

حذف نیترات از آب زیرزمینی با استفاده از ستون جاذب حاوی رزین Purolite A-400

سید علی موسوی^{1*} و حسین اسدی²

تاریخ دریافت: 89/9/13 تاریخ پذیرش: 90/5/28

1- مربی، گروه مهندسی آب، دانشگاه گیلان

2- استادیار، گروه خاکشناسی، دانشگاه گیلان

* مسئول مکاتبه: E-mail: mousavi@guilan.ac.ir

چکیده

طراحی مناسب و موفق یک ستون جاذب، مستلزم پیش‌بینی تغییرات زمانی غلظت جریان خروجی یا همان منحنی رخنه است که با بهره‌گیری از مدل‌سازی فرایند جذب امکان‌پذیر است. به این منظور، آزمایش‌هایی با عبور جریان محلول‌های استاندارد با غلظت 75 و 150 میلی‌گرم در لیتر نیترات و آب آلوده‌ی یکی از چاه‌های استان گیلان از ستون جاذب حاوی رزین آنیونی Purolite A-400 انجام شد. نمونه‌برداری از آب خروجی ستون در زمان‌های مختلف صورت گرفت و غلظت نیترات آن تعیین گردید. پس از انجام آزمایش‌ها، ویژگی‌های دینامیکی فرایند جذب با مدل‌سازی منحنی‌های رخنه و بهره‌گیری از مدل‌های توماس، بوهارت-آدامز، لین-وانگ و ولبورسکا بررسی گردید. مقایسه‌ی مدل‌های مذکور نشان داد که هرچند سه مدل اول به لحاظ ساختاری تفاوت داشته و پارامترهای هر یک اطلاعات مفیدی از فرایند جذب در اختیار قرار می‌دهد، اما نتایج آنها بخوبی بر هم منطبق بوده و از این رو می‌توان بر مبنای روابط بین آنها پارامترهای هر کدام را بدون نیاز به مدل‌سازی مجدد، از پارامترهای دو مدل دیگر محاسبه نمود. مدل توماس و به تبع آن دو مدل دیگر در پیش‌بینی منحنی‌های رخنه آزمایش‌ها از موفقیت بیشتری در مقایسه با مدل ولبورسکا برخوردار بوده و توانست در تمام مسیر فرایند با دقت بسیار خوبی غلظت نرمال شده‌ی نیترات در جریان خروجی از ستون‌ها را پیش‌بینی کند. در آزمایش آب زیرزمینی آلوده در بخش‌های انتهایی منحنی رخنه، از دقت مدل توماس (و دو مدل دیگر) کاسته شده است که دلیل آن وجود یون‌های سولفات و فسفات در آب ورودی بود.

واژه‌های کلیدی: اکی‌والان بستر، حجم بستر، زمان استوکیومتری، عمق بحرانی بستر، نقطه‌ی اشباع، نقطه‌ی رخنه

Nitrate Removal from Groundwater by Purolite A-400 Resin in a Fixed bed Column

A Moussavi^{1*} and H Asadi²

Received: 04 December 2010 Accepted: 19 August 2011

¹ Lecturer, Dept. of Water Engin., Univ. of Guilan, Iran

² Assist. Prof., Dept. of Soil Sci., Univ. of Guilan, Iran

*Corresponding author: E-mail: mousavi@guilan.ac.ir

Abstract

Appropriate and successful design of an adsorbing column needs to predict dynamic changes in outflow concentration of the substance (i.e. breakthrough curve), which is possible by modeling of the adsorption process. In this study, dynamic experiments were carried out by passing two aqueous solutions of 75 and 150 mg-NO⁻³ L⁻¹, and a polluted groundwater from Guilan province through a packed bed column of anionic resin, Purolite A-400. Outflow solution was sampled at different time intervals, and the samples were analyzed for nitrate concentration. Dynamic behavior of adsorption was evaluated by modeling of breakthrough curves using Thomas, Bohart-Adams, Lin-Wang and Wolborska models. Comparison and evaluation of the models showed that though the first three models were structurally different and their parameters provided useful information about adsorption process, the data simulated by them were almost the same, and thus parameters of each model could be predicted from the parameters of the two other models without refitting. The predicted curves by the models of Thomas, Bohart-Adams and Lin-Wang were in more agreement with the measured curves than the Wolborska model in all parts of the breakthrough curves, and the dynamic parameters of adsorption process were determined by them more accurately. In the experiment with the polluted groundwater, Thomas model (and other two similar models) deviated from the experimental data at the end of the adsorption process which seemed to be due to the presence of sulfate and phosphate ions in the inflow water.

Keywords: Bed equivalent, Bed volume, Breakthrough point, Critical bed depth, Exhaustion point, Stoichiometric time

آشامیدنی حاوی مقادیر زیاد نیترات، نیتروزآمین تولید

شده که عامل سرطان بوده و احتمال بروز بیماری‌هایی

مقدمه

ترکیبات مختلف نیتروژن شامل آمونیوم، نیتريت و نیترات را می‌توان در اغلب موارد در آب شرب مشاهده نمود (اوزتورک و بکتاش 2004). در اثر مصرف آب

هر چند تحقیقات زیادی در مورد ستون‌های دینامیک برای حذف بسیاری از عناصر انجام شده است، اما بیشتر تحقیقاتی که تا کنون در مورد فرایند جذب نیترات توسط رزین‌های آنیونی صورت گرفته مربوط به آزمایش‌های تعادلی و سینتیکی فرایند بوده و تحقیقات محدودی در مورد ستون دینامیک جاذب نیترات انجام شده است. در یکی از این تحقیقات، ساماتیا و همکاران (2006) با عبور محلول‌های استاندارد حاوی نیترات و همچنین آب زیرزمینی آلوده از ستون دینامیک محتوی رزین انتخابی Purolite A-520E، پارامترهای دینامیکی جذب نیترات توسط این رزین را تعیین کردند، اما در مطالعات آن‌ها از مدل‌سازی جهت پیش بینی فرایند استفاده نشده است.

در مورد مدل‌سازی ستون‌های جاذب جهت حذف آلاینده‌های مختلف آب، تحقیقات زیادی انجام شده است که از آن جمله: پائول چن و همکاران (2003) اثرات مشخصات شیمیایی و فیزیکی جریان ورودی به ستون جاذب حاوی کربن فعال را برای حذف مس با استفاده از مدل‌سازی منحنی‌های رخنه مورد بررسی قرار دادند. مالکوک و نوح اوغلو (2006) با مدل‌سازی فرایند حذف نیکل (II) از محلول‌های آبی با استفاده از ستون جاذب حاوی تفاله‌های کارخانه چای اثرات دبی جریان ورودی، ارتفاع ستون، غلظت نیکل در جریان ورودی، pH جریان ورودی و اندازه ذرات ماده جاذب را ارزیابی کردند. حمدائویی (2009) حذف مس (II) از آب به وسیله رزین کاتیونی Purolite C100-MB در ستون دینامیک را با مدل‌سازی منحنی‌های رخنه بررسی کرد و ویژگی‌های دینامیکی فرایند، که در افزایش مقیاس نمونه‌ی آزمایشگاهی ستون به نمونه‌ی پایلوت و نمونه‌ی صنعتی کاربرد دارد، را تعیین کرد. در زمینه مدل‌سازی منحنی رخنه‌ی ستون‌های جاذب همچنین می‌توان به کارهای محققین دیگری نظیر یان و ویجی ارغوان (2001)، لین و کیانگ (2003)، لیکور و همکاران (2004)، زاهو و همکاران (2004)، ویجی ارغوان و همکاران (2005)، حمدائویی (2006) و لودریو و همکاران (2006 a و b) اشاره نمود.

همچون متهموگلوبینمی¹ را به ویژه در اطفال و نوزادان افزایش می‌دهد (باور 1989، میزوتا و همکاران 2004).

جهت حفاظت مصرف کنندگان در برابر اثرات زیان‌بار مصرف زیاد نیترات، بایستی مصرف آن محدود شده و بر همین مبنا استانداردهای مختلفی در این ارتباط برقرار گردیده است. حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی (بی‌نام 2008)، 50 میلی‌گرم بر لیتر بر حسب نیترات و بر اساس استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده (بی‌نام 2009)، 10 میلی‌گرم بر لیتر بر حسب نیتروژن بیان شده است. مطابق استاندارد ملی ایران (1388)، حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب شرب، 50 میلی‌گرم بر لیتر بر حسب نیترات است.

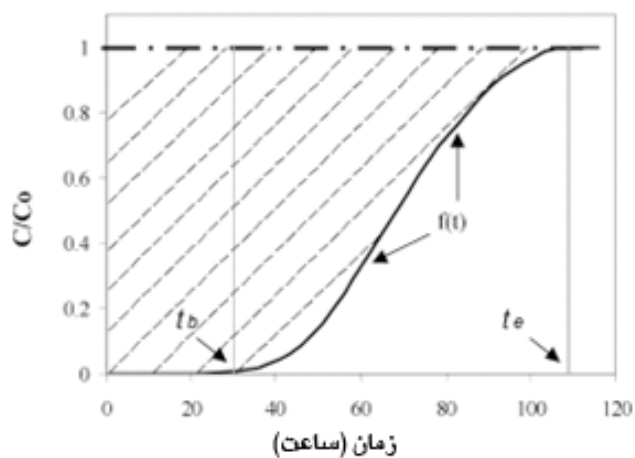
از بین روش‌های مختلف حذف نیترات از آب، فرایند تبادل یونی به علت سهولت اجرا، هزینه کم، کارآیی بالا و امکان بازیابی مجدد، مناسب‌ترین روش برای تصفیه و بهبود کیفیت آب‌های آلوده به نیترات می‌باشد (کلیفورد و لیو 1993، بائه و همکاران 2002، بومیدینه و آشور 2004).

عملیات تبادل یونی معمولاً با استفاده از بستر ثابت رزین که در داخل ستون استوانه‌ای قائم قرار داده شده است، انجام می‌شود. آزمایش‌های تعادلی و سینتیکی جذب در بیشتر موارد با آزمایش ستون دینامیک به منظور تعیین ابعاد سیستم مورد نیاز، زمان تماس مورد نیاز و مقادیر مورد نیاز رزین، تکمیل می‌گردد. این اطلاعات از منحنی‌های رخنه² استخراج می‌شود (حمدائویی 2009).

طراحی مناسب و موفق یک ستون جاذب، مستلزم پیش‌بینی تغییرات زمانی غلظت جریان خروجی یا همان منحنی رخنه است (یان و ویرارغوان 2001). پیش‌بینی منحنی رخنه نیز تنها با بهره‌گیری از مدل‌سازی فرایند جذب امکان‌پذیر است. مدل‌های ریاضی مختلفی را می‌توان برای توصیف فرایند جذب در بستر ثابت یک ستون دینامیک به کار برد.

¹Methemoglobinemia

² Breakthrough curves



شکل 1- منحنی رخنه نمادین یک ستون جاذب (پائول چن و همکاران 2003)

در مطالعات مربوط به فرایند جذب در ستون‌های جاذب با بستر ثابت، نقطه‌ی نخلیه² و حجم بستر³ در توصیف و مقایسه فرایند کاربرد دارند. در طی فرایند جذب در ستون جاذب، نقطه‌ی رخنه زمانی فرا می‌رسد که غلظت یون (نیترات) در جریان خروجی به 3 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). بنابراین نقطه‌ی اشباع بسته به حداکثر غلظت مجاز یون مورد مطالعه در جریان خروجی به شکل‌های مختلفی در نظر گرفته می‌شود. بنابراین نقطه‌ی اشباع در فرایند جذب نیترات از آب در ستون جاذب را می‌توان نقطه‌ای قلمداد کرد که یا در آن غلظت نیترات در خروجی با غلظت آن در ورودی برابر باشد و یا غلظت نیترات در خروجی به حداکثر مجاز غلظت آن در آب آشامیدنی برسد.

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

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. به این منظور و جهت پیش‌بینی ویژگی‌های دینامیکی رزین مذکور در ارتباط با حذف نیترات از محلول‌های استاندارد و آب زیرزمینی آلوده، داده‌های مربوط به جریان خروجی از ستون با مدل‌های ریاضی مختلف شامل توماس (1948)، بوهارت - آدامز (1920)، لین - وانگ (2002) و ولبورسکا (1989) مقایسه شده است.

مواد و روش‌ها

مبانی نظری

در مدل‌سازی فرایند جذب در ستون جاذب با بستر ثابت¹، رفتار دینامیکی ستون به وسیله منحنی رخنه توصیف می‌شود (چو 2004). زمان وقوع نقطه‌ی رخنه و شکل منحنی رخنه مهمترین مشخصات منحنی رخنه در تعیین عملکرد و پاسخ دینامیکی ستون جاذب هستند (آکسو و گونن 2004). شکل 1 منحنی رخنه نمادین برای فرایند جذب در یک ستون جاذب را نشان می‌دهد که توسط پائول‌چن و همکارانش (2003) ارائه شده است. یک منحنی رخنه نشان دهنده نحوه بارگذاری یون موجود در محلول بر روی بستر ستون جاذب است، که در آن تغییرات غلظت جذب شده یون (غلظت یون در محلول ورودی به ستون، منهای غلظت یون در محلول خروجی از ستون، $(C - C_0)$) یا تغییرات غلظت خروجی نرمال شده (C/C_0) ، به صورت توابعی از زمان یا حجم جریان خروجی بیان می‌شود (آکسو و گونن 2004).

² Exhaustion point

³ Bed volume

¹ Fixed bed column

پارامترهای مهم دیگری همچون زمان استوکیومتری¹ (t) و طول بدون استفاده‌ی بستر² (LUB) معرفی شده‌اند که در توصیف بهتر فرآیند مفید خواهند بود. زمان استوکیومتری، برای یک منحنی رخنه متقارن، عبارت از زمانی است که در آن غلظت یون در جریان خروجی معادل یک دوم غلظت یون در جریان ورودی باشد. برای یک منحنی رخنه نامتقارن t از رابطه زیر به دست می‌آید (لودریو و همکاران 2006b):

$$\tau = \frac{1}{C_0} \int_0^{t_e} (C_0 - C) dt \quad [4]$$

پارامتر LUB، طولی از بستر است که برای حرکت و انتشار پیشانی غلظت لازم است (لودریو و همکاران 2006) و معادل جبهه‌ی جذبی است که در آن مواد جاذب به صورت جزئی اشباع شده‌اند (حمدائویی 2009). این پارامتر که معادل طول منطقه‌ی انتقال دینامیکی جرم است، طول بستر بحرانی نیز نامیده شده است و از منحنی رخنه با رابطه‌ی 5 قابل تخمین است (روتون 1984):

$$LUB = Z_0 = Z \left(1 - \frac{t_b}{t_e}\right) \quad [5]$$

در این رابطه Z ارتفاع ستون جاذب (cm) و Z_0 طول ناحیه انتقال جرم بستر (cm) است.

مدل توماس

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 6 است:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH} q_m M}{Q} - k_{TH} C_0 t\right)} \quad [6]$$

در این رابطه C غلظت یون (نیترات) در محلول خروجی از ستون (mgNO_3/L)، C_0 غلظت یون (نیترات) در محلول ورودی به ستون (mgNO_3/L)، k_{TH} ضریب

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 رخنه، ظرفیت جذب ستون را می‌توان به صورت مقدار یون جذب شده در واحد جرم یا حجم ستون (رزین) با استفاده از رابطه 2 یا 3 محاسبه و با مقدار مشاهداتی مقایسه کرد (جو و همکاران 2004):

$$q_m = \frac{QC_0(t_e) \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt}{M} = \frac{QC_0(BV_e) \int_{BV_b}^{BV_e} f(BV) dBV}{M} \quad [2]$$

$$q_v = \frac{QC_0(t_e) \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt}{V} = \frac{QC_0(BV_e) \int_{BV_b}^{BV_e} f(BV) dBV}{V} \quad [3]$$

در روابط مذکور q_m مقدار یون (نیترات) جذب شده در واحد جرم ماده ستون جاذب ($\text{mgNO}_3/\text{gbed}$)، q_v مقدار یون (نیترات) جذب شده در واحد حجم ماده ستون جاذب ($\text{mgNO}_3/\text{mLbed}$)، Q دبی جریان (L/hr)، C_0 غلظت یون (نیترات) در محلول ورودی (mgNO_3/L)، M جرم خشک مواد ستون (g)، V حجم ماده در ستون جاذب (mL) و 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 رخنه و $f(t)$ و $f(BV)$ توابع منحنی رخنه است. $f(t)$ تابع تغییرات زمانی و $f(BV)$ تابع تغییرات حجم بستری غلظت نرمال شده-ی جریان خروجی از ستون (C/C_0) است. مساحت ناحیه هاشور خورده در شکل 1 معادل مقدار $t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt$ در روابط 2 و 3 است (پائول چن و همکاران 2003). تابع $f(t)$ را می‌توان با استفاده از مدل‌های ریاضی مختلفی که برای توصیف فرایند جذب در ستون‌های جاذب ارائه شده‌اند تخمین زد.

فاصله‌ی زمانی بین t_b و t_e روی منحنی رخنه، نشان دهنده منطقه‌ی جذب کلی است که به صورت $\Delta t = t_e - t_b$ تعریف می‌شود. اما علاوه بر این دو زمان،

¹ Stoichiometric time

² Length of unused bed

بنا نهاده شده است. در این مدل فرض می‌شود، نرخ کاهش بخش جذب شده یون موجود در محلول (dY/dt) متناسب با میزان جذب شده یون (Y) و بخش باقی‌مانده یون در محلول ($X=C/C_0$) است:

$$-\frac{dY}{dt} = k_{LW} YX \quad [8]$$

با توجه به این که $Y=1-X$ است، با قرار دادن $X=0.5$ به ازای $t=t$ (زمان استوکیومتری) و انتگرال‌گیری از رابطه‌ی 8، رابطه‌ی 9 و یا 10 به دست می‌آید:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[k_{LW}(t-t)]} \quad [9]$$

و یا:

$$t = t + \frac{1}{k_{LW}} \ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) \quad [10]$$

در این روابط k_{LW} ضریب سینتیکی یا ثابت نرخ جذب لین و وانگ (hr^{-1}) است.

مدل ولبورسکا

ولبورسکا (1989) بر پایه‌ی معادله‌ی عمومی انتقال جرم با مکانیسم پخش، برای منحنی‌های رخنه در محدوده‌ی غلظت‌های کم، مدلی را ارائه کرده است. انتقال جرم در یک ستون جاذب با بستر ثابت با معادلات زیر توصیف می‌شود:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_0 \left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right) + \frac{\partial q}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right) \quad [11]$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -v \left(\frac{\partial q}{\partial Z}\right) = b_a (C - C_s) \quad [12]$$

در این روابط C_s غلظت محلول در مجاورت مرز جامد (mg/L)، D ضریب پخش محوری (cm^2/hr)، q مقدار یون جذب شده در واحد حجم ستون جاذب ($\text{mgNO}_3/\text{Lbed}$)، v سرعت مهاجرت یون‌ها (cm/hr) و b_a ، ضریب سینتیکی انتقال جرم خارجی (hr^{-1}) است. ولبورسکا فرضیات $C_s \ll C$ ، $v \ll U_0$ و قابل صرف‌نظر بودن پخش محوری در ابتدای فرایند ($D \rightarrow 0$) در صورتی که $t \rightarrow 0$ را به کار برد و حل تقریبی معادلات فوق را به صورت زیر به دست آورد:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{b_a C_0}{N_0} t + \frac{b_a Z}{U_0} \quad [13]$$

با شرط:

سینتیکی یا ثابت نرخ جذب توماس (L/hrmg)، q_m ظرفیت جذب یا حداکثر یون (نیترات) جذب شده در واحد جرم مواد ستون جاذب ($\text{mgNO}_3/\text{gbed}$)، M جرم خشک مواد ستون (g) و t زمان از شروع فرایند است.

مدل بوهارت - آدامز

بر اساس مدل بوهارت-آدامز رابطه بین C/C_0 و t به صورت زیر است:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \ln\left(\exp\left(\frac{k_{BA} N_0 Z}{U_0}\right) - 1\right) - k_{BA} C_0 t \quad [7]$$

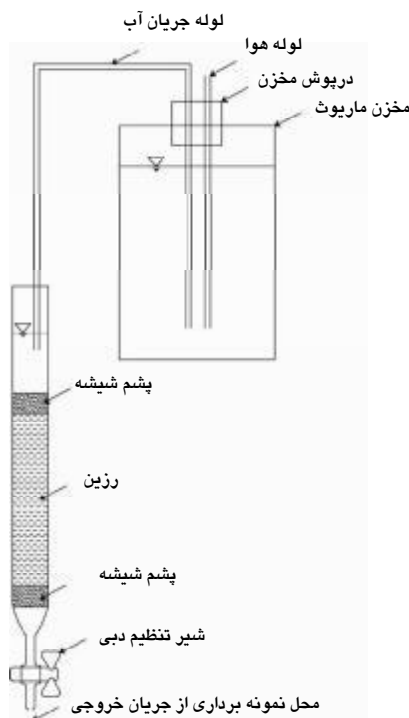
در این رابطه k_{BA} ضریب سینتیکی یا ثابت نرخ جذب بوهارت-آدامز (Lhrmg)، N_0 ظرفیت جذب یا حداکثر یون (نیترات) جذب شده در واحد حجم ستون جاذب ($\text{mgNO}_3/\text{Lbed}$)، U_0 سرعت ظاهری که از تقسیم دبی جریان بر سطح مقطع ستون به دست می‌آید (cm/hr) و t زمان از شروع فرایند است.

مهمترین ویژگی مدل بوهارت-آدامز سادگی آن است. در استخراج آن فرض شده است که پخش درون-زردی و مقاومت جرمی خارجی قابل اغماض بوده و سینتیکی‌های جذب به وسیله‌ی واکنش شیمیایی سطحی بین محلول و ماده‌ی جاذب کنترل می‌شوند. اگر چه سیستم‌های واقعی به طور کامل از این فرضیات پیروی نمی‌کنند، اما این مدل ساده در اغلب موارد با دقت بسیار بالا با منحنی‌های رخنه تطبیق داشته و محققان را قادر ساخته است با استفاده از آن پارامترهای مهم و کلیدی، همچون ثابت نرخ جذب و ظرفیت جذب را تعیین کنند، تا از این پارامترها در طراحی فرایند در مقیاس صنعتی بهره‌گیری شود (لودریو و همکاران 2006 a).

مدل لین - وانگ

لین و وانگ (2002) برای توصیف تغییرات غلظت فنول خروجی از ستون حاوی رزین Amberlite XAD-4 مدلی را ارائه کردند که ایده‌ی اصلی آن به دلیل شباهت فرایند به سیستم‌های زیستی، بر اساس مدلی ریاضی که توسط زیست‌شناسان برای توصیف رشد و تجزیه‌ی بیولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد،

یونزدایی شده از زیر ستون، از بالای آن تخلیه گردیده است، تا به این ترتیب پس از اتصال ستون به مخزن ماریوٹ، جریان آب مورد آزمایش، به صورت پیوسته در کل سطح مقطع ستون برقرار شود. پس از بارگذاری، ارتفاع رزین داخل ستون به دقت اندازه‌گیری شده است تا مقدار واقعی آن در محاسبات استفاده شود.



شکل 2- نمایشی از ستون جاذب مورد استفاده

مطابق نظر کولسون و همکاران (1991) در صورتی که اندازه ذرات بستر ستون از یک هشتم قطر داخلی ستون تجاوز نکند، می‌توان از اثرات دیواره در ایجاد جریان ترجیحی صرف نظر کرد (لاکور و همکاران 2004). بنابراین در مورد ستون جاذب مورد آزمایش، با توجه اندازه ذرات رزین (بین 0/3 تا 1/2 میلی‌متر) و قطر داخلی ستون (27 میلی‌متر) می‌توان از اثرات دیواره صرف نظر کرد.

$$b_a = \frac{U_0^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4b_0 D}{U_0^2}} - 1 \right) \quad [14]$$

که در این روابط b_0 ضریب سینتیکی انتقال جرم خارجی با صرف نظر کردن از ضریب پخش محوری (1/hr) است. ولبورسکا مشاهده نمود که در ستون‌های با بستر کوتاه یا در دبی‌های زیاد جریان عبوری از ستون، پخش محوری قابل صرف نظر کردن بوده و $b_a = b_0$ است. در مدل ولبورسکا سرعت مهاجرت یون‌ها در جریان‌های دائمی از رابطه‌ی موسوم به قانون ویک¹ پیروی می‌کند (حمدائویی 2006):

$$v = \frac{U_0 C_0}{N_0 + C_0} \quad [15]$$

روش انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش از رزین آنیونی Purolite A-400 استفاده شده است. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی رزین Purolite A-400 در مقاله‌ی منتشر شده در جلد 20/1 شماره 4 همین نشریه (صفحه 188) تشریح گردیده است (موسوی و همکاران 1389).

آزمایش‌های ستون جاذب 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 شده Purolite A-400 (موسوی و همکاران 1389) پر گردید. جهت جلوگیری از حرکت ذرات رزین و خروج آن‌ها از بستر، در بالا و پایین ستون از پشم شیشه استفاده شد (شکل 2). ستون با استفاده از جرم مشخصی رزین خشک به ارتفاع 20 سانتی‌متر پر شده و باقی‌مانده رزین جهت تعیین جرم رزین داخل ستون دوباره توزین گردید. جرم رزین داخل ستون‌ها 52 گرم بود.

در حین آزمایش، جریان ورودی به ستون با دبی ثابت توسط مخزن ماریوٹ تأمین می‌شد. دبی جریان با تثبیت سطح آب داخل ستون به وسیله شیر خروجی انتهای ستون تنظیم گردید. کلیه‌ی آزمایش‌ها با دبی ثابت دو لیتر در ساعت انجام شد.

قبل از انجام آزمایش حباب‌های هوای محبوس در فضاهای خالی بین ذرات رزین با تزریق آب مقطر

جدول 1- مشخصات کیفی آب چاه مورد استفاده در آزمایش ستون جاذب (pH = 6/95)

پارامتر	غلظت (mg/L)	غلظت (meq/L)
سدیم	41/86	1/82
پتاسیم	7/80	0/20
منیزیم	29/28	1/22
کلسیم	140/80	3/52
بیکربنات	286/70	4/70
کلراید	56/80	1/60
سولفات	10/56	0/11
فسفات	11/40	0/12
نیتрат	65/72	1/06
کل مواد جامد	354/60	-
مجموع	-	6/76
مجموع	-	7/59

به روش بروسین اندازه‌گیری گردید. در این روش واکنش بین نیترات و بروسین در حضور اسید سولفوریک و دمای 100 درجه سانتی‌گراد منجر به ایجاد رنگ زرد می‌شود. این رنگ به روش رنگ سنجی در طول موج 410 نانومتر مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد (آن و فرانسون 1992).

در آزمایش ستون جاذب با آب زیرزمینی آلوده نیز جریان نمونه‌ی آب چاه تا نقطه اشباع از ستون جاذب عبور داده شد. نمونه‌برداری از آب تصفیه‌شده خروجی ستون تا پایان آزمایش در فواصل زمانی مختلف انجام شد و غلظت نیترات در نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. همچنین چهار نمونه از آب تصفیه‌شده خروجی در طول منحنی رخنه برای آنالیز کامل کاتیون‌ها و آنیون‌ها به آزمایشگاه ارسال شد.

نتایج و بحث

بررسی نتایج آزمایش‌ها

پس از اجرای آزمایش‌های ستون جاذب با محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی آلوده، منحنی تغییرات غلظت نیترات خروجی از ستون‌ها به ازای زمان آزمایش در شکل 3 ترسیم شده است. حد مجاز غلظت نیترات در آب آشامیدنی براساس استاندارد ایران برابر 50 میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. نتایج نشان داد که در محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی آلوده، به ترتیب بعد از 76، 37 و 38/5 ساعت، غلظت نیترات در آب تصفیه شده از حد مجاز استاندارد ملی تجاوز کرد. همچنین به ترتیب بعد از گذشت 81، 41 و 43/5 ساعت، ستون جاذب به طور کامل اشباع شده و بعد از آن توانی برای جذب نداشت.

در آزمایش آب زیرزمینی آلوده، به منظور بررسی کیفیت آب تصفیه شده عبوری از ستون، چهار نمونه از جریان خروجی در زمان‌های 4، 8، 30 و 43/5 ساعت به

آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه و با دو محلول استاندارد نیترات با غلظت‌های 75 و 150 میلی‌گرم در لیتر و همچنین با آب زیرزمینی یکی از چاه‌های آلوده‌ی استان گیلان که مشخصات کیفی آن در جدول 1 درج گردیده، انجام شد. در جدول 1، بین مجموع کاتیون‌ها و آنیون‌ها توازن وجود ندارد، که به احتمال زیاد به علت آن است که برخی کاتیون‌های مهم مثل آهن، منگنز و آلومینیوم اندازه‌گیری نشده است. محلول‌های استاندارد نیترات از نیترات سدیم (NaNO₃) تهیه شدند. 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 تصفیه شده خروجی ستون در زمان‌های مختلف آزمایش، در ابتدای فرایند به فواصل یک ساعت و در بخش انتهایی فرایند به فواصل نیم ساعت انجام شد و غلظت نیترات در نمونه‌های منتخب¹

ها انجام گردید. همچنین به منظور اطمینان از رسیدن به حالت اشباع، آزمایش‌ها و نمونه‌برداری از آب خروجی تا زمان‌های طولانی‌تر از آن چه در نمودارها ارائه شده است، انجام گردید، اما در هنگام اندازه‌گیری نیترات، پس از اطمینان از اتمام فرآیند، نمونه‌های اضافی مورد آنالیز قرار نگرفت.

1- از آن جایی که تا قبل از نقطه‌ی رخنه غلظت نیترات در نمونه‌ها صفر است به منظور کاهش هزینه‌ها اندازه‌گیری نیترات فقط در تعدادی از نمونه-

نتایج به روشنی نشان می‌دهد که علاوه بر نیترات، یون‌های سولفات و فسفات به طور کامل و بخش قابل توجهی از یون بی‌کربنات نیز توسط رزین جذب و از آب حذف شده است.

در آزمایش مربوط به آب زیرزمینی مشاهده شد پس از رسیدن غلظت نیترات جریان خروجی به مقدار اولیه آن در جریان ورودی (زمان حدود 40 ساعت)، غلظت نیترات خروجی از ستون جاذب حتی از غلظت اولیه نیز بالاتر رفت. دلیل این امر احتمالاً آن است که با ادامه آزمایش پس از اشباع رزین، به علت وجود یون‌های سولفات (0/11 میلی‌اکی‌والان بر لیتر) و فسفات (0/12 میلی‌اکی‌والان بر لیتر) در آب ورودی و از آن جا که این دو آنیون از مرتبه‌ی جذب ترجیحی بالاتری نسبت به نیترات برخوردارند (بولت 1976)، مقداری از نیترات که از قبل توسط رزین جذب شده نیز آزاد شده و در نتیجه غلظت نیترات از مقدار اولیه آن بالاتر رفته است. در ضمن مقدار صفر غلظت یون‌های سولفات و فسفات جریان خروجی در این زمان‌ها و غیر انتخابی بودن رزین مورد استفاده تأییدی بر این موضوع است.

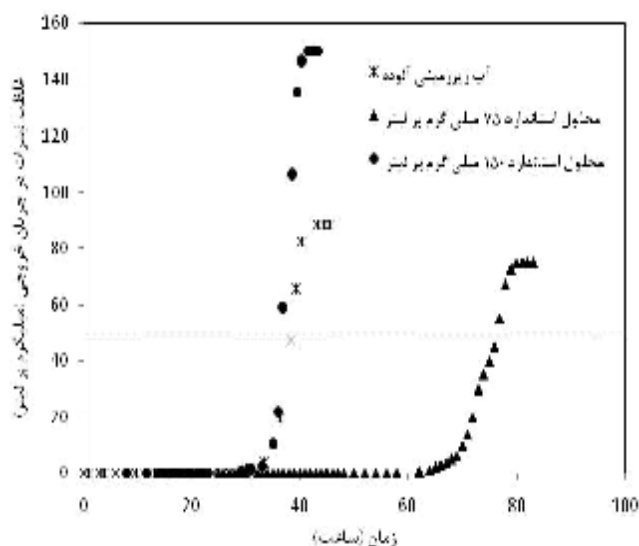
در جدول 2 بین مجموع کاتیون‌ها و آنیون‌ها توازن وجود ندارد. دلیل این امر همان‌گونه که پیش‌تر بیان شد، به احتمال زیاد به علت عدم اندازه‌گیری برخی کاتیون‌های موجود در آب است.

بررسی منحنی‌های رخنه

منحنی‌های رخنه مربوط به هر یک از محلول‌های استاندارد و آب زیرزمینی آلوده به ازای زمان و تعداد حجم بستر در دو شکل 4 و 5 ترسیم شده است.

با توجه به نتایج می‌توان مشاهده کرد که برای محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی، نقاط رخنه منحنی‌ها به ترتیب در زمان‌های 65، 33 و 30 ساعت و تعداد حجم بستر 1135، 575 و 525 رخ داده است. نقاط اشباع (به ازای ثابت ماندن غلظت نیترات در جریان خروجی) نیز به ترتیب در زمان‌های 81، 41/5 و 43/5 ساعت و تعداد حجم بستر 1415، 725 و 760 رخ داده و زمان‌های استوکیومتری، با فرض

طور کامل آنالیز شده و مقادیر آنیون‌ها و کاتیون‌های آن‌ها تعیین گردید، که نتایج آن در جدول 2 آمده است. دو نمونه اول برای تعیین کیفیت در بهترین وضعیت، نمونه سوم در نقطه رخنه و نمونه چهارم پس از اشباع رزین آنالیز شدند.

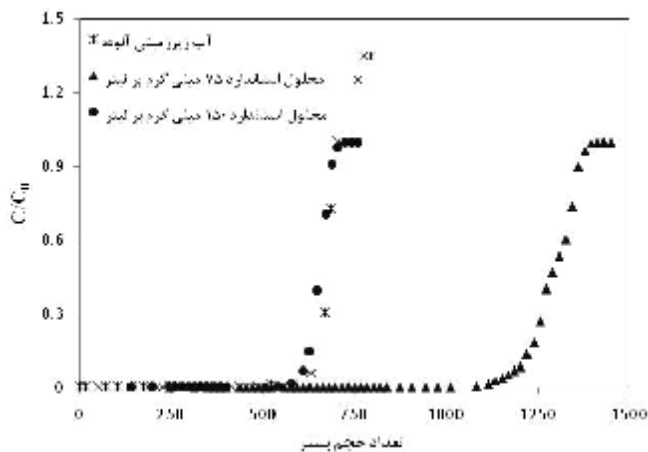


شکل 3- تغییرات زمانی غلظت نیترات جریان خروجی از ستون جاذب آزمایش

جدول 2- نتایج آنالیز کامل آب خروجی از ستون جاذب در زمان‌های مختلف آزمایش

پارامتر	واحد	زمان نمونه‌گیری از شروع آزمایش (ساعت)	4	8	30	43/5
pH	-		6/37	6/96	7/61	7/49
سدیم	meq/L		1/77	1/75	1/80	1/74
پتاسیم	meq/L		0/20	0/20	0/20	0/2
منیزیم	meq/L		1/02	0/97	1/30	0/92
کلسیم	meq/L		3/72	3/42	3/62	3/47
بیکربنات	meq/L		2/20	3/50	3/90	3/30
کلراید	meq/L		5/90	4/60	2/5	1/3
سولفات	meq/L		0/0	0/0	0/0	0/0
فسفات	meq/L		0/0	0/0	0/0	0/0
نیترات	meq/L		0/0	0/0	0/02	1/43
TDS	mg/L		409/6	384/0	339/2	339/2
کاتیون‌ها	meq/L		6/71	6/34	6/92	6/33
آنیون‌ها	meq/L		8/10	8/10	6/42	6/03

نیترات و آب زیرزمینی آلوده اختلاف معنی‌داری نخواهد داشت.



شکل 5- منحنی رخنه به ازای تعداد حجم بستر عبوری از ستون جاذب آزمایش

مدل‌سازی منحنی‌های رخنه

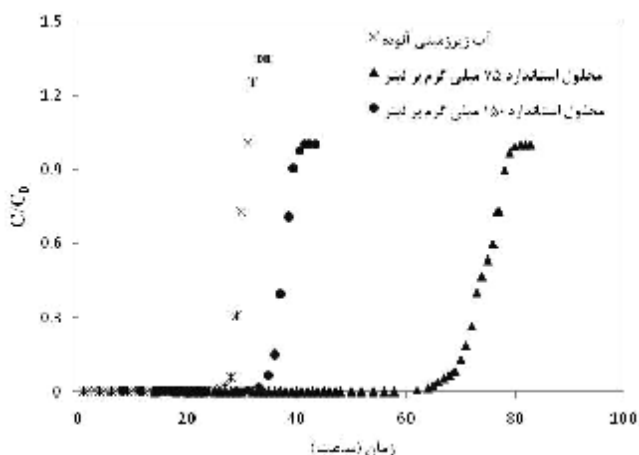
در این بخش مدل‌های ریاضی توماس، بوهارت - آدامز، لین - وانگ و ولپورسکا بر نتایج حاصل از آزمایش‌های ستون جاذب برازش داده شده و پارامترهای دینامیکی فرایند استخراج گردیده است.

در این تحقیق جهت بررسی نکویی برازش مدل‌های مختلف، علاوه بر ضریب تبیین (R^2)، آزمون آماری χ^2 نیز مد نظر قرار گرفته است. در آزمون آماری C^2 مقدار پارامتر C^2 با استفاده از رابطه 16 محاسبه شده و این مقدار محاسباتی (C_{cal}^2) با مقادیر C^2 جدول (C_{tab}^2)، که بر مبنای سطح معنی‌داری a و درجه آزادی مشاهدات تعیین گردیده است، مقایسه می‌شود. در آزمون آماری χ^2 در صورت احراز شرط $C_{cal}^2 < C_{tab}^2$ برازش در سطح معنی‌داری مورد نظر اعتبار خواهد داشت.

$$C^2 = \sum \frac{[(C_t / C_0)_{exp} - (C_t / C_0)_m]^2}{(C_t / C_0)_{exp}} \quad [16]$$

در رابطه فوق؛ $(C_t / C_0)_{exp}$ و $(C_t / C_0)_m$ به ترتیب مقادیر غلظت نرمال شده نیترات جریان خروجی حاصل از اندازه‌گیری و مدل است.

تقارن منحنی‌های رخنه، به ترتیب 74/5، 37/5 و 37/25 ساعت بوده است. در صورتی که منحنی‌های رخنه را نامتقارن در نظر گرفته و از رابطه‌ی 4 با استفاده از غلظت‌های نیترات در جریان خروجی از ستون‌ها، زمان‌های استوکیومتری محاسبه شود، مقادیر مربوط به محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی، به ترتیب 74/02، 37/43 و 35/68 ساعت خواهد شد، که به ترتیب معادل 0/65، 0/22 و 4/40 درصد خطای استاندارد در برآورد زمان‌های مذکور بر مبنای تقارن منحنی‌های رخنه مشاهده می‌شود. بنابراین با توجه به ناچیز بودن مقادیر خطای استاندارد، فرض تقارن منحنی‌های رخنه درست است.



شکل 4- منحنی رخنه زمانی ستون جاذب آزمایش

با مقایسه‌ی شکل‌های 3، 4 و 5 می‌توان تفاوت منحنی‌های ترسیم شده مشابه را به وضوح مشاهده نمود، و همان‌گونه که مشهود است این تفاوت‌ها از تفاوت مقیاس محورها ناشی شده است. در شکل 5، هر دو محور X و Y بی‌بعد شده‌اند، در شکل 4، فقط محور Y بی‌بعد گردیده و در شکل 3 هیچ یک از محورها بی‌بعد نیست. با بررسی نتایج می‌توان نشان داد که بی‌بعد کردن هر یک از محورها می‌تواند اطلاعات بیشتری در مورد فرایند در اختیار طراح و محقق قرار دهد. به عنوان نمونه، مشاهده می‌شود که در صورتی که اثر حجم ستون جاذب حذف شود، فرایند جذب نیترات در ستون جاذب برای محلول استاندارد 150 میلی‌گرم بر لیتر

مدل توماس

بیان ریاضی مدل توماس به صورت رابطه‌ی 6 و فرم خطی شده آن به شکل زیر است:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{TH} q_m M}{Q} - k_{TH} C_0 t \quad [17]$$

با استفاده از رابطه 17، 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 جدول 3 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 C^2 می‌توان گفت که مدل‌سازی با دقت بسیار خوبی انجام شده است.

مقایسه مقادیر ظرفیت جذب q_m برای محلول‌های استاندارد و آب زیرزمینی نشان می‌دهد که در مورد آزمایش آب زیرزمینی ظرفیت جذب به میزان قابل توجهی نسبت به آزمایش با محلول‌های استاندارد کاهش یافته است، که با توجه به وجود یون‌های سولفات و فسفات در آب زیرزمینی (q_m تنها به ازای یون نیترات تعیین می‌شود)، می‌توان گفت که بخش زیادی از ظرفیت رزین با یون‌هایی به غیر از نیترات پر شده است. بنابراین پیشنهاد می‌شود در شرایطی که مقدار یون‌های سولفات و فسفات در آب زیاد است، از رزین‌های انتخابی استفاده شود.

جدول 3- 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 /gbed	k_{TH} L/hr/ mg	α	χ^2	R^2	
211/46	0/0066	0/005	0/11	0/93	75 mg/L محلول
214/77	0/0056	0/005	0/17	0/96	150 mg/L محلول
94/02	0/0097	0/005	0/39	0/97	آب زیرزمینی

مدل بوهارت - آدامز

در مدل بوهارت - آدامز از آن جایی که جمله نمایی رابطه‌ی 7 خیلی بزرگتر از یک است، می‌توان این رابطه را به شکل زیر ساده نمود (لودریو و همکاران a:2006):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{BA} N_0 Z}{U_0} - k_{BA} C_0 t \quad [18]$$

از ترسیم $\ln((C_0/C) - 1)$ در برابر t ، و تحلیل همبستگی خطی، پارامترهای k_{BA} و N_0 ، به دست می‌آید.

با مقایسه‌ی روابط 17 و 18 از شباهت ظاهری می‌توان نتیجه گرفت که رابطه‌ی خطی حاصل از ترسیم نتایج $\ln((C_0/C) - 1)$ (در برابر t که برای مدل توماس به کار رفته است، برای مدل بوهارت - آدامز نیز قابل استفاده است، که در این صورت ضرایب سینتیکی یا ثابت‌های نرخ جذب توماس و بوهارت - آدامز مقادیر یکسان خواهند داشت، یعنی $k_{BA} = k_{TH}$ و در نتیجه:

$$N_0 = \frac{U_0 M q_0}{Q Z} \quad [19]$$

بنابراین هر چند دو مدل توماس و بوهارت - آدامز به لحاظ ساختاری تفاوت داشته و کاربرد هر یک از آنها اطلاعات مفید متفاوتی در مورد فرایند جذب ستون‌های جاذب در اختیار قرار می‌دهد، اما مدل‌سازی جداگانه ضرورت نداشته و می‌توان با بهره‌گیری از روابط بین دو مدل از نتایج یک مدل به اطلاعات مدل دیگر دست یافت.

بر مبنای نتایج آزمایش‌ها و نتایج مدل توماس، پارامترهای مدل بوهارت - آدامز بدون مدل‌سازی مجدد، تعیین و در جدول 4 ارائه شده است. بنابراین پارامترهای آماری برازش مدل نیز همان ارقام مندرج در جدول 3 خواهد بود که نشان دهنده برازش خوب مدل‌های توماس و بوهارت - آدامز بر نتایج آزمایش‌هاست.

در صورتی که رابطه‌ی 18 بر حسب t مرتب شود خواهیم داشت:

$$t = \left(\frac{N_0}{U_0 C_0}\right) Z - \frac{\ln(C_0/C - 1)}{k_{BA} C_0} \quad [20]$$

صورت جزئی اشباع شده‌اند. این پارامتر که عمق بحرانی بستر نیز نامیده شده است، معادل حداقل عمق تئوریک مورد نیاز ستون برای جلوگیری از وقوع پدیده‌ی آزادسازی ناگهانی آلودگی (از رزین) به محلول خروجی از ستون است (حمدائویی 2009).

با استفاده از پارامترهای مدل بوهارت - آدامز و مقادیر زمان رخنه آزمایش‌ها، پارامترهای Z_0 و Z_{min} محاسبه و در جدول 4 درج شده است. در افزایش مقیاس نمونه‌ی آزمایشگاهی به نمونه پایلوت و صنعتی نباید طول ستون از Z_{min} کمتر باشد و ستونی که دارای Z_0 کمتری باشد راندمان بالاتری خواهد داشت. بنابراین در طراحی کمینه کردن Z_0 متناسب با امکانات و زمان‌های بهره‌برداری ابعاد بهینه ستون با بالاترین راندمان را به دست خواهد داد. با توجه به ارقام Z_0 مندرج در جدول می‌توان گفت با وجود هندسه‌ی یکسان ستون جاذب مورد استفاده در این تحقیق، راندمان ستون مربوط به آب زیرزمینی از راندمان ستون‌های مربوط به محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات، به دلیل تداخل سایر آنیون‌ها موجود در آب چاه پایین‌تر بوده است.

جدول 4- پارامترهای مدل بوهارت - آدامز و سایر پارامترهای

دینامیکی منحنی‌های رخنه آزمایش‌ها

جریان ورودی			واحد	پارامتر
آب	محلول	محلول		
زیرزمینی	150 mg/L	75 mg/L		
0/0097	0/0056	0/0066	L/hr/ mg	k_{BA}
42/70	97/53	96/03	mg /mLbed	N_0
30/91	32/44	66/01	hr	t_b
39/02	36/41	74/71	hr	* t_e
3/29	2/48	2/15	cm	Z_{min}
3/38	2/57	1/99	cm	Z_0

* زمان اشباع به ازای حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی

بر پایه‌ی رابطه‌ی اخیر مدل دیگری با نام $BDST^1$ برای پیش‌بینی رابطه زمان سرویس (به ازای نقطه‌ی رخنه یا نقطه‌ی اشباع) با عمق ستون، متناسب با غلظت‌ها و پارامترهای جذب، ارائه شده است (ویجی‌ارغوان و همکاران 2005). با استفاده از پارامترهای مدل بوهارت آدامز مقادیر زمان رخنه به ازای غلظت نقطه‌ی رخنه از رابطه‌ی 20 تعیین و در جدول 4 درج گردیده است. با مقایسه‌ی ارقام زمان رخنه مندرج در جدول 4 با نتایجی که پیش از این در بخش بررسی نتایج آزمایش‌ها گزارش گردید، مشاهده می‌شود که، برای محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی، برآورد زمان‌های رخنه به ترتیب با 1/55، 1/68 و 3/03 درصد خطای استاندارد، انجام شده است. مقادیر زمان اشباع با توجه به حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی (بر مبنای استاندارد ایران 50 میلی‌گرم بر لیتر)، با استفاده از رابطه‌ی 20 تعیین و در جدول 4 ارائه شده است. این مقادیر برای محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی به ترتیب با خطای استاندارد 1/69، 1/61 و 1/35 درصد نسبت به مقادیر مشاهده شده در آزمایش‌ها، برآورد گردیده است.

اگر در رابطه‌ی 20 مقدار t مساوی صفر قرار داده شود و معادله بر حسب Z (به ازای غلظت خروجی نقطه‌ی رخنه) حل شود، حداقل ارتفاع ستون جاذب (Z_{min}) به ازای زمان رخنه صفر به دست خواهد آمد (لودریو و همکاران 2006 a).

هاتکینز (1973)، مدل بوهارت - آدامز را به ازای زمان رخنه به صورت رابطه‌ی 21 بازنویسی کرد تا پارامتر Z_0 را معرفی کند:

$$t_b = \frac{N_0}{U_0 C_0} \left(Z - \frac{U_0 \ln(C_0 / C - 1)}{k_{BA} N_0} \right) = \frac{N_0}{U_0 C_0} (Z - Z_0) \quad [21]$$

در این رابطه Z ، ارتفاع ستون جاذب و Z_0 ، طول منطقه‌ی انتقال جرم بستر و همان طور که پیش از این اشاره شد، معادل جبهه‌ی جذبی است که در آن مواد جاذب به

مدل لین - وانگ

نیترات و آب زیرزمینی، برآورد زمان‌های استوکیومتری با 0/96، 0/54 و 4/25 درصد خطای استاندارد، انجام شده است.

مدل ولبورسکا

پارامترهای مدل ولبورسکا با ترسیم مقادیر $C/C_0 \ln$ (در برابر t و با تحلیل همبستگی خطی، تعیین می‌شود. پس از برازش مدل ولبورسکا بر داده‌های آزمایش‌های ستون جاذب حاوی رزین Purolite A-400 پارامترهای مدل مذکور برآورد و در جدول 6 درج شده است.

جدول 5- پارامترهای مدل لین - وانگ و سایر پارامترهای دینامیکی منحنی‌های رخنه آزمایش‌ها

پارامتر	واحد	جریان ورودی	
		محلول	محلول
k_{LW}	1/hr	75 mg/L	150 mg/L
t	hr	73/31	37/22
W_e	gNO ₃	10/99	11/17

جدول 6- پارامترهای مدل ولبورسکا برای منحنی‌های رخنه آزمایش‌ها

پارامتر	واحد	جریان ورودی	
		محلول	محلول
b_a	1/hr	363/46	312/31
N_0	mg / mLbed	103/25	106/52
v	mm/hr	2/53	4/91
R^2	-	0/934	0/929
χ^2	-	6/65	8/34
α	-	0/005	0/005

با توجه به مقادیر پارامترهای آماری مندرج در جدول 6 ضرایب تبیین بالا و سطوح معنی داری پایین، نشان می‌دهد که مدل‌سازی منحنی‌های رخنه آزمایش‌ها

مدل لین - وانگ به رابطه‌ی 10 معرفی گردید. با مقایسه‌ی معادله‌ی 18 و 10 و انجام عملیات جبری ساده می‌توان نشان داد که $k_{LW} = C_0 k_{BA}$ و $t = N_0 Z / (U_0 C_0)$ (البته لین و کیانگ (2003)، به این ارتباط اشاره کرده و روابط مربوطه را نیز گزارش کرده‌اند. نکته‌ی قابل توجه دیگر این است که یون و نلسون (1984) جهت بررسی سینتیک‌های جذب گازها، مدلی ارائه کرده‌اند که ساختار مدل و پارامترهای آن با مدل لین و وانگ یکسان است.

با توجه به مطالب فوق می‌توان از شباهت بین مدل‌های لین - وانگ، بوهارت - آدامز و توماس استفاده کرده و بدون مدل‌سازی مجدد (اگر مدل‌سازی انجام شود منجر به نتایج متفاوتی نخواهد شد)، پارامترهای دینامیکی فرایند را تعیین کرد. بر همین مبنا پارامترهای مدل لین - وانگ با استفاده از پارامترهای مدل بوهارت - آدامز (که آن هم از پارامترهای مدل توماس تعیین گردیده است) محاسبه و در جدول 5 گزارش شده است. معادله‌ی 10 بر اساس زمان استوکیومتری، زمانی که غلظت یون در جریان خروجی معادل یک دوم جریان ورودی باشد، استخراج شده است. بنابراین رزین بایستی در مدت زمان $2t$ اشباع شود. از این رو، برای فرایندی که دارای منحنی رخنه متقارن است، نیمی از کل یونی که در مدت زمان $2t$ وارد ستون شده، جذب رزین گردیده است، بر این اساس (لین و وانگ (2002):

$$W_e = \frac{1}{2} C_0 Q (2t) = C_0 Q t \quad [22]$$

که در آن، W_e کل مقدار یون نیترات جذب شده توسط بستر ستون از ابتدا تا انتهای فرایند بر حسب میلی‌گرم است. بر همین مبنا پارامتر W_e با استفاده از پارامترهای مدل لین - وانگ محاسبه و در جدول 5 گزارش شده است.

با مقایسه‌ی ارقام زمان‌های استوکیومتری مندرج در جدول 5 با نتایجی که پیش از این در بخش بررسی نتایج آزمایش‌ها گزارش گردید، مشاهده می‌شود که، برای محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر

مدلسازی‌های انجام شده به روش توماس برای آزمایش‌های مربوط به محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی به ترتیب 0/984، 0/993 و 0/919 محاسبه شده است که نشان دهنده دقت بسیار خوب مدلسازی‌ها به این روش و دو روش منطبق بر آن یعنی بوهارت - آدامز و لین - وانگ است. ضریب کارآیی نش- شاتکلیف برای مدل-سازی به روش ولبورسکا برای محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و همچنین آب زیرزمینی مورد آزمایش دارای مقادیر منفی بوده که نشان می‌دهد مدلسازی به روش مذکور ناموفق بوده است. مقادیر ضریب مذکور برای محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی به ترتیب 1/016-، 1/100- و 0/487- محاسبه شده است.

همان‌گونه که در شکل 6 مشاهده می‌شود، در مدل ولبورسکا بخش‌های ابتدایی منحنی‌های رخنه با دقت بیشتری در مقایسه با بخش‌های انتهایی پیش‌بینی شده است. در صورتی که ضریب کارآیی نش- شاتکلیف برای مدل ولبورسکا برای محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی، به ترتیب تا نسبت‌های C/C_0 برابر 0/186، 0/148 و 0/060 محاسبه شود مشاهده می‌شود که مدلسازی به روش ولبورسکا نیز تا این بخش از منحنی‌های رخنه موفق بوده است. ضریب مذکور برای بخش‌های ابتدایی منحنی‌های رخنه‌ی مربوط به مدل ولبورسکا تا نسبت-های C/C_0 مورد اشاره به ترتیب 0/892، 0/961 و 0/935 محاسبه شده است.

نتیجه‌گیری

طراحی مناسب و موفق یک ستون جاذب، مستلزم پیش‌بینی تغییرات زمانی غلظت جریان خروجی یا همان منحنی رخنه است که با بهره‌گیری از مدلسازی فرایند جذب امکان‌پذیر است.

مدل‌های توماس، بوهارت - آدامز، لین - وانگ و ولبورسکا از جمله مدل‌های ریاضی هستند که به طور گسترده در مدلسازی ستون‌های با بستر ثابت استفاده

به روش ولبورسکا نیز موفق بوده است. اما مقایسه‌ی مقادیر پیش‌بینی شده‌ی غلظت نرمال شده‌ی نیترات جریان خروجی از ستون‌های جاذب به روش ولبورسکا با مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی آن‌ها، نشان داد که انحراف منحنی‌های رخنه از نتایج مدلسازی در بخش‌های انتهایی این منحنی‌ها افزایش یافته است. این بررسی نشان داد که برای محلول‌های استاندارد 75 و 150 میلی‌گرم بر لیتر نیترات و آب زیرزمینی، انحراف پیش‌بینی‌ها و اندازه‌گیری‌ها به ترتیب از نسبت C/C_0 برابر 0/186، 0/148 و 0/060 به بعد افزایش پیدا کرده است. حمدائویی (2006)، نیز بیان داشته است که انحراف مدل ولبورسکا از نتایج ستون‌های جاذب حاوی خاک اره‌ی چوب سدر و آجر فشاری برای حذف متیلین آبی از نسبت C/C_0 0/135 به بعد افزایش یافته است. همچنین ترن و رادیک (1999) نیز عنوان کرده‌اند که در ستون-های جاذب حاوی ژل سیلیس برای جذب یون‌های فلزی، مدل ولبورسکا تا مقدار C/C_0 مساوی 0/5 اعتبار داشته است.

مقایسه مدل‌ها

در شکل 6 منحنی‌های رخنه آزمایش‌ها با مدل توماس و مدل ولبورسکا مقایسه شده است. اگر قرار بود در این شکل نتایج مدلسازی با مدل بوهارت - آدامز، لین - وانگ و یون - نلسون نیز ارائه شود، نتایج این سه مدل به طور کامل بر مدل توماس منطبق می‌شد. بر این اساس نتایج مربوطه ارائه نگردید.

جهت مقایسه آماری نتایج مدلسازی به روش توماس و به تبع آن دو مدل بوهارت - آدامز و لین - وانگ با نتایج مدلسازی به روش ولبورسکا، ضریب کارآیی نش- شاتکلیف (نش و شاتکلیف 1970) برای دو مدل توماس و ولبورسکا محاسبه گردید. هر چه ضریب کارآیی نش- شاتکلیف به یک نزدیکتر باشد مدلسازی به دقت بیشتر انجام شده است و در صورتی که این ضریب به صفر نزدیک شود نشان دهنده دقت کم مدلسازی خواهد بود مقادیر منفی این آماره نشان دهنده مدلسازی ناموفق است. ضریب مذکور برای

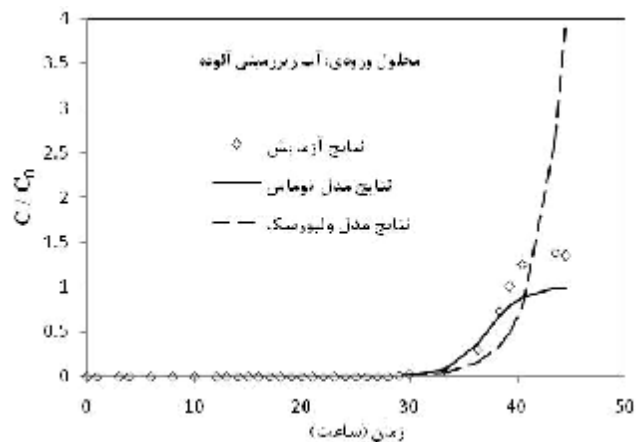
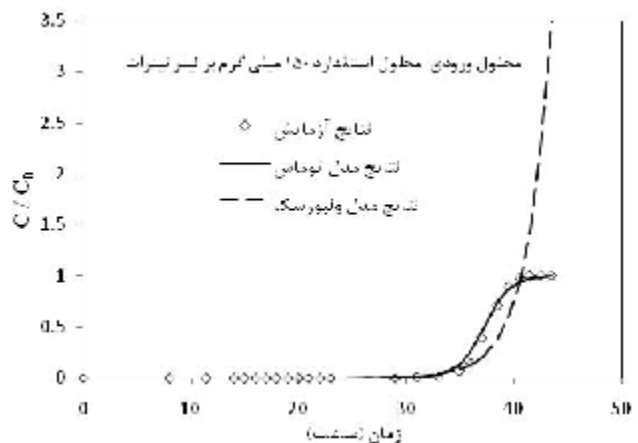
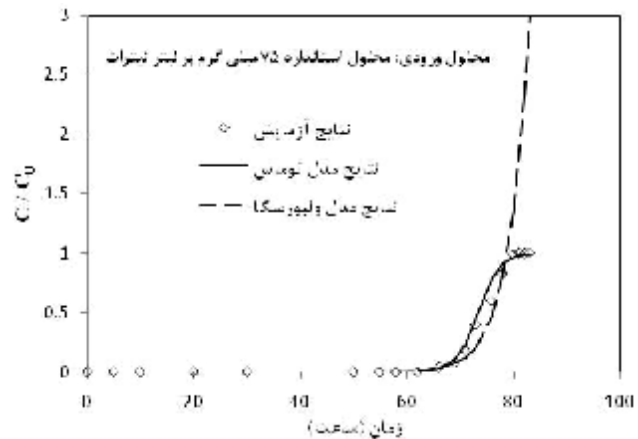
هر چند تعدادی از مدل‌های ارائه شده توسط محققین مختلف در ظاهر یکی هستند، اما پارامترهای متنوع معرفی شده توسط آن‌ها در بررسی و شناخت جنبه‌های مختلف فرایند بسیار مفید بوده و اطلاعات جامع‌تری برای افزایش مقیاس نمونه‌ی آزمایشگاهی ستون جاذب به نمونه‌ی پایلوت و صنعتی در اختیار قرار می‌دهند.

مدل توماس و به تبع آن دو مدل دیگر منطبق بر آن، در پیش‌بینی منحنی‌های رخنه آزمایش‌ها از موفقیت بیشتری در مقایسه با مدل ولبورسکا برخوردار بوده و توانسته در تمام مسیر فرایند با دقت بسیار خوبی غلظت نرمال شده‌ی نیترات در جریان خروجی از ستون‌ها را پیش‌بینی کند.

در آزمایش مربوط به آب زیرزمینی آلوده، در بخش‌های انتهایی منحنی، از دقت مدل توماس (و دو مدل دیگر) نیز کاسته شده است که دلیل آن وجود یون-های سولفات و فسفات در آب ورودی است. زیرا پس از اشباع رزین، از آن جا که دو آنیون سولفات و فسفات از مرتبه‌ی جذب ترجیحی بالاتری نسبت به نیترات برخوردارند و توان جایگزینی با نیترات موجود بر روی رزین را دارند، مقداری از نیترات که از قبل جذب رزین شده، آزاد گردیده تا یون‌های سولفات و فسفات جایگزین آن‌ها شود، در نتیجه غلظت نیترات از مقدار اولیه آن بالاتر رفته است. از آنجا که منحنی رخنه آزمایش مذکور فقط بر مبنای غلظت نرمال شده‌ی نیترات (C/C_0) تهیه شده است مقدار آن در بخش‌های انتهایی از رقم یک فراتر رفته و از نتایج مدل‌سازی فاصله گرفته است.

در صورتی که در مورد آزمایش با آب زیرزمینی بتوان در نقاط مختلف منحنی رخنه، کلیه‌ی آنیون‌های موجود در آب را تعیین کرده و منحنی‌های رخنه را بر مبنای غلظت اکویوالانی تمام آنیون‌های موجود در آب ترسیم کرد، دقت مدل‌سازی‌ها افزایش خواهد یافت. در ضمن با داشتن این داده‌ها امکان بررسی مجزای منحنی رخنه مربوط به هر یک از آنیون‌های موجود در آب نیز وجود خواهد داشت.

شده‌اند. با استفاده از معادلات و پارامترهای دینامیکی این مدل‌ها می‌توان نتایج حاصل از آزمایش‌های آزمایشگاهی را به نمونه‌ی پایلوت یا صنعتی تعمیم داد و در طراحی فرایند و یا بهینه‌سازی آن به کار گرفت.



شکل 6- مقایسه نتایج آزمایش‌های ستون جاذب با مدل توماس و مدل ولبورسکا با محلول‌های متفاوت نیترات

سیاسگزاری

توسط نویسندگان اجرا گردیده است. از مدیریت محترم آزمایشگاه پارس که آنالیز نمونه‌های آب ارسالی را بر عهده داشته‌اند تشکر و قدردانی می‌شود.

این مقاله برگرفته از پروژه تحقیقاتی است که طی قرارداد شماره 100/10123 به سفارش شرکت آب و فاضلاب روستایی گیلان در پارک علم و فناوری گیلان

منابع مورد استفاده

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

موسوی س ع، اسدی ح و اسفندبد م، 1389. کارایی فرایند تبادل یونی در حذف نیترات از آب 1- هم‌دماهای تعادلی جذب نیترات توسط رزین Purolite A-400 مجله دانش آب و خاک، جلد 20/1، شماره 4. صفحه‌های 185 تا 200.

Aksu Z and Gönen F, 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry* 39: 599-613.

Ann M and Franson H, 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. 19th Edition. American Public Health Association.

Bae BU, Jung YH, Han WW and Shin HS, 2002. Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange. *Journal of Water Research* 36: 3330-3340

Baral SS, Das N, Ramulu TS, Sahoo SK, Das SN and Chaudhury GR, 2009. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 161: 1427-1435.

Bohart GS and Adams EQ, 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society* 42: 523-544.

Bolt GH, 1976. Adsorption of anions by soils Pp. 91-96. In: Bolt GH and Bruggenwert MGM (Eds). *Soil Chemistry. A. Basic Elements*. Elsevier scientific publishing company - Amsterdam.

Boumediene M and Achour D, 2004. Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion. *Desalination* 168: 187-194.

Bouwer H, 1989. Agricultural contamination: problems and solutions. *Water Environment and Technology* 1: 292-297.

Chu KH, 2004. Improved fixed-bed models for metal biosorption. *Chemical Engineering Journal* 97: 233-239.

Clifford DA and Liu X, 1993. Ion exchange for nitrate removal. *American Water Works Association* 85(4): 135-143.

- Coulson JM, Richardson JF, Backhurst JR and Harker JH, 1991. Chemical Engineering, vol. 2, Particle Technology and Separation Processes. 4th ed. Butterworth-Heinemann, Bath, UK.
- Anonymus, 1998. European Commission, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities L 330: 32-54.
- Anonyms, 2009. (United States Environmental Protection Agency), National primary drinking water regulations. EPA 816-F-09-004, May 2009. Available from <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>.
- Hamdaoui O, 2006. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns. Journal of Hazardous Materials B138: 293–303.
- 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.
- Hutchins RA, 1973. New method simplifies design of activated carbon system. Chemical Engineering 80: 133-135.
- Lacour S, Serpaud B and Bollinger JC, 2004. Performance of ion-exchanger grafted textiles for industrial water treatment in dynamic reactors. Water Research 38: 4045–4054
- Lin SH and Wang CS, 2002. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method. Journal of Hazardous Materials B90: 205–216
- Lin SH and Kiang CD, 2003. Chromic acid recovery from waste acid solution by an ion exchange process: equilibrium and column ion exchange modeling. Chemical Engineering Journal 92: 193–199
- Lodeiro P, Herrero R, Sastre de Vicente ME, 2006 a. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials B137: 244–253
- Lodeiro P, Herrero R, Sastre de Vicente ME, 2006 b. 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.
- Nash JE and Sutcliffe JV, 1970. River flow forecasting through conceptual models. Part I; A discussion of principles. Journal of Hydrology 10: 282-290.

- Öztürk N and Ennil Bektas T, 2004. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials* 112: 155–162.
- 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
- Ruthven DM, 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, New York.
- Samatya S, Kabay N, Yuksel U, Arda M and Yuksel M, 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive & Functional Polymers* 66: 1206-1214.
- Thomas HC, 1948. Chromatography: A problem in kinetics, *Annals of the New York Academy of Sciences* 49: 161–182.
- Tran HH and Roddick FA, 1999. Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions, II. Fixed-bed study. *Water Research* 33: 3001–3011.
- Vijayaraghavan K, Jegan J, Palanivelu K and Velan M, 2005. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere* 60: 419–426.
- Anonymus, 2008. *Guidelines for drinking water quality. Recommendations, vol. 1, third edition*, World Health Organization, Geneva.
- Wolborska A, 1989. Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Research* 23: 85–91.
- Yan G and Viraraghavan T, 2001. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. Rouxii* biomass. *Bioresource Technology* 78:243–249.
- Yoon YH and Nelson JH, 1984. Application of gas adsorption kinetics, I. A theoretical model for respirator cartridge service time. *American Industrial Hygiene Association Journal* 45: 509–516.
- 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.