذف نیترات از آب، فرایند تبادل یونی به علت سهولت اجرا، هزینه کم، کارایی بالا و امکان بازیابی مجدد، مناسب‌ترین روش می‌باشد (بومیدینه و آشور 2004). فرآیند تبادل یونی جهت حذف نیترات، شامل عبور آب از بستر رزین حاوی رزین‌های دارای قدرت تبادل آنیونی بالا است. عملیات تبادل یونی معمولاً با استفاده از بستر ثابت رزین که در داخل ستون استوانه‌ای قائم قرار داده شده است، انجام می‌شود. در بیش‌تر موارد آزمایش‌های تعادلی و سینماتیکی جذب، با آزمایش ستون دینامیک، به منظور تعیین ابعاد سیستم، زمان تماس لازم و مقادیر مورد نیاز رزین، تکمیل می‌گردد. این اطلاعات از منحنی‌های شکست¹ استخراج می‌شود (حمدائویی 2009).

در این پژوهش حذف نیترات از آب در فرایند تبادل یونی به وسیله ستون جاذب محتوی رزین آنیونی غیر انتخابی Purolite A-400 مورد بررسی قرار گرفته است. جهت پیش‌بینی ویژگی‌های دینامیکی رزین مذکور در ارتباط با حذف نیترات از محلول‌های استاندارد، داده‌های مربوط به جریان خروجی از ستون با مدل توماس، مقایسه شده است.

مواد و روشها

در مدل‌سازی فرایند جذب در ستون جاذب با بستر ثابت، رفتار دینامیکی ستون به وسیله منحنی شکست توصیف می‌شود (چو 2004) و در این راستا، نقطه‌ی شکست و اشباع²، و حجم بستر³ در توصیف و مقایسه فرایند کاربرد دارند. در طی فرایند جذب در ستون جاذب، نقطه‌ی شکست زمانی فرا می‌رسد که غلظت یون (نیترات) در جریان خروجی به 3

1- Breakthrough curves

2 - Exhaustion point

3 - Bed volume



تا 5 درصد غلظت آن در جریان ورودی برسد (پائول چن و همکاران 2003). نقطه‌ی اشباع نیز زمانی فرا می‌رسد که غلظت یون در جریان خروجی به مقدار ثابتی برسد، هرچند که بستر ستون به طور کامل اشباع نشده باشد (لودریو و همکاران 2006 b). حجم بستر (BV) به صورت نسبت حجم آب تصفیه شده به حجم ماده جاذب در ستون تعریف می‌شود (پائول چن و همکاران 2003). متناسب با دبی جریان عبوری از ستون، Q (L/hr)، و حجم ستون جاذب V (mL)، در هر زمان از شروع فرایند t (hr)، تعداد حجم بستر از رابطه‌ی [1] محاسبه می‌شود:

$$BV = \frac{Qt}{1000V} \quad [1]$$

با توجه به شکل منحنی شکست، ظرفیت جذب ستون را می‌توان به صورت مقدار یون جذب شده در واحد جرم ستون (رزین) با استفاده از رابطه [2] محاسبه و با مقدار مشاهداتی مقایسه کرد (ژو و همکاران 2004):

$$q_m = \frac{(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt) Q C_0}{M} = \frac{(BV_e - \int_{BV_b}^{BV_e} f(BV) dBV) Q C_0}{M} \quad [2]$$

که در آن؛ q_m مقدار یون (نیترات) جذب شده در واحد جرم ماده ستون جاذب ($\text{mg_NO}_3/\text{g_bed}$)؛ Q ، دبی جریان (L/hr)؛ C_0 ، غلظت یون (نیترات) در محلول ورودی ($\text{mg_NO}_3/\text{L}$)؛ M ، جرم خشک مواد ستون (g)؛ t_e و BV_e ، به ترتیب زمان (hr) و حجم بستر نقطه‌ی اشباع؛ t_b و BV_b ، به ترتیب زمان (hr) و حجم بستر نقطه‌ی شکست؛ و $f(t)$ و $f(BV)$ ، توابع منحنی شکست است. $f(t)$ تابع تغییرات زمانی و $f(BV)$ تابع تغییرات حجم بستری غلظت نرمال شده‌ی جریان خروجی از ستون (C/C_0) است. تابع $f(t)$ را می‌توان با استفاده از مدل‌های ریاضی مختلفی که برای توصیف فرایند جذب در ستون‌های جاذب ارائه شده‌اند، تخمین زد.

آزمایش‌ها در یک استوانه‌ی شیشه‌ای با قطر داخلی 27 میلی‌متر و ارتفاع 50 سانتی‌متر انجام شد که تا ارتفاع 20 سانتی‌متر توسط رزین شستشو و دانه‌بندی شده‌ی Purolite A-400 پر می‌گردید. ستون با استفاده از جرم مشخصی رزین خشک پر شده و باقی‌مانده رزین جهت تعیین جرم رزین داخل ستون دوباره توزین گردید. آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه و با دو محلول استاندارد نیترات با غلظت‌های 75 و 150 میلی‌گرم در لیتر انجام شد. جهت تهیه محلول‌های استاندارد نیترات، نیترات سدیم (NaNO_3) مورد استفاده قرار گرفت. در هر آزمایش، جریان حاوی غلظت مشخص نیترات تا نقطه‌ی اشباع (غلظت نیترات در جریان خروجی به مقدار ثابت برسد)، از ستون جاذب عبور داده شد. نمونه‌برداری از آب تصفیه‌شده خروجی ستون در زمان‌های مختلف آزمایش انجام شد و غلظت نیترات در نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید.

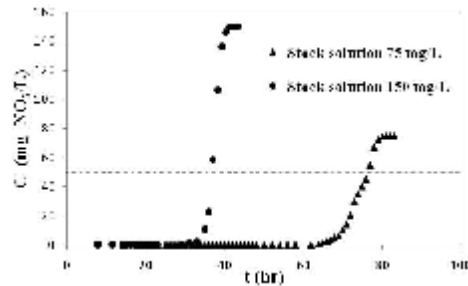
نتایج و بحث

پس از اجرای آزمایش‌های ستون جاذب با محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات، منحنی تغییرات غلظت نیترات خروجی از ستون‌ها به ازای زمان آزمایش در شکل 1 ترسیم شده است. نتایج نشان داد که در محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات، به ترتیب بعد از 76 و 37 ساعت، غلظت نیترات در آب تصفیه شده از حد مجاز استاندارد ملی تجاوز کرد. همچنین به ترتیب بعد از گذشت 81 و 41 ساعت، ستون جاذب به طور کامل اشباع شده و بعد از آن توانی برای جذب نداشت.

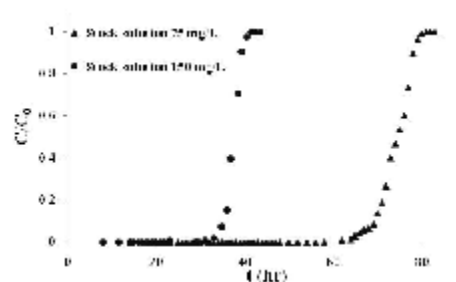
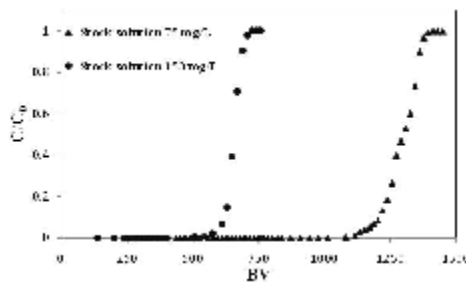
منحنی‌های شکست مربوط به آزمایش ستون جاذب به ازای زمان و حجم بستر در شکل‌های 2 و 3 ترسیم شده است. با توجه به نتایج، می‌توان مشاهده کرد که برای محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات، نقاط شکست منحنی‌ها به ترتیب در زمان‌های 65 و 33 ساعت و حجم بسترهای 1135 و 575 رخ داده است. نقاط اشباع (به ازای



ثابت ماندن غلظت نیترات در جریان خروجی) نیز به ترتیب در زمان‌های 81 و 41/5 ساعت و حجم بسترهای 1415 و 725 رخ داده است.



شکل 1- تغییرات غلظت نیترات جریان خروجی از ستون جاذب آزمایش



شکل 2- منحنی شکست زمانی ستون جاذب آزمایش

شکل 3- منحنی شکست حجم بستری ستون جاذب آزمایش

منحنی‌های شکست آزمایش‌های ستون جاذب را می‌توان با مدل‌های ریاضی مختلف توصیف و پارامترهای دینامیکی مفیدی که در طراحی فرایند نیترات‌زدایی در مقیاس پایلوت و صنعتی کاربرد دارند را از این مدل‌سازی‌ها استخراج نمود. از بین مدل‌های مختلفی که برای این منظور ارائه شده است، مدل توماس، از عمومی‌ترین مدل‌هایی است که در سطح وسیعی از آن استفاده می‌شود (مالکوک و نوح اوغلو 2006). مدل توماس بر اساس معادله‌ی بقای جرم (توماس 1948) و با این فرض که تعادل جذب از مدل لانگمویر بدون پراکنش محوری پیروی کند (بارال و همکاران 2009)، توسعه یافته است. بیان ریاضی مدل توماس به شکل معادله‌ی [3] است:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH} q_m M}{Q} - k_{TH} C_0 t\right)} \quad [3]$$

در این رابطه، C ، غلظت یون (نیترات) در محلول خروجی از ستون $(\text{mg_NO}_3/\text{L})$ ، C_0 ، غلظت یون (نیترات) در محلول ورودی به ستون $(\text{mg_NO}_3/\text{L})$ ، k_{TH} ، ضریب سینتیکی یا ثابت نرخ جذب توماس $(\text{L hr}^{-1} \text{mg}^{-1})$ ، q_m ، ظرفیت جذب یا حداکثر یون (نیترات) جذب شده در واحد جرم مواد ستون جاذب $(\text{mg_NO}_3/\text{g_bed})$ ، M ، جرم خشک مواد ستون (g) ، و t ، زمان از شروع فرایند است. فرم خطی شده مدل توماس به شکل زیر است:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{TH} q_m M}{Q} - k_{TH} C_0 t \quad [4]$$

با استفاده از رابطه [4]، ضریب نرخ جذب توماس k_{TH} و ظرفیت جذب q_m را می‌توان از ترسیم $\ln((C_0/C) - 1)$ در برابر t تعیین کرد. در این تحقیق جهت بررسی نکویی برازش، علاوه بر ضریب تبیین (R^2) ، آزمون آماری χ^2 نیز مد نظر قرار گرفته است. در جدول 1 مقادیر پارامترهای آماری حاصل از برازش مدل توماس بر نتایج آزمایش‌ها به همراه



پارامترهای دینامیکی فرایند جذب ارائه شده است. با توجه به پارامترهای آماری مندرج در این جدول، به جهت بالا بودن مقادیر ضریب تبیین و همچنین پایین بودن مقادیر مربع کی می توان گفت که مدل سازی با دقت بسیار خوبی انجام شده است.

مقایسه مقادیر پارامتر q_m برای محلول های استاندارد 75 و 150 میلی گرم بر لیتر نیترات، نشان می دهد که ظرفیت جذب تغییر معنی داری نداشته و ثابت مانده است، ولی مقایسه مقادیر ضریب سینتیکی جذب نشان می دهد که سرعت جذب محلول استاندارد 150 میلی گرم بر لیتر نیترات نسبت به محلول 75 میلی گرم کاهش یافته است، زیرا بدیهی است که رزین در این حالت زودتر به نقطه اشباع نزدیک شده و لذا سرعت جذب کاهش یافته است.

جدول 1- پارامترهای آماری و دینامیکی برازش مدل توماس بر نتایج غلظت نرمال شده جریان خروجی از ستون جاذب

پارامترهای مدل		پارامترهای آماری			جریان ورودی
q_m (mg/g _{bed})	k_{TH} (L hr ⁻¹ mg ⁻¹)	α	χ^2	R ²	
211/46	0/0066	0/005	0/11	0/93	محلول 75 mg/L
214/77	0/0056	0/005	0/17	0/96	محلول 150 mg/L

منابع

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، 1388. آب آشامیدنی- ویژگی های فیزیکی و شیمیایی. استاندارد ملی ایران 1053، تجدید نظر پنجم.

- Baral SS, Das N, Ramulu TS, Sahoo SK, Das SN and Roy Chaudhury G, 2009. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 161: 1427-1435.
- Boumediene M and Achour D, 2004. Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion. *Desalination* 168: 187-194.
- Chu KH, 2004. Improved fixed-bed models for metal biosorption. *Chemical Engineering Journal* 97: 233-239.
- Hamdaoui O, 2009. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials* 161: 737-746.
- Lodeiro P, Herrero R and Sastre de Vicente ME, 2006. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials* B137: 1649-1655.
- Malkoc E and Nuhoglu Y, 2006. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* B135: 328-336.
- Mizuta K, Matsumoto T, Hatate Y, Nishihara K and Nakanishi T, 2004. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresource Technology* 95: 255-257.
- Paul Chen J, Yoon JT and Yiacoumi S, 2003. Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns. *Carbon* 41: 1635-1644.
- Thomas HC, 1948. Chromatography: A problem in kinetics, *Annals of the New York Academy of Sciences* 49: 161-182.
- Zhou D, Zhang L, Zhou J and Guo S, 2004. Development of a fixed-bed column with cellulose/chitin beads to remove heavy-metal ions. *Journal of Applied Polymer Science* 94: 684-691.