



مقایسه ویژگی‌های جذب نیترات بر کربن فعال و بیوچار

مصطفی مارزی^۱، محسن فرح بخش^۲
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی و حاصلخیزی دانشگاه تهران، ۲- استادیار و عضو هیأت علمی گروه علوم و مهندسی خاک
دانشگاه تهران

چکیده

در این مطالعه پودر کربن فعال از شرکت مریک تهیه و بیوچار با حرارت دادن الیاف خرما در کوره الکتریکی تولید شد و به عنوان جاذب نیترات از محلولهای آبی مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی جذب نیترات با روش پیمانه‌های انجام شد و جذب نیترات در زمانها، غلظت اولیه و دماهای متفاوت بررسی شد. شرایط بهینه برای جذب نیترات شامل ۵/۰ گرم جاذب در ۲۰ میلیلیتر محلول نیترات، زمان ۱۵ دقیقه، دمای ۱۰ درجه سانتیگراد و pH های خنثی بدست آمد و در این شرایط راندمان جذب نیترات ۹۸/۹۲ و ۹۸/۸۲ و ۰ درصد برای بیوچار و پودر کربن فعال به ترتیب تعیین شد. نتایج نشان داد که بیوچار تولید شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد موثرتر از پودر کربن فعال نیترات را از محلولهای آبی خارج میکند.

واژه های کلیدی: بیوچار، کربن فعال، نیترات

مقدمه

در سالهای اخیر آلودگی نیترات در آبهای زیرزمینی یک نگرانی روبه رشد در سراسر جهان است (اوتا و همکاران ۲۰۱۳). افزایش جمعیت باعث افزایش مصرف کودهای نیتروژنه در کشاورزی شده است. افزایش استفاده از کودهای نیتروژنه باعث تجمع در محصولات گیاهی و مصرف انسان از این گیاهان (کاهو، اسفناج) باعث افزایش نیترات در بدن انسان میشود. آژانس ایمنی محیطی ایالات متحده^{۱۱} ماکزیمم غلظت نیترات در آب آشامیدنی را ۴۵ میلیگرم در لیتر و سازمان بهداشت جهانی و اتحادیه اروپا ماکزیمم غلظت نیترات برای آب آشامیدنی ۵۰ میلیگرم بر لیتر اعلام کردهاند (برایان و وان گرینسون ۲۰۱۳). بدلیل پایداری و حلالیت بالای نیترات، این ترکیب تمایل کمی برای رسوب و جذب از خود نشان میدهد و بنابراین خارج سازی آن از آب با روشهای مرسوم مشکل است (اسلام و پاتال ۲۰۱۰). چندین روش فیزیکیوشیمیایی و بیولوژیکی برای خارجسازی نیترات اضافی از آبها وجود دارد. از جمله این روشها میتوان به جذب، تبادل یونی^{۱۲}، اسمز معکوس^{۱۳}، الکترودیالیز^{۱۴}، دنیتریفیکاسیون^{۱۵}، رشد جلبکها در محصولات دفعی و ترکیب ازونیزاسیون^{۱۶} و فیلتراسیون با شن و کربن فعال را میتوان نام برد (لوگاناتان و همکاران ۲۰۱۳). در این میان روشهای جذبی نسبتا هزینه کمتری دارند. چندین جاذب طبیعی و یا ساخته شده به صورت مصنوعی برای خارجسازی نیترات از سیستمهای آبی و پسابها در دسترس هستند که شامل سیپولایت^{۱۷} (ازترک و بکتاس ۲۰۰۴)، گل سرخ^{۱۸} (سینگلوقلو و همکاران ۲۰۰۶)، کربن فعال^{۱۹}، کیتوسان^{۲۰} (جعفری و همکاران، ۲۰۰۴)، اشباع سطح با فلزات و اکسید فلزات بوسیله کلرید روی (باتناگار و همکاران، ۲۰۰۸)، اکسی کلرید زیرکونیم (گوپتا و همکاران ۲۰۰۹)، و اکسید منگنز (ژانگ و همکاران ۲۰۱۲)، پسماندهای کشاورزی (اورلاندو و همکاران، ۲۰۰۲)، زیتوده گیاه (یو و همکاران ۲۰۱۲)، آمینورس^{۲۱} (لی و همکاران ۲۰۱۲) و ورقههای نانوتیوب کربن^{۲۲} (افخمی و همکاران، ۲۰۰۷)، و بیوچار^{۲۳} (چینتالا و همکاران ۲۰۱۳) میباشد. کربن فعال شده بطور گسترده برای خارج سازی آلایندههای آلی و غیر آلی از آب و پساب مورد استفاده قرار میگیرد (هو و چیانگ، ۲۰۰۱). سطح ویژه بالای کربن فعال شده باعث میشود که راندمان بالایی در خارج سازی ترکیبات محلول داشته باشد. آلودگی منابع آب به نیترات در کشور فزاینده است بنابراین مطالعه‌های روشهایی که با هزینه کمتر و راندمان بالاتر توانایی خارجسازی نیترات را داشته باشند، ضروری به نظر می‌رسد. کربن فعال و بیوچار

^{۱۱} U.S. Environmental Protection Agency (EPA)

^{۱۲} Ion exchange

^{۱۳} Reverse osmosis

^{۱۴} Electrodialysis

^{۱۵} Denitrification

^{۱۶} Ozonization

^{۱۷} Sepiolite

^{۱۸} Red mud

^{۱۹} Active carbon

^{۲۰} Chitosan

^{۲۱} Aminoclay

^{۲۲} Carbon nanotube sheets

^{۲۳} Biochar

را می‌توان از موادی که ارزش اقتصادی چندانی نداشته و بعضاً مشکل دفع نیز دارند، تولید و برای خارج‌سازی نیترات از منابع آب مورد استفاده قرار داد.

مواد و روش‌ها

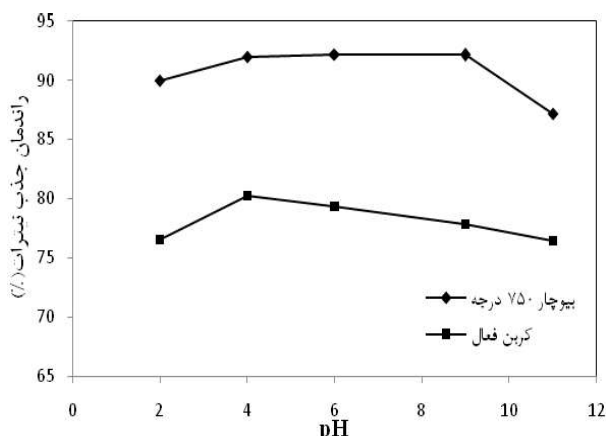
کربن فعال مورد نیاز از شرکت مریک^{۲۴} تهیه شد و برای تولید بیوچار الیاف خرما از شهرستان منوجان واقع در جنوب استان کرمان جمع آوری و در آزمایشگاه به روش مخصوص به بیوچار تبدیل شد. به منظور ایجاد یک محیط مشخص عاری از عوامل ناشناخته در جذب، کربن فعال و بیوچار ابتدا با اسید کلریدریک ۵/۰ نرمال و سپس با آب مقطر شسته و برای انجام آزمایشها، هوا خشک شد. مطالعات جذب

جذب یون‌های نیترات بر کربن فعال و بیوچار به روش پیمانهای مطالعه شد. به این منظور از محلول ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات از منبع نیترات پتاسیم به عنوان غلظت اولیه استفاده شد. به منظور بررسی اثر زمان تماس (۰-۶۰ دقیقه)، (۱۱-۲) pH، دما (۵-۴۰ درجه سانتی‌گراد)، غلظت اولیه جاذب (۲۰/۰-۵/۱ گرم) بر راندمان جذب نیترات، به ۵/۰ گرم کربن فعال ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه تکان دهنده با سرعت ۱۴۰ دور در دقیقه تکان داده شد. غلظت نیترات بر اساس روش استاندارد آزمایش آب و پساب (کلیسری و همکاران، ۱۹۹۹) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر ماوراابنفش مدل JENWAY ۶۵۰۷ در طول موج ۲۲۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

اثر pH

تغییرات جذب نیترات بر بیوچارهای مختلف در دامنه ۲-۱۱ pH بررسی شد. زمان کافی برای برقراری تعادل در جذب نیز داده شد. نتایج نشان داد (شکل ۱) که مقدار جذب نیترات با کاهش و افزایش pH کاهش پیدا کرد و ماکزیمم جذب آن در pH محدوده خنثی بود و با افزایش و کاهش pH کاهش مییابد. کاهش جذب با افزایش pH بدلیل افزایش بارهای منفی سطح است اما کاهش جذب با کاهش pH میتواند به دلیل رقابت یون کلراید با یون نیترات برای جذب در سطح بیوچار باشد. یون کلراید در اثر اضافه کردن HCl برای اسیدی کردن محلول اضافه شده است. ازترک و بکتاس (۲۰۰۴) گزارش کردند که کاهش pH باعث افزایش جذب بر روی کربن فعال میشود و این به دلیل افزایش بارهای مثبت در سطح است. همچنین کاترجی و هو (۲۰۰۹) گزارش کردند که با افزایش pH به بالاتر از ۴/۶ جذب نیترات بر روی چیتوسان کاهش مییابد و دلیل آن نیز افزایش بارهای منفی در سطح است که باعث دفع آنیون نیترات میشود. کاتال و همکاران (۲۰۱۲) گزارش کردند که با بیشترین مقدار جذب نیترات بر روی بقایای سبوس اصلاح شده در pH حدود ۷ است و کاهش جذب با کاهش pH را به تجزیه برخی گروههای عاملی نسبت دادند.



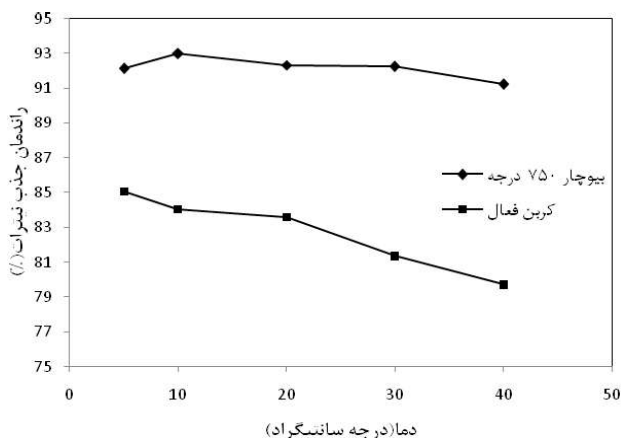
شکل ۱ - نمودار تاثیر pH بر جذب نیترات

اثر دما

تاثیر دما بر جذب نیترات بر روی بیوچارهای مختلف در دامنه ۵ تا ۴۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. در این حالت نیز زمان کافی برای برقراری تعادل نیز داده شد. بر اساس شکل ۲ نتایج نشان میدهند که با افزایش دما جذب کاهش مییابد. این کاهش به دلیل ماهیت گرماده بودن جذب نیترات بر روی بیوچار است. گامودی و همکاران (۲۰۱۲) نیز گزارش کردند که جذب نیترات بر روی ارگانواسمکتایت^{۲۵} با افزایش دمای سیستم کاهش مییابد.

^{۲۴} Merck Company

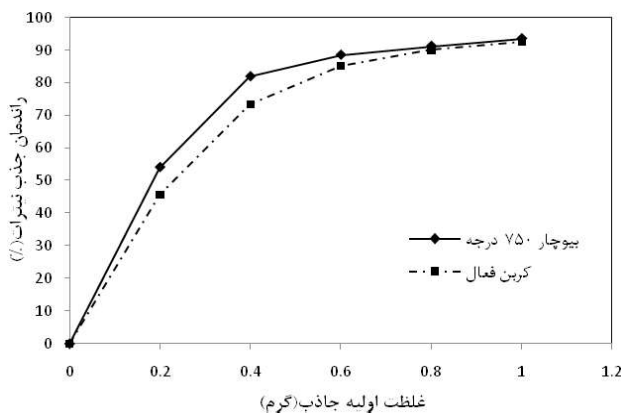
^{۲۵} Organosmectite



شکل ۱- تاثیر دما بر جذب نیترات

تأثیر غلظت اولیه جاذب

تأثیر غلظت اولیه جاذب بر جذب نیترات بر روی بیوچار بررسی شد. غلظت های ۲/۰ تا ۱ گرم تست شدند و زمان کافی برای برقراری تعادل نیز داده شد. نتایج نشان میدهند که با افزایش مقدار جاذب، جذب نیترات افزایش مییابد. بیشترین مقدار جذب نیترات در غلظت ۱ گرم با ۵۷/۹۶ درصد بود (شکل ۳). با افزایش مقدار جاذب تعداد مکانهایی برای جذب نیترات در دسترس هستند افزایش مییابد در نتیجه باعث افزایش جذب نیترات میشود. مایلمیل و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کردند که جذب نیترات بر روی رزین با افزایش مقدار اولیه رزین افزایش مییابد که دلیل آن افزایش سطح در دسترس برای جذب است.

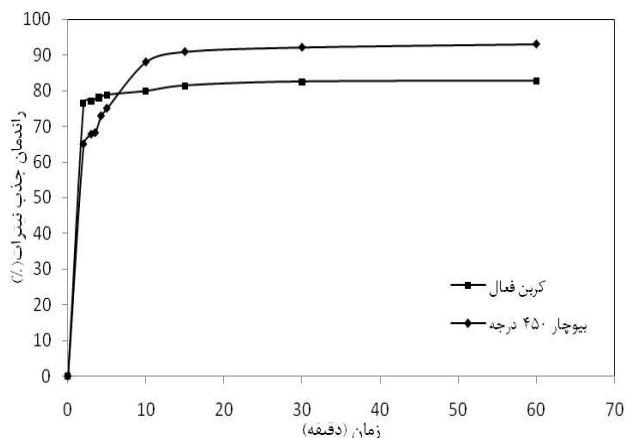


شکل ۳- تاثیر غلظت جاذب بر جذب نیترات

اثر زمان تماس^{۲۶}

شکل ۴ تاثیر زمان تماس را در جذب نیترات بوسیلهی کربن فعال و بیوچار را نشان میدهد. فرایند جذب روی هر دو جاذب بسیار سریع اتفاق می افتد به طوری که پس گذشت تنها ۵ دقیقه راندمان جذب روی کربن فعال و بیوچار به بیش از ۸۲ و ۹۲ درصد رسید. جذب نیترات بر کربن فعال زودتر از بیوچار به تعادل میرسد اما بیوچار نسبت به کربن فعال قدرت بیشتری در جذب دارد. براساس این نتایج زمان ۱۵ دقیقه برای انجام بقیه آزمایشها انتخاب شد تا از رسیدن به زمان تعادل اطمینان حاصل شود.

^{۲۶} -Contact time



شکل ۴- اثر زمان تماس بر جذب نیترات

نتیجه گیری کلی

در این مطالعه بیوجار تولید شده در آزمایشگاه و پودر کربن تهیه شده از شرکت مرک آلمان جهت جذب نیترات از محلولهای آبی مقایسه شدند و اثر عوامل محیطی نیز بر جذب نیترات بر روی این مواد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب نیترات بر روی این مواد تحت تاثیر عوامل محیطی نظیر pH و دما قرار میگیرد. شرایط مطلوب برای جذب pH برابر ۴ و خنثی و دمای ۱۰ و ۵ درجه سانتیگراد به ترتیب برای بیوجار و پودر کربن فعال بدست آمد. با افزایش مقدار جاذب میزان نیترات جذب شده نیز افزایش یافت که قابل انتظار است. همچنین جذب نیترات بر روی جاذبهای گفته شده خیلی سریع است و خیلی زود به تعادل میرسد. جذب نیترات بر روی پودر کربن فعال سریعتر از بیوجار انجام شده و پس از گذشت تنها ۵ دقیقه به تعادل رسید در صورتی که بیوجار پس از گذشت ۱۵ دقیقه به تعادل رسید. قدرت جذب نیترات بر بیوجار در همه شرایط بیشتر از پودر کربن فعال بود.

منابع

- Afkhami, A., Madrakian, T., and Karimi, Z. ۲۰۰۷. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions. *J. hazardous materials*. ۱۴۴: ۴۲۷-۴۳۱.
- Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y. H., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J., Lee, G., Suk, H., Kim, H. S., and Min, B. ۲۰۰۸. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation Science and Technology*. ۴۳: ۸۸۶-۹۰۷.
- Bryan, N. S., and van Grinsven, H. (۲۰۱۳). The role of nitrate in human health. *Advances in Agronomy*. ۱۱۹: ۱۵۳-۱۸۲.
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., and Arslan, G. ۲۰۰۶. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology* ۵۱: ۳۷۴-۳۷۸.
- Chatterjee S, and Woo SH, ۲۰۰۹. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *Journal of hazardous materials* ۱۶۴: ۱۰۱۲-۱۰۱۸.
- Chiang, H.L., Tsai, J.H, Chang, G.H., and Jeng, F.T. ۲۰۰۰. Diffusion of Hydrogen Sulfide and Methyl Mercaptan onto Microporous Alkaline Activated Carbon. *Chemosphere*. ۴۱: ۱۲۲۷-۱۲۳۲.
- Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T. E., Papiernik, S. K., Malo, D. D., Clay, D. E., Kumar, S., and Gulbrandson, D. W. ۲۰۱۳. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials* ۱۷۹: ۲۵۰-۲۵۷.
- Cleceri L, Greenberg A, and Eaton A, ۱۹۹۸. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Association, Washington, DC, USA.
- Gammoudi S, Frini-Srasra N, and Srasra E, ۲۰۱۲. Nitrate sorption by organosmectites. *Engineering Geology* ۱۲۴: ۱۱۹-۱۲۹.
- Gupta, V., Carrott, P., Ribeiro Carrott, M., and Suhas. ۲۰۰۹. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. ۳۹: ۷۸۳-۸۴۲.



- Islam M, and Patel R, ۲۰۱۰. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. *Desalination* ۲۵۶: ۱۲۰-۱۲۸.
- Jaafari, K., Elmaleh, S., Coma, J., and Benkhouja, K. ۲۰۰۴a. Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosan. *Water SA*. ۲۷: ۹-۱۴.
- Katal, R., Baei, M. S., Rahmati, H. T., and Esfandian, H. ۲۰۱۲. Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* ۱۸, ۲۹۵-۳۰۲.
- Li, K., and Wang, X. ۲۰۰۹. Adsorptive removal of Pb (II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Bioresource technology*. ۱۰۰: ۲۸۱۰-۲۸۱۵.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., and Kandasamy, J. ۲۰۱۳. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents-A review. *J. environmental management*. ۱۳۱: ۳۶۳-۳۷۴.
- Milmile SN, Pande JV, Karmakar S, Bansiwala A, Chakrabarti T, and Biniwale RB, ۲۰۱۱. Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin. *Desalination* ۲۷۶: ۳۸-۴۴.
- Orlando U, Baes A, Nishijima W, and Okada M, ۲۰۰۲a. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. *Bioresource technology* ۸۳: ۱۹۵-۱۹۸.
- Ota, K., Amano, Y., Aikawa, M., and Machida, M. ۲۰۱۳. Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs)—Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions. *Applied Surface Science*. ۲۷۶: ۸۳۸-۸۴۲
- ztü rk, N., and Bekta , T. E. I. ۲۰۰۴. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *J. hazardous materials*. ۱۱۲: ۱۵۵-۱۶۲.
- Wu ,F.C., Tseng, R.L., and Juang, R.S. ۲۰۰۱. Kinetic Modeling of Liquid Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan. *Water Research*. ۳۵: ۶۱۳-۶۱۸.
- Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., and Inyang, M. ۲۰۱۲. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical engineering j.* ۲۱۰: ۲۶-۳۲.

Abstract

In this study, activated carbon was prepared from Merck Company and biochar was produced from palm fibers at ۷۵۰ °C in muffle furnace were used as sorbent for nitrate from aqueous solutions. The sorption of nitrate by batch method is carried out. The sorption of nitrate ion was investigated at various contact time, initial concentrations and temperatures. The optimum conditions of sorption were found be: a sorbent dose of ۰.۵ g in ۲۰ mL of nitrate solution, contact time of ۱۵ min and in neutral pH. In optimum condition, removal efficiency was obtained ۹۲.۹۸% and ۸۲.۰۵% for biochar and activated carbon respectively. The results showed biochar produced at ۷۵۰ °C more effective than activated carbon powder to nitrate removal from aqueous solutions.