

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2021.283820.1111



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.121.1.3



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Using Modified Clinoptilolite to Remove Sulfate and Nitrate Ions from Aqueous Solution in Adsorption Process

M. Sedighi¹

Assistant Professor of Chemical Engineering, University of Qom

E-mail: sedighi@qom.ac.ir

Abstract

Clinoptilolite is a cheap and abundant zeolite. They are aluminosilicate that play important role in water and wastewater treatment. The clinoptilolite are characterized by using XRD, FT-IR. The best method of modification and operating conditions were detected. Clinoptilolite was prepared from Manzarieh (Qom Province) and then was crushed by ball milling to reduce the size to below 400 nm. The spectrophotometer was utilized to detect the removal efficiency. Addition of adsorbent to solution containing nitrate and sulfate ions has been carried out with the thorough investigation of main parameters such as type of modification, the amount of adsorbent to pollutant concentration, contact time and pH. The results show that clinoptilolite has important characteristics in removing ions from water. Furthermore modification of zeolite can improve the efficiency of adsorbent. Type of modification plays an important role in removing total iron and phosphate ions. The modified zeolite can remove nitrate up to 94% and sulfate ion up to 98 % at different pH and concentrations. Increasing contact time could improve removal efficiency. The ratio of adsorbent to initial concentration and pH were investigated as important factors. The study shows that clinoptilolite can be used as a promising and low-cost adsorbent for removal of nitrate and phosphate ions from aqueous solution.

Received: 28 April 2021

Accepted: 7 September 2021

Page Number: 7-20

Keywords:

Clinoptilolite,
Adsorption,
Sulfate,
Nitrate,
Langmuir,
Freundlich

Please Cite this Article Using:

Sedighi, M., "Using Modified Clinoptilolite to Remove Sulfate and Nitrate Ions from Aqueous Solution in Adsorption Process", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 121, pp. 7-20, In Persian, (2022).



DOI: 10.22034/ijche.2021.283820.1111



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.121.1.3

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

حذف یون سولفات و نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده در فرایند جذب سطحی

مهدی صدیقی*

استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه قم

پیام نگار: sedighi@qom.ac.ir

چکیده

زئولیت‌ها مصالحی با ساختار آلومیناسیلیکاتی هستند که عمل‌کرد بسیار مناسبی برای جذب آلاینده‌ها از محلول‌های آبی دارند. در این مقاله اصلاح زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت با محلول‌های مختلف اسیدی، بازی و نمکی برای حذف آلاینده‌های یون سولفات و نیترات از آب بررسی شده است. تأثیر پارامترهای متفاوتی هم‌چون زمان، غلظت آلاینده، میزان جذب و pH بر عمل‌کرد جذب بررسی شد. حد اکثر حذف آلاینده‌ها در شرایط بهینه در $pH=9/5$ و نسبت غلظت جذب به آلاینده 18 و زمان اختلاط 5 ساعت بود. هم‌چنین نتایج ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ نشان داد که حد اکثر ظرفیت جذب برای نیترات 76/46 میلی‌گرم بر گرم و سولفات 69/35 میلی‌گرم بر گرم است. نتایج نشان داد که کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده یک جذب ارزان با دسترسی آسان و راندمان بالای جذب یون‌های نیترات و سولفات از محلول‌های آبی است.

تاریخ دریافت: 1400/02/08

تاریخ پذیرش: 1400/06/16

شماره صفحات: 7 تا 20

کلیدواژه‌ها:

کلینوپتیلولیت،

جذب سطحی،

سولفات،

نیترات،

لانگمویر،

فروندلیچ

* قم، دانشگاه قم، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

صدیقی، م.، "حذف یون سولفات و نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده در فرایند جذب سطحی"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست‌ویکم، شماره 121، صص. 7-20، (1401).

کیفیت و سلامت آب آشامیدنی از ابتدا یک مسأله مهم بوده است. تاریخ نشان می‌دهد که بشر از ابتدا به ارتباط بین بیماری و انتشار آن و آلودگی آب پی برده است. مشخصه‌های مقدماتی برای شناسایی آلودگی، رنگ، بو و مزه است. جهان با افزایش تقاضای آب آشامیدنی با کیفیت مواجه است که حذف آلاینده‌ها از پساب شهری، کشاورزی و صنعتی یکی از روش‌های تأمین آن است. آلودگی آب، در دنیای مدرن مهم‌ترین مسأله‌ای است که انسان‌ها با آن مواجه هستند [۱].

تصفیه آب، لازمه تهیه آب آشامیدنی از منابع طبیعی و پساب‌ها با مقادیر مختلف آلاینده‌های موجود در آن‌هاست. این آلاینده‌ها ممکن است که به صورت مواد معلق غیرمحلول یا کلوییدی، ذرات جامد معلق، ریزاندام‌ها و آلاینده‌های آلی و معدنی باشند [۲]. آلودگی آب‌ها با مواد مختلف آلی و معدنی، همانند نیترات و سولفات همواره با گسترش فناوری و صنعت رو به افزایش است و هشدار جدی محسوب می‌شود [۳ و ۴]. تنوع وجود آلاینده‌های نیترات و سولفات در طبیعت با ماندگاری بالا در محیط زیست سبب شده است که دانشمندان، حذف این یون‌ها را از پساب‌ها جزء تحقیقات خود قرار دهند [۵]. حذف یون سولفات و نیترات از آب و پساب یکی از مهم‌ترین موارد برای حفظ بهداشت و سلامت عمومی جامعه است [۶]. دلیل این مسأله انباشتگی در لایه‌های زنجیره غذایی مصرفی جامعه است [۷]. یون سولفات از فراوان‌ترین یون‌های محلول در آب است. وجود سولفات منیزیم و کلسیم منجر به سختی دائمی آب می‌شود. وجود این یون با غلظت بیشتر از ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در آب باعث مزه تلخی می‌شود. سولفات‌ها در پساب‌های صنعتی وجود دارند و مشکلات جدی به وجود می‌آورند. سولفات مانند سایر مواد معدنی دیگر باعث بروز لایه‌های فلس مانند در لوله‌های آب می‌شود و موجب طعم نامطلوب در آب و بروز اسهال در انسان و چهارپایان می‌شود. سولفات در طبقه استانداردها با سطح حد اکثر آلاینده‌گی (SMCL) قرار می‌گیرد. SMCL برای سولفات در آب آشامیدنی ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر است [۸].

یکی از مهم‌ترین مسائل زیست محیطی، آلودگی منابع آب زیرزمینی به نیترات است. متهموگلوبینیمیا (سیانوز نوزادان) و سرطان معده ناشی از نیترات بیش از حد مجاز در آب هستند که بعد از مدت پانزده سال نمایان می‌شوند [۹]. سازمان بهداشت جهانی غلظت کمتر

از پنجاه میلی‌گرم بر لیتر را مطلوب، پنجاه تا صد میلی‌گرم در لیتر را قابل قبول و بیش‌تر از صد میلی‌گرم را غیر قابل توصیه عنوان کرده است [۱۰ و ۱۱]. نیتريت حاصل از احیای نیترات معدنی و آلی پس از ورود به سیستم گردش خون باعث اکسید آهن هموگلوبین می‌شود و از ظرفیت II به ظرفیت III تبدیل می‌شود که در نتیجه هموگلوبین به متهموگلوبین تبدیل می‌شود و در نتیجه به بافت‌ها اکسیژن کافی نمی‌رسد [۱۲]. احتمال این که نیترات معدنی و یا آلی به‌عنوان یک عامل سرطان‌زا عمل کند، بستگی به احیای نیترات به نیترو و واکنش‌های بعدی نیتريت با سایر مولکول‌ها به‌خصوص آمین‌های نوع دوم، آمیدها و کاربامات‌ها دارد که منجر به تشکیل ترکیبات nitroso-N می‌شود [۱۳].

فناوری جذب و تبادل یونی، مؤثرترین راه برای حذف سولفات و نیترات هستند. از برتری‌هایی این روش‌ها اشغال فضای کمتر، فرایند ساده نسبت به دیگر روش‌ها، تأثیر زیاد و موارد دیگر هستند. یافتن یک ماده مؤثر جدید که قابلیت جذب و تبادل یونی را داشته باشد از ویژگی‌های بارز این تحقیقات است [۱۴]. گسترش روش‌های کارآمد برای حذف و تعیین یون سولفات و نیترات در محیط زیست به یک موضوع بسیار مهم تبدیل شده است. در میان این روش‌ها جذب سطحی یک روش سریع، قابل اطمینان، کم‌هزینه و به‌راحتی در همه آزمایشگاه‌ها قابل اجراست [۱۶ و ۱۵ و ۳]. پژوهش‌های متعددی در مورد حذف یون نیترات و سولفات با استفاده از فرایند جذب سطحی انجام شده است [۲۱-۱۷]. ایشیگورا^۱ و همکاران [۲۲] از خاکستر آتشفشانی برای حذف سولفات استفاده کردند. بررسی آن‌ها نشان داد که جذب به‌صورت چندلایه و همراه با ایجاد مکان‌های جذبی قوی و ضعیف به‌دلیل تشکیل کمپلکس‌های درون‌حفره و برون‌حفره‌ای است. پیک^۲ و همکاران [۲۳] از گوتیت و اکسید آلومینیوم به‌عنوان جاذب استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که این جاذب قادر به حذف ۷۹ درصد یون سولفات است. سازوکار جذب پیشنهادی آن‌ها برای حذف سولفات، تشکیل کمپلکس برون‌حفره‌ای است. هوانگ^۳ و همکاران [۲۴] به بررسی جذب نیترات به‌وسیله آهن فلزی پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که آهن فلزی در pH کمتر از ۴ قادر به حذف ۹۲ درصدی نیترات است. بانتناگار^۴ و

1. Ishiguro
2. Peak
3. Huang
4. Bhatnagar

همکاران [۲۵] استفاده از نانوذرات آلومینا را برای حذف نیترات بررسی کردند. میزان حذف نیترات از محلول آبی در حدود ۸۴ درصد گزارش شد.

در سال‌های اخیر استفاده از زئولیت طبیعی برای کنترل آلودگی‌های محیط زیست افزایش یافته است [۲۶]. زئولیت طبیعی دارای ظرفیت بالای تبادل یونی و جذب است. این خواص زئولیت را به یک ماده مؤثر در زمینه تصفیه تبدیل کرده است. در کنار این خواص، هزینه پایین و دسترسی آسان نیز مورد توجه است [۲۷ و ۲۸]. ساختار بلورین و شیمیایی ویژه زئولیت‌ها باعث خواص منحصر به فرد آن‌ها شده است. زئولیت طبیعی یک ساختار هیدراته شبکه آلومیناسیلیکاتی است که از فلزات قلیایی موجود در پوسته زمین، به همراه تخلخل‌های زیاد در شبکه خود و ساختار فضایی چهاروجهی که در رئوس هرم SiO_4 و AlO_4 وجود دارند، تشکیل شده است [۲۹ و ۱۰]. حفره‌های زئولیت طبیعی بین ۰/۳ تا یک نانومتر هستند [۳۰]. در ایران ذخایر عظیمی از این سنگ معدنی شناسایی شده است. با وجود این‌که گونه‌های طبیعی زیادی از زئولیت شناسایی شده‌اند ولی تاکنون تعداد کمی از آن‌ها کاربرد صنعتی پیدا کرده‌اند.

با وجود منابع فراوان زئولیت طبیعی در کشور، هنوز مطالعات زیادی بر روی آن‌ها و همچنین بر زئولیت‌های اصلاح‌شده، انجام نگرفته است. نوآوری این تحقیق استفاده از زئولیت طبیعی اصلاح‌شده به منظور حذف نیترات و سولفات است. حذف این دو یون آلاینده با این نوع زئولیت ارزان و طبیعی تاکنون بررسی نشده است. پارامترهای عملیاتی نظیر زمان تماس، مقدار جاذب و pH و تأثیر آن‌ها به دقت تحلیل شده است. همچنین در نهایت ایزوترم‌های مهم جذب سطحی شامل ایزوترم لانگ‌مویر و فروندلیچ با توجه به داده‌های جذب بررسی می‌شود.

۲. روش کار

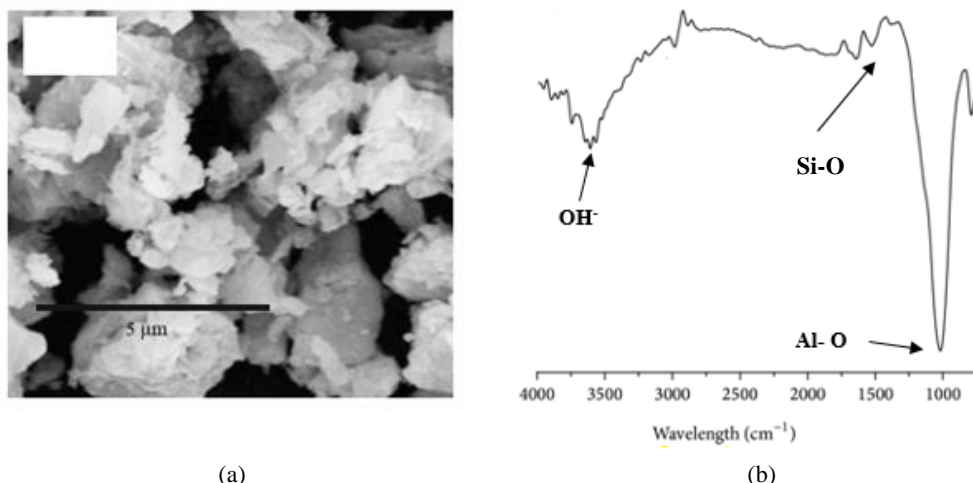
کلیه مواد شیمیایی مربوط به شرکت دائجان^۱ و کلینوپتیلولیت مربوط به منطقه معدنی منظریه قم است. برای تعیین غلظت یون‌های نیترات و سولفات محلول در آب از دستگاه طیف‌نورسنج مرئی ماورای بنفش ساخت شرکت حک (Hach-DR 5000, UV-Vis sipper module) استفاده شد.

1. Daejon

برای تعیین اسیدی یا بازی بودن محلول از pH متر مدل (Metrohm pH Lab 827) استفاده شده است. برای اندازه‌گیری میزان یون نیترات و سولفات از طول موج مشخص دستگاه استفاده شده است. برای تعیین خواص جاذب از آزمایش‌های مشخص‌کننده XRD (هلند، مدل Philips X'Pert MPD PRO-PW3040/60)، XRF (هلند، مدل Philips FT-IR، PW2404) (مدل Frontier MIR، PerkinElmer) و SEM (هلند، مدل، ۱۵ kV، Prox، Phenom) برای شروع کار استفاده شد. با توجه به الگوی XRD پراکنش در ۲θ برابر 10.25° ، 11.65° ، 23.6° ، 25.8° ، 30.2° و 32.3° اتفاق می‌افتد که متناظر با JCPDS 38-0237 برای کلینوپتیلولیت است [۳۱]. الگوی XRD نشان می‌دهد که در نمونه به کار رفته مهم‌ترین جزء کلینوپتیلولیت است و مقدار کمی فازهای کریستوبالیت ۱۰/۳٪ و کوارتز ۵/۲٪ را نیز شامل می‌شود.

شکل (۱) نتایج SEM و FTIR مربوط به کلینوپتیلولیت طبیعی را نشان می‌دهد. از شکل (۱) مشخص است که نمونه کلینوپتیلولیت به صورت بلورهای است شبیه به پوسته که دارای ساختار پهن ریز است. روند به دست آوردن طیف مربوط به FTIR تحت جریان نیتروژن و به روش درجا انجام شده است. نمونه‌ها در خلأ و با افزایش آرام دمایی در سل کوارتز فعال شد. پیک‌های مربوط به 3622 cm^{-1} ، 1648 cm^{-1} و 1076 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل، پیوند Si-O و Al-O هستند. این نتایج با داده‌های مقاله [۳۲] تطابق دارد. نتیجه تست XRF برای نمونه کلینوپتیلولیت این گونه است: درصد SiO_2 ۶۴/۲، درصد Al_2O_3 ۹/۶۵، درصد CaO ۶/۳، درصد Na_2O ۲/۵، درصد MgO ۱/۳ و درصد مربوط به MgO گزارش شد.

به منظور تهیه محلول حاوی آلاینده سولفات، محلول استاندارد ۱۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سولفات با اضافه کردن ۱۵۲ میلی‌گرم نمک سدیم سولفات (Na_2SO_4) (تهیه‌شده از شرکت Daejon) در یک لیتر آب مقطر ساخته شد. برای تهیه محلول حاوی آلاینده نیترات، ۱۳۷ میلی‌گرم نمک سدیم نیترات ($NaNO_3$) (تهیه‌شده از شرکت Daejon) در یک لیتر آب مقطر ساخته شد. به منظور تنظیم pH از HCl یک‌دهم مولار و NaOH یک‌دهم مولار استفاده شد. مقدار pH با دستگاه مدل ۸۲۷ pH/mV/Temp ساخت شرکت Metrohm اندازه‌گیری شد.



شکل ۱. تصاویر (a) SEM (با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ برابر) و (b) FT-IR برای نمونه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت.

Figure 1. (a) SEM image (resolution of 50000) and (b) FT-IR of natural clinoptilolite.

فیلتر عبور داده می‌شود. نمونه‌ای از محلول عبوری از فیلتر درون دستگاه طیف‌نورسنج (Hach-DR 5000, UV-Vis) قرار می‌گیرد. نمودارهای به‌دست‌آمده از این دستگاه معرف غلظت آلاینده درون محلول است. از رابطه (۱) برای محاسبه درصد حذف یون از محلول آبی استفاده می‌شود:

$$R\% = [(C_0 - C_t) / C_0] * 100 \quad (1)$$

که در آن R درصد حذف آلاینده بعد از جداسازی جاذب از محلول، C_0 غلظت اولیه یون محلول در آب بر حسب C_t mg/L غلظت نهایی یون محلول در آب بعد از عملیات جذب و حذف آلاینده بر حسب mg/L است. برای اطمینان از نتایج و قابلیت تکرارپذیری آن‌ها، شرایط بهینه آزمایشگاهی سه بار تکرار شد و نتایج حاصل از RMSE و F-test نشان داد که پراکندگی داده‌ها قابل قبول است و از نظر آماری تفاوت معناداری ندارند.

۳. اثر اصلاح جاذب بر حذف یون نیترات و سولفات

ابتدا کلینوپتیلولیت پس از گذراندن ذرات از مش شماره ۴۰۰، به‌وسیله آسیاب گلوله‌ای (Planetary Ball Mill, 600PM) خرد و به زیر صد نانومتر می‌رسد. سپس از محلول‌های مختلف نشان داده شده در جدول (۱) برای اصلاح جاذب استفاده شد. یکی از کاستی‌هایی که در اصلاح جاذب ممکن است پدید آید اکسیدشدن

روند اصلاح جاذب این‌گونه است که با توزین کلینوپتیلولیت مقدار مشخصی از آن در ۱۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه، ریخته و به‌مدت دو ساعت با هم‌زن هم‌زده می‌شود. برای اطمینان کامل نسبت به ایجاد کلویید پایدار از ذرات کلینوپتیلولیت در آب، سرعت روی ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای اتاق ۲۵ درجه سلسیوس تنظیم می‌شود. در این حالت، برای جلوگیری از تغییرات خواص به‌وسیله هوا درب ظروف بسته می‌شود و در نهایت کل محلول عبور داده‌شده از کاغذ صافی به‌مدت ۲۴ ساعت درون کوره الکتریکی با دمای ثابت ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار می‌گیرد. در ادامه کار ماده خشک‌شده دوباره در ۱۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر، حل و ۱۲ میلی‌لیتر از محلول اصلاح‌کننده با غلظت مشخص شده در جدول به آرامی و به‌صورت قطره‌ای به جاذب اضافه می‌شود. مسأله بسیار مهمی که در حین خشک‌کردن نمونه حاوی محلول اصلاح‌کننده رخ می‌دهد، اکسیدشدن جاذب در مجاورت هوا و اکسیژن موجود در هواست. برای برطرف‌کردن این مشکل که باعث تغییرات اساسی در کلینوپتیلولیت و از بین رفتن خواص مد نظر آزمایش می‌شود، در تمامی مدت خشک‌کردن نمونه درون کوره، نیتروژن با شدت جریان معین 10 mL min^{-1} دمیده می‌شود تا عمل‌کرد جاذب مورد انتظار از نمونه از دست نرود.

برای ارزیابی عمل‌کرد جاذب، ابتدا مقدار مشخصی از جاذب به‌نسبت غلظت آلاینده با محلول در تماس قرار می‌گیرد. زمان تماس بین ۵ ساعت و ۱۰ ساعت تنظیم شد. سپس محلول نهایی و جاذب از

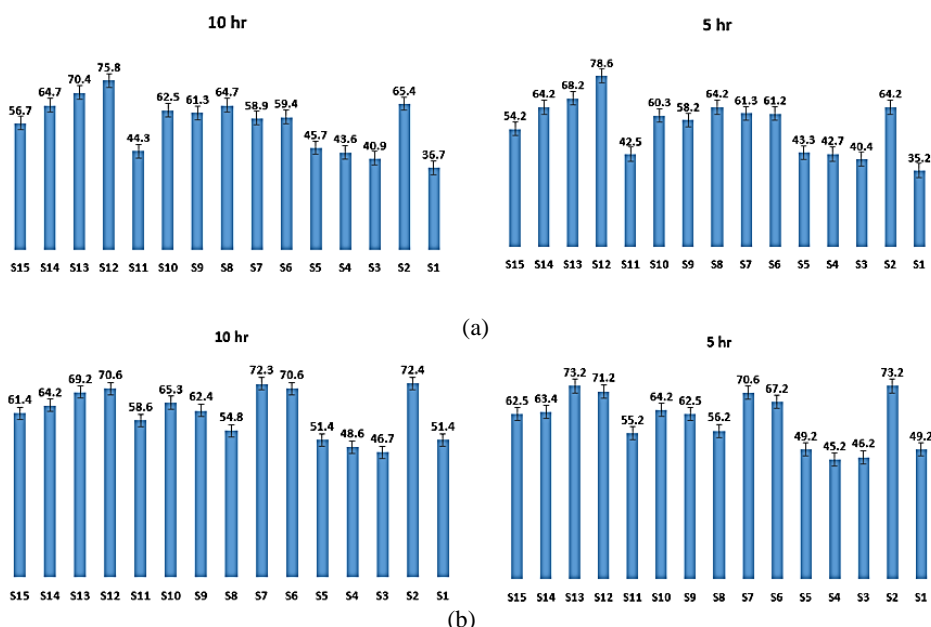
جدول ۱. ترکیبات مختلف اضافه شده به جاذب کلینوپتیلولیت.

Table 1. Modification of clinoptilolite adsorbents with different solutions.

S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15
Natural clinoptilolite	0.2 M KCl	0.2 M MgCl ₂	0.2 M KOH	0.2 M NH ₄ OH	0.2 M HNO ₃	0.2 M H ₂ SO ₄	0.2 M AlCl ₃	0.2 M CH ₃ COOH	0.2 M HCl	Hot distilled water	0.2 M H ₂ SO ₄ + HNO ₃	0.2 M H ₂ SO ₄ + NaCl	0.2 M NaOH	0.2 M (CH ₃) ₂ NH

حذف ۷۸/۶٪ درصدی سولفات در مدت ۵ ساعت و کاهش آن تا ۷۵/۸٪ درصد بعد از گذشت مدت زمان ۱۰ ساعت متوجه شد. بعد از آن هم زدن محلول باعث پخش مجدد آلاینده در آب می‌شود. این جاذب با H₂SO₄ و HNO₃ (اسیدهای قوی) اصلاح می‌شود و حفره‌ها و ناخالصی‌ها به خوبی بهبود می‌یابد که منجر به عمل کرد بهتر جاذب نسبت به سایر نمونه‌ها می‌شود. نمونه S2 نیز درصد حذف بالایی را از یون سولفات دارد. این جاذب نیز با نمک KCl، اصلاح و تحت گاز نیتروژن خشک شد که باعث کارایی بسیار بالای نمونه شده است. از مقایسه بین محلول‌های اصلاح کننده مشخص است که خشک شدن در حضور گاز نیتروژن مانع از اکسید شدن می‌شود و راندمان فرایند را به شدت کاهش داده است.

نمونه به وسیله هوا به هنگام خشک کردن در کوره است که این مسأله با دمیدن گاز نیتروژن پیوسته به عنوان گاز بی اثر در هنگام خشک شدن برطرف می‌شود. شکل (۲) نشان دهنده نتایج حذف یون سولفات (الف) و نیترات (ب) به وسیله جاذب‌های اصلاح شده در دو زمان ۵ و ۱۰ ساعت است. در این شکل‌ها پارامتر D/C معرف مقدار جاذب به غلظت آلاینده است که در ادامه بیشتر توضیح داده خواهد شد. راندمان حذف سولفات در نمونه اصلاح نشده در حدود ۳۵/۲٪ است که این میزان برای جاذب‌های اصلاح شده بیشتر می‌شود. چنان‌که پیداست حداکثر درصد حذف یون سولفات به وسیله جاذب S12 رخ می‌دهد. جاذب با سرعت بالایی به عمل کرد نهایی خود می‌رسد و این را می‌توان از



شکل ۲. حذف یون (a) سولفات و (b) نیترات در زمان ۵ و ۱۰ ساعت به وسیله جاذب‌های اصلاح شده مختلف در pH=7, D/C=18.

Figure 2. Removal of (a) sulfate and (b) nitrate ions by modified adsorbents at t= 5 and t= 10 hr (pH=7, D/C=18).

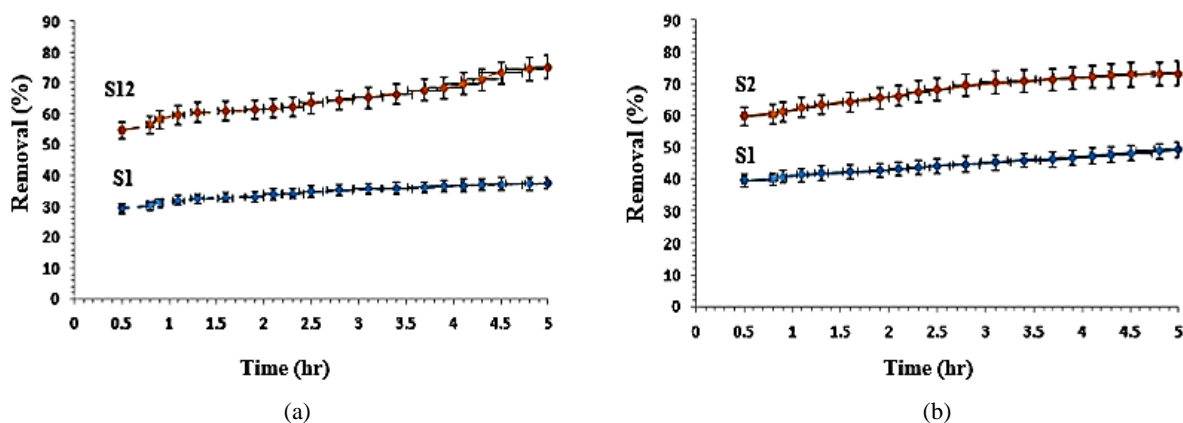
در ادامه، شرایط عملیاتی فرایند جذب شامل زمان تماس، pH و اثر غلظت به آلاینده بررسی می‌شود. لازم به ذکر است که محدوده شرایط عملیاتی انتخاب شده از منابع مختلف استخراج شده و با توجه به شرایط آزمایشگاهی و دستگاهی انتخاب شده‌اند.

۴. اثر زمان تماس

زمان تماس یکی از پارامترهای مؤثر در فرایند جذب سطحی است و بررسی زمان تماس برای استفاده در محیط غیر آزمایشگاهی و کاربردی شدن بسیار مهم است. در اینجا اثر زمان تماس برای نمونه اصلاح نشده و نمونه‌ای که بیشترین راندمان در حذف سولفات و نیترات را داشتند بررسی شد. چنان که در شکل (۳-ا) نشان داده شده است، حذف یون سولفات به وسیله نمونه خام در ۳۰ دقیقه اول کمتر از ۳۱/۲٪ است ولی با اصلاح نمونه، در جاذب S12 تقریباً میزان حذف تا دو برابر افزایش می‌یابد. با گذشت زمان نمونه خام راندمان جذب تا ۵ ساعت بعد فقط ۷٪ افزایش یافت، ولی نمونه اصلاح شده بعد از گذشت زمان ۵ ساعت شاهد افزایش راندمان تا حدود ۲۳٪ حذف بود.

حذف یون نیترات در شکل (۳-ب) نشان داده شده است. نمونه اصلاح نشده در ۳۰ دقیقه ابتدای جذب قادر به حذف یون نیترات در حدود ۳۹/۸٪ است. چنان که مشاهده شد، نمونه اصلاح شده با KCl به عنوان روش مؤثر برای جذب نیترات است. این جاذب اصلاح شده در زمان ۵ ساعت به بیشینه جذب رسیده است و از این زمان به بعد افزایش جذب وجود نخواهد داشت.

شکل (۲-ب) نتایج حذف یون نیترات را به وسیله جاذب‌های مختلف نشان می‌دهد. کلینوپتیلولیت اصلاح نشده بعد از گذشت ۱۰ ساعت حدود ۵۱/۴٪ یون نیترات را جذب کرده است. اصلاح با محلول KCl نتیجه مناسبی را نشان داد؛ زیرا هم زمان بهینه است و هم راندمان حذف بالایی در حدود ۷۲/۴ درصد به دست آمد. نمونه‌های S3، S4 و S5 همانند جذب سولفات به علت حضور هوا در هنگام سنتز کارایی خود را از دست می‌دهند و از نمونه اصلاح نشده نیز عمل کرد ضعیف‌تری داشتند. نمونه‌های S6 و S7 که هر دو با اسید قوی اصلاح شدند، با خالی شدن حفره‌ها منجر به جذب بیشتر نیترات به وسیله کلینوپتیلولیت شده‌اند. ترکیب این دو محلول اصلاح کننده نیز راندمان بالایی از خود نشان داد. نمونه‌های اصلاح شده با محلول‌های قلیایی که در تمامی مراحل سنتز و خشک شدن تحت جریان دایم نیتروژن خالص به جای هوا بودند (به دلیل جلوگیری از اکسید شدن) عمل کرد بهتری نسبت به نمونه‌های مشابه بدون حضور گاز نیتروژن دارند. در نمونه‌هایی روند کاهش یا توقف صعود راندمان در زمان ۱۰ ساعت نسبت به ۵ ساعت اتفاق می‌افتد. برخورد بیشتر یون نیترات با جاذب یکی از دلایل این مسأله است. مساحت ویژه یکی از مهم‌ترین پارامترهای توانایی جذب بیشتر جاذب است. با استفاده از محلول‌های اصلاح کننده، حفره‌های کلینوپتیلولیت که حاوی رطوبت و ناخالصی‌های دیگر هستند باز شده، با حفظ ساختار شبکه‌ای، مساحت ویژه افزایش چشمگیری خواهد داشت. اسیدشویی به طور کلی باعث افزایش نسبت Si/Al و افزایش سطح ویژه می‌شود [۳۳].



شکل ۳. نتایج بررسی پارامتر زمان تماس بر حذف (a) یون سولفات و (b) یون نیترات به وسیله نمونه طبیعی و دو نمونه با راندمان بیشینه در pH=7، D/C=18.

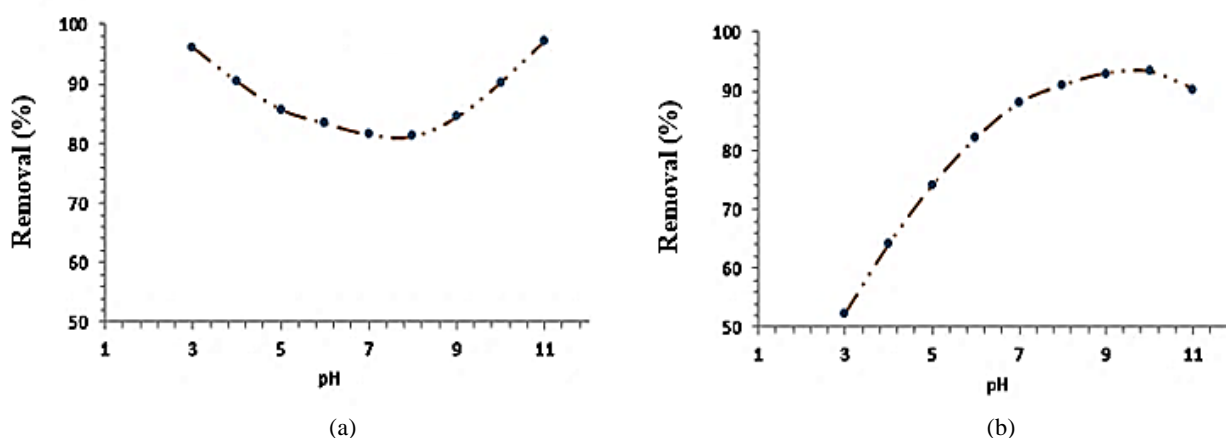
Figure 3. Effect of contact time on the removal of (a) sulfate and (b) nitrate ions by natural and modified adsorbents (pH=7, D/C=18).

۵. اثر pH

این پارامتر یکی از مهم‌ترین اثرات را در فرایند جذب سطحی دارد. دلیل این امر را می‌توان تولید H^+ و OH^- در محیط‌های اسیدی و بازی بیان کرد که برهم‌کنش این یون‌ها در راندمان جذب تأثیر ویژه‌ای دارد. pH اثر قابل توجهی به توانایی الکترون‌دهندگی گروه‌های عامل سطحی و میزان و نوع بار سطحی جذب‌شونده دارد. رابطه قدرت یونی محلول با جذب سطحی آلاینده‌ها احتمالاً به دلیل اثر قدرت یونی بر رفتار بار جذب کلینوپتیلولیت و بر توزیع گونه‌های آلاینده‌ها در فاز محلول و نیز اثر رقابتی آنیون‌ها است. pH با محلول یک‌دهم مولار HCl و NaOH تنظیم شد. چنان‌که در شکل (۴-ا) مشخص است، میزان حذف آلاینده سولفات در محیط اسیدی ۹۶/۵٪ و در محیط بازی ۹۷/۲٪ است. هر دو مقدار راندمان بسیار قابل قبول است. دلیل بالا بودن کلی عمل کرد جذب، ایجاد شرایط بهینه شامل دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان اختلاط جذب و آلاینده ۵ ساعت و نسبت غلظت جذب به آلاینده برابر ۱۸ است. شکل (۴-ب) نشان می‌دهد که تغییرات pH برای آلاینده نیترات دارای روند صعودی با پیشروی از محیط اسیدی به محیط بازی است و در محیط کاملاً بازی دوباره افت راندمان پیش می‌آید. در $pH=9/5$ بیشترین میزان حذف ۹۳/۳٪ رخ می‌دهد.

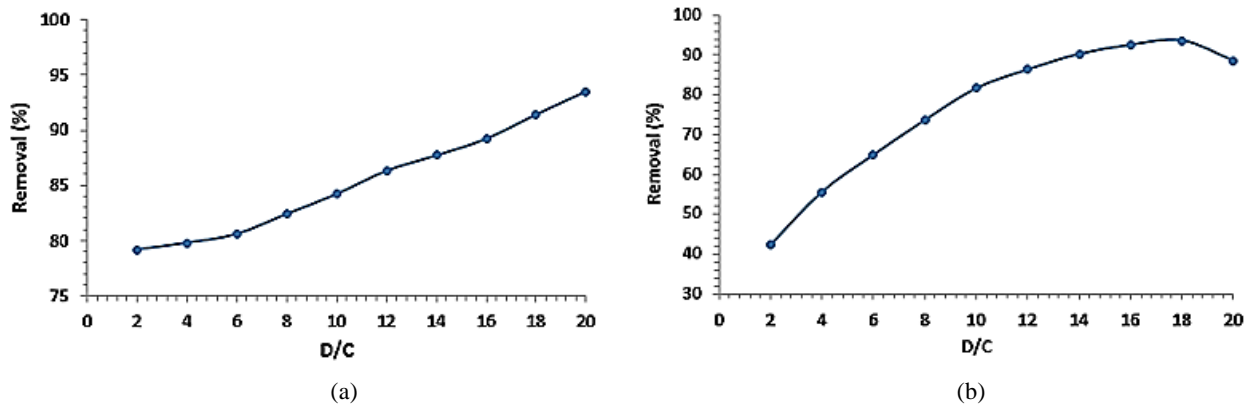
۶. تأثیر نسبت جذب به غلظت آلاینده

این پارامتر تأثیر زیادی بر روی فرایند جذب سطحی دارد. در این تحقیق مقدار جذب با نماد D و غلظت آلاینده با نماد C نمایش داده شده است. بنابراین پارامتر D/C به عنوان یک متغیر در نظر گرفته می‌شود. بر اساس تحقیقات انجام گرفته، محدوده نسبت غلظت جذب به آلاینده بین ۲ تا ۲۰ انتخاب شده است. چنان‌که از شکل (۵-ا) پیداست، به علت ظرفیت بالای جذب سولفات به وسیله کلینوپتیلولیت هرچه میزان جذب زیاد شود درصد حذف یون سولفات افزایش می‌یابد و راندمان در حدود ۹۲/۴٪ به دست می‌آید. در مقادیر پایین جذب، حذف یون نیترات در حدود ۷۸/۲٪ است و این خود نشان‌دهنده قدرت بالای جذب این آلاینده به وسیله جذب است. برای بهینه‌کردن شرایط حذف این آلاینده دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان ۵ ساعت و pH برابر ۹/۵ انتخاب می‌شود. از شکل (۵-ب) مشخص است که افزایش نسبت میزان جذب به آلاینده منجر به افزایش میزان حذف می‌شود که این میزان در نسبت ۱۸ به میزان بهینه خود می‌رسد. با افزایش جذب بیش از این مقدار راندمان کاهش می‌یابد که دلیل این موضوع را می‌توان بر خورد ذرات جذب با یکدیگر به جای برخورد با ذرات آلاینده دانست و همین امر باعث کاهش جذب می‌شود. این نمونه با محلول یک‌دهم مولار سدیم کلرید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و $pH=9/5$ در مدت زمان تماس ۵ ساعت بهینه است.



شکل ۴. تأثیر تغییرات pH بر راندمان حذف (الف) یون سولفات و (ب) یون نیترات در شرایط بهینه در $t=5$ hr، $D/C=18$.

Figure 4. Effect of pH on the removal of (a) sulfate and (b) nitrate ions at $t=5$ hr, $D/C=18$.



شکل ۵. تأثیر تغییرات پارامتر D/C بر حذف (الف) یون سولفات و (ب) یون نیترات در شرایط بهینه در pH=9/5 و t=5 hr.

Figure 5. Effect of D/C on the removal of (a) sulfate and (b) nitrate ions at pH=9.5, t=5 hr.

فروندلیج برای بیان ایزوترم جذب چندلایه‌ای است که ناحیه‌های جذب در سطح یکسان نیست و قدرت جذب متفاوتی دارند. معادله خطی فروندلیج به صورت معادله (۴) بیان می‌شود [۳۷]:

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (4)$$

که C_e غلظت تعادلی آلاینده بر حسب mg/L مقدار غلظت تعادلی یون جذب شده بر حسب mg/g و n و K_f ضریب جذب فروندلیج بر حسب L/mg است. چنان که در جدول (۲) نیز مشاهده می‌شود، هرچه ضریب همبستگی R^2 نزدیک‌تر به یک باشد ایزوترم مدنظر به نتایج به دست آمده آزمایشگاه نزدیک‌تر است. ظرفیت جذب به وسیله مدل لانگمویر برای یون نیترات $76/46$ میلی گرم بر گرم آلاینده بر گرم جاذب و برای سولفات $69/35$ میلی گرم بر گرم به دست آمد. یک دلیل ظرفیت جذب بالا، استفاده از جاذب‌های اصلاح شده مؤثر و بهینه کردن شرایط آزمایشگاهی برای این جاذب است. نتایج نشان می‌دهد که فرایند حذف نیترات، از مدل لانگمویر پیروی می‌کند؛ ولی در مورد یون سولفات از مدل فروندلیج. چنان که از شکل (۶) و (۷) پیداست، در فرایند جذب سولفات به دلیل این که ضریب همبستگی داده‌ها با روندیابی در ایزوترم فروندلیج برابر $0/911$ است، ایزوترم فروندلیج بهتر می‌تواند جذب این یون را توصیف کند.

۷. مدل‌های جذب سطحی

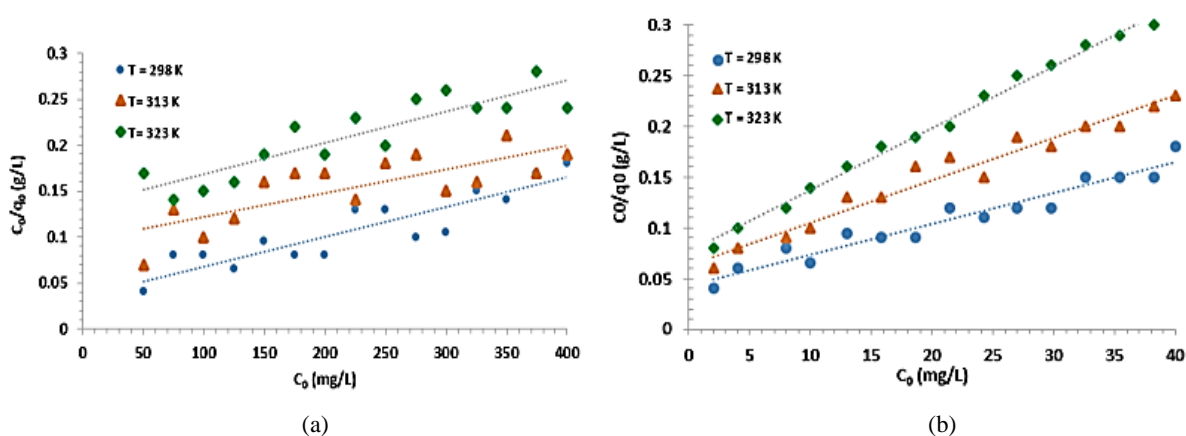
ایزوترم‌های جذب مهم‌ترین عامل توصیف‌کننده رابطه بین ظرفیت جذب یک جاذب و غلظت ماده جذب‌شونده است و در طراحی سیستم‌های جذب بسیار مؤثر است. ایزوترم لانگمویر با فرض وجود نقاط والانس بر سطح جاذب است؛ بنابراین لایه جذب شده به ضخامت یک مولکول خواهد بود. معادله خطی لانگمویر نیز به صورت معادله (۲) بیان می‌شود [۳۴ و ۳۵]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

که در آن C_e غلظت تعادلی ماده در محلول بر حسب mg/L میزان ماده جذب شده به ازای وزن جامد ماده بر حسب mg/g K_L ضریب لانگمویر و q_m حداکثر میزان جذب تئوری مدل لانگمویر بر حسب mg/g است. شاخص مدل جذب لانگمویر از رابطه (۳) به دست می‌آید [۳۶]:

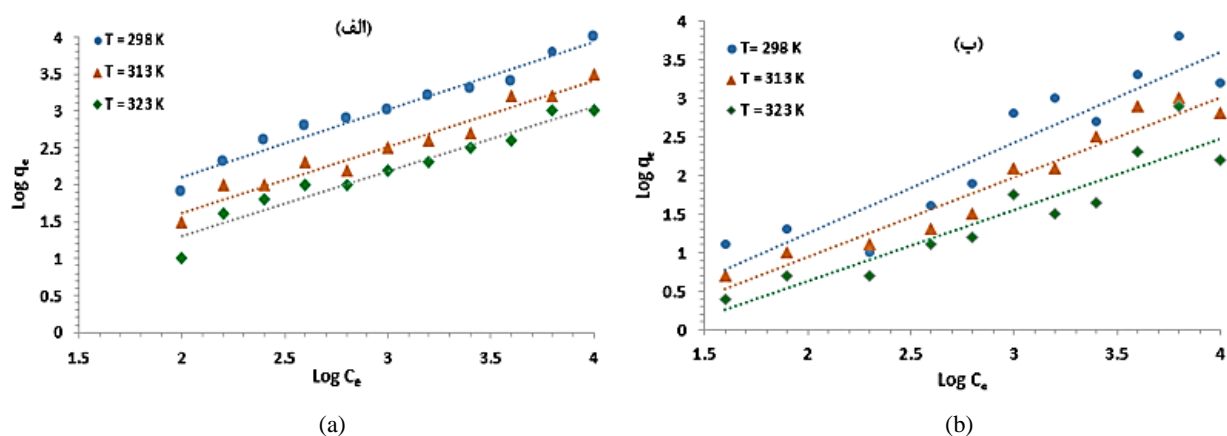
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

که K_L عدد ثابت لانگمویر بر حسب L/mg حد اکثر غلظت اولیه بر حسب میلی گرم بر لیتر، و R_L شاخص لانگمویر که بدون بعد است. در رابطه فوق $R_L > 1$ مدل نامطلوب، $R_L = 0$ مدل برگشت‌ناپذیر، $R_L = 1$ مدل خطی است. چنان چه $0 < R_L < 1$ باشد مدل مطلوب است. مدل



شکل ۶. نتایج ایزوترم لانگمویر بر فرایند حذف یون (a) سولفات و (b) نیترات.

Figure 6. Langmuir isotherm results on the removal of (a) sulfate and (b) nitrate ions.



شکل ۷. نتایج ایزوترم فروندلیچ بر فرایند حذف یون (a) سولفات و (b) نیترات.

Figure 7. Freundlich isotherm results on the removal of (a) sulfate and (b) nitrate ions.

یکدیگر هم‌ارز هستند. هم‌چنین هر مکان جذب تنها یک گونه را می‌تواند جذب کند و به‌صورت تک‌لایه انجام می‌شود. بنابراین می‌توان گفت که واکنش جذب به‌صورت ایده‌آل انجام می‌گیرد. بر اساس مدل بهینه، چند نمونه تست آزمایشگاهی انجام شد که مقدار RMSE برای سولفات و نیترات به‌ترتیب برابر ۲/۱۲ و ۳/۷۵ به دست آمد که نشان‌دهنده صحت مدل‌هاست.

برای جذب یون نیترات ضریب هم‌بستگی داده‌ها با ایزوترم لانگمویر حدود ۰/۹۶ است و این ایزوترم فرایند جذب را بهتر توصیف کرده است. در جدول (۲) نتایج به‌طور خلاصه آورده شده است. بررسی در محدوده غلظت متوسط اولیه یون آلاینده انجام پذیرفت تا ضریب هم‌بستگی معادله خط در مدل افزایش پیدا کند. هم‌بستگی داده‌ها با مدل لانگمویر نشان‌دهنده این است که تمام مکان‌های جذب با

جدول ۲. نتایج ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای فرایند جذب یون نیترات و سولفات.

Table 2. Results of Langmuir and Freundlich isotherms for nitrate and sulfate adsorption.

Freundlich			Langmuir				Pollutant	
K_f	$1/n$	R^2	K_1	q_m (mg/g)	R^2	R_1		Adsorbent
31.65	0.123	0.911	0.12	69.35	0.818	0.427	S12	Sulfate
1.65	0.069	0.849	1	76.46	0.958	0.211	S2	Nitrate

میزان و نوع بار سطحی جاذب و جذب‌شونده دارد. برای حذف یون سولفات هرچه میزان جاذب افزایش یابد درصد حذف زیاد می‌شود، در حالی که برای حذف یون نیترات مقدار بهینه وجود دارد. در شرایط بهینه در $pH=9/5$ و نسبت غلظت جاذب به آلاینده برابر ۱۸ و زمان تماس برابر ۵ ساعت، حذف یون نیترات برابر $93/3\%$ و حذف یون سولفات برابر $97/2\%$ به دست آمد. هم‌چنین نتایج ایزوترم‌های جذب نشان داد که حد اکثر ظرفیت جذب برای نیترات $76/46$ میلی‌گرم بر گرم و سولفات $69/35$ میلی‌گرم بر گرم است. هم‌بستگی داده‌ها با مدل لانگمویر نشان‌دهنده این است که تمام مکان‌های جذب با یکدیگر هم‌ارز هستند. نتایج نشان داد که کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده یک جاذب ارزان با دسترسی آسان و راندمان بالای جذب یون‌های نیترات و سولفات است.

در جدول (۳) مقایسه بین عمل‌کرد جاذب بهینه برای حذف یون نیترات و سولفات با جاذب‌های دیگر در مراجع مختلف نشان داده شده است. چنان‌که از جدول مشخص است استفاده از ژئولیت طبیعی به دلیل ارزان بودن و قابلیت حذف بالای آلاینده‌ها می‌تواند جاذب مؤثر و کارآمدی باشد.

۸. نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی اصلاح جاذب طبیعی کلینوپتیلولیت به منظور حذف یون سولفات و نیترات از محیط آبی پرداخته شد. اثر پارامترهای مختلف از قبیل زمان، غلظت آلاینده، میزان جاذب و pH بر عمل‌کرد جاذب بررسی شد. نتایج نشان داد که pH اثر چشمگیری بر توانایی الکترون‌دهندگی گروه‌های عامل سطحی و

جدول ۳. مقایسه حذف آلاینده‌ها با استفاده از جاذب‌های مختلف.

Table 3. Comparison of pollutant removal by different adsorbents.

Adsorbent	Pollutant	Operating condition	Removal (%)	Ref.
Silica	Sulfate	$pH= 6-9, t= 12$ hr, $C= 30-45$ mg/L	91.2	[38]
Carbon nanotube	Sulfate	$pH= 8.5, t= 10$ hr, $C= 60$ mg/L	97.5	[39]
Chitosan	Sulfate	$pH= 9, t= 4$ hr, $C= 25-45$ mg/L	94.6	[40]
Activated carbon	Sulfate	$pH= 5-9, t= 2$ hr, $C= 40$ mg/L	96.5	[41]
Graphene	Sulfate	$pH= 4-11, t= 8$ hr, $C= 50$ mg/L	98.4	[42]
Current study	Sulfate	$pH= 9.5, t= 5$ hr, $C= 45$ mg/L	97.2	-
Alumina	Nitrate	$pH= 4-10, t= 12$ hr, $C= 65$ mg/L	89.7	[25]
Bismuth oxide	Nitrate	$pH= 9, t= 8$ hr, $C= 30-55$ mg/L	83.4	[43]
Silica	Nitrate	$pH= 5-10, t= 3.5$ hr, $C= 50$ mg/L	82.7	[44]
Activated carbon	Nitrate	$pH=8.5, t= 4$ hr, $C= 40-60$ mg/L	97.5	[45]
bentonite - Fe_3O_4	Nitrate	$pH= 5-9, t= 6$ hr, $C= 60$ mg/L	91.3	[46]
Chitosan	Nitrate	$pH= 5-10, t= 8$ hr, $C= 45-65$ mg/L	94.4	[47]
Current study	Nitrate	$pH= 9.5, t= 5$ hr, $C= 60$ mg/L	93.3	-

مراجع

- [1] Sedighi, M., Mohammadi, M., "Application of green novel NiO/ZSM-5 for removal of lead and mercury ions from aqueous solution: investigation of adsorption parameters", *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3: pp. 301-310, (2018).
- [2] Mohammadi, M., Sedighi, M., Natarajan, R., Hassan, S. H. A., Ghasemi, M., "Microbial fuel cell for oilfield produced water treatment and reuse: Modelling and process optimization", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38: pp. 72-80, (2021).
- [3] Mohammadi, M., Sedighi, M., Ghasemi, M., "Systematic investigation of simultaneous removal of phosphate/nitrate from water using Ag/rGO nanocomposite: Development, characterization, performance and mechanism", *Research on Chemical Intermediates*, 47: pp. 1377-1395, (2021).
- [4] Shamshiri, A., Alimohammadi, V., Sedighi, M., Jabbari, E., Mohammadi, M., "Enhanced removal of phosphate and nitrate from aqueous solution using novel modified natural clinoptilolite nanoparticles: process optimization and assessment", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, pp. 1-20, (2020).
- [5] Akgül, M., Karabakan, A., Acar, O., Yürüm, Y., "Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 94: pp. 99-104, (2006).
- [6] Sedighi, M., Aljlil, S. A., Alsubei, M. D., Ghasemi, M., Mohammadi, M., "Performance optimisation of microbial fuel cell for wastewater treatment and sustainable clean energy generation using response surface methodology", *Alexandria engineering journal*, 57: pp. 4243-4253, (2018).
- [7] Çoruh, S., Şenel, G., Ergun, O. N., "A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal", *Journal of hazardous materials*, 180: pp. 486-492, (2010).
- [8] Morales, J. A., de Graterol, L. S., Mesa, J., "Determination of chloride, sulfate and nitrate in groundwater samples by ion chromatography", *Journal of Chromatography A*, 884: pp. 185-190, (2000).
- [9] Mohammadi, M., Sedighi, M., Alimohammadi, V., "Modeling and optimization of Nitrate and total Iron removal from wastewater by TiO₂/SiO₂ nanocomposites", *International Journal of Nano Dimension*, 10: pp. 195-208, (2019).
- [10] Huo, H., Lin, H., Dong, Y., Cheng, H., Wang, H., Cao, L., "Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite", *Journal of hazardous materials*, 229: pp. 292-297, (2012).
- [11] Alimohammadi, V., Sedighi, M., Jabbari, E., "Response surface modeling and optimization of nitrate removal from aqueous solutions using magnetic multi-walled carbon nanotubes", *Journal of environmental chemical engineering*, 4: pp. 4525-4535, (2016).
- [12] Shahveh, S., Sedighi, M., Mohammadi, M., "A Novel Application of Combined Biological and Physical Method for Nitrate and Nitrite Removal from Water", *Journal of Environmental Science and Technology*, 22: pp. 183-192, (2020).
- [13] Fraser, P., Chilvers, C., "Health aspects of nitrate in drinking water", *Science of the Total Environment*, 18: pp. 103-116, (1981).
- [14] Faghiehian, H., Kabiri-Tadi, M., "Removal of zirconium from aqueous solution by modified clinoptilolite", *Journal of Hazardous Materials*, 178: pp. 66-73, (2010).
- [15] Mohammadi, M., Sedighi, M., Hemati, M., "Removal of petroleum asphaltene by improved activity of NiO nanoparticles supported on green AlPO-5 zeolite: Process optimization and adsorption isotherm", *Petroleum*, 6: pp. 182-188, (2020).
- [16] Mousavi, D. S., Mohammadi, M., "A study of asphaltene adsorption manner on reservoir rock surfaces with application of langmuir isotherm modification", (2014).
- [17] Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A., Lakzian, A., "Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide", *Applied Clay Science*, 80: pp. 305-312, (2013).
- [18] Karthikeyan, P., Elanchezhian, S. S., Preethi, J., Talukdar, K., Meenakshi, S., Park, C. M., "Two-dimensional (2D) Ti₃C₂T_x MXene nanosheets with superior adsorption behavior for phosphate and nitrate ions from the aqueous environment", *Ceramics International*, 47: pp. 732-739, (2021).
- [19] Sadik, R., Lahkale, R., Hssaine, N., ElHatimi, W., Diouri, M., Sabbar, E., "Sulfate removal from wastewater by mixed oxide-LDH: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies", *J. Mater. Environ. Sci*, 6: pp. 2895-2905, (2015).
- [20] Khabazipour, M., Anbia, M., "Process optimization and adsorption modeling using hierarchical ZIF-8 modified with Lanthanum and Copper for sulfate uptake from aqueous solution: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic studies", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, pp. 1-24, (2021).
- [21] Fotsing, P. N., Bouazizi, N., Woumfo, E. D., Mofaddel, N., Le Derf, F., Vieillard, J., "Investigation of Chromate and nitrate removal by adsorption at the

- surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9: p. 104618, (2021).
- [22] Ishiguro, M., Nakaishi, K., Nakajima, T., "Saturated hydraulic conductivity of a volcanic ash soil affected by repulsive potential energy in a multivalent anionic system", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230: pp. 81-88, (2003).
- [23] Peak, D., Ford, R. G., Sparks, D. L., "An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite", *Journal of colloid and interface science*, 218 :pp. 289-299, (1999).
- [24] Huang, Y. H., Zhang, T. C., "Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder", *Water Research*, 38: pp. 2631-2642, (2004).
- [25] Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M., "Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies", *Chemical Engineering Journal*, 163: pp. 317-323, (2010).
- [26] Sedighi, M., Mohammadi, M., Sedighi, M., "Green SAPO-5 supported NiO nanoparticles as a novel adsorbent for removal of petroleum asphaltene: Financial assessment", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171: pp. 1433-1442, (2018).
- [27] Karatas, M., "Removal of Pb (II) from water by natural zeolitic tuff: kinetics and thermodynamics", *Journal of hazardous materials*, 199: pp. 383-389, (2012).
- [28] Wang, S., Peng, Y., "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment", *Chemical engineering journal*, 156: pp. 11-24, (2010).
- [29] Wang, X., Nguyen, A. V., "Characterisation of electrokinetic properties of clinoptilolite before and after activation by sulphuric acid for treating CSG water", *Microporous and Mesoporous Materials*, 220: pp. 175-182, (2016).
- [30] Malekpour, A., Hajjaligol, S., Taher, M. A., "Study on solid-phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for the selective determination of cadmium in water and plant samples with modified clinoptilolite", *Journal of Hazardous Materials*, 172: pp. 229-233, (2009).
- [31] Jafari, S., Nezamzadeh-Ejehieh, A., "Supporting of coupled silver halides onto clinoptilolite nanoparticles as simple method for increasing their photocatalytic activity in heterogeneous photodegradation of mixture of 4-methoxy aniline and 4-chloro-3-nitro aniline", *Journal of colloid and interface science*, 490: pp. 478-487, (2017).
- [32] Ruíz-Baltazar, A., Esparza, R., Gonzalez, M., Rosas, G., Pérez, R., "Preparation and characterization of natural zeolite modified with iron nanoparticles", *Journal of Nanomaterials*, 2015, (2015).
- [33] Koshy, N., Singh, D., "Fly ash zeolites for water treatment applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: pp. 1460-1472, (2016).
- [34] Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J., "Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers", *Journal of hazardous materials*, 146: pp. 243-248, (2007).
- [35] Mohammadi, M., Khamehchi, E., Sedighi, M., "The prediction of asphaltene adsorption isotherm constants on mineral surfaces", *Petroleum science and technology*, 32: pp. 870-877, (2014).
- [36] Duff, D. G., Ross, S. M., Vaughan, D. H., "Adsorption from solution: an experiment to illustrate the Langmuir adsorption isotherm", *Journal of Chemical Education*, 65: p. 815, (1988).
- [37] Gokce, Y., Yaglikci, S., Yagmur, E., Banford, A., Aktas, Z., "Adsorption behaviour of high performance activated carbon from demineralised low rank coal (Rawdon) for methylene blue and phenol", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9: p. 104819, (2021).
- [38] Castillo, X., Pizarro, J., Ortiz, C., Cid, H., Flores, M., De Canck, E., Van Der Voort, P., "A cheap mesoporous silica from fly ash as an outstanding adsorbent for sulfate in water", *Microporous and Mesoporous Materials*, 272: pp. 184-192, (2018).
- [39] Alimohammadi, V., Sedighi, M., Jabbari, E., "Optimization of sulfate removal from wastewater using magnetic multi-walled carbon nanotubes by response surface methodology", *Water Science and Technology*, 76: pp. 2593-2602, (2017).
- [40] Tian, Z., Feng, T., Yang, G., Zhao, T., Wang, L., "Removal of sulfate from aqueous solution by magnetic chitosan microspheres", *Desalination and Water Treatment*, 161: pp. 293-303, (2019).
- [41] Salman, M. S., "Removal of sulfate from waste water by activated carbon", *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 5: pp. 72-76, (2009).
- [42] Naghizadeh, A., Ghasemi, F., Derakhshani, E., Shahabi, H., "Thermodynamic, kinetic and isotherm studies of sulfate removal from aqueous solutions by graphene and graphite nanoparticles", *Desalination and Water Treatment*, 80: pp. 247-254, (2017).
- [43] Srivastav, A. L., Singh, P. K., Weng, C. H., Sharma, Y. C., "Novel Adsorbent Hydrous Bismuth Oxide for the Removal of Nitrate from Aqueous Solutions", *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 19: p. 04014028, (2015).
- [44] Chen, F., Wu, Q., Lü, Q., Xu, Y., Yu, Y., "Synthesis and characterization of bifunctional mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of lead and nitrate ions", *Separation and Purification Technology*, 151: pp. 225-231, (2015).

- [45] Mehrabi, N., Soleimani, M., Yeganeh, M. M., Sharififard, H., "Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe_2O_3 nanoparticles", RSC advances, 5: pp. 51470-51482, (2015).
- [46] Khatamian, M., Divband, B., Shahi, R., "Ultrasound assisted co-precipitation synthesis of Fe_3O_4 /bentonite nanocomposite: Performance for nitrate, BOD and COD water treatment", Journal of Water Process Engineering, 31: p. 100870, (2019).
- [47] Patil, I., Husain, M., Rahane, V., "Ground water nitrate removal by using 'Chitosan' as an adsorbent", International Journal of Modern Engineering Research (IJMER), 3: pp. 346-349, (2013).