

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و شش، شماره شش، شهریورماه ۱۴۰۳ (۳۳-۴۹)

بررسی حذف نیتروژن آمونیاکی از پساب خروجی برکه های تثبیت با استفاده از زئولیت طبیعی اصلاح شده و زدایش توسط هوا

رسول فتحی^۱

پرویز محمدی*

parviz8855@yahoo.com

سید احمد حسینی^۱

فریبرز یوسفوند^۳

حسین نوروزی^۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۲۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۵/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: تخلیه فاضلاب های حاوی ترکیبات نیتروژن به آب های سطحی منجر به یوتریفیکاسیون رودخانه و دریاچه میشود. هدف از این مطالعه امکان سنجی حذف ترکیبات نیتروژن با استفاده از جاذب معدنی کلینوپتیلولایت اصلاح شده و زدایش توسط هوا و بهینه سازی آن به روش طراحی آزمایش توسط روش ترکیب مرکزی (CCD) است.

روش بررسی: در این مطالعه به منظور آماده سازی جاذب از کلوروفریک استفاده شد. طراحی آزمایش ها با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD) به روش سطح پاسخ (RSM) با در نظر گرفتن پارامترهای موثر در جذب مانند pH، دوز جاذب، غلظت اولیه آمونیوم و زمان تماس توسط خاک کلینوپتیلولایت اصلاحی و همچنین زمان تماس، pH و مقدار هوادهی انجام و در سال ۱۳۹۹ مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: حداکثر جذب آمونیوم روی خاک اصلاح شده به ترتیب در pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس برابر ۵، ۱۰ گرم در لیتر، ۵۶/۹ میلی گرم در لیتر و ۵ ساعت حاصل شد که راندمان حذف برابر با ۸۴/۱۸٪ بود. علاوه بر این، در روش زدایش توسط هوا، در مقدار هوادهی ۴ میلی لیتر در دقیقه، pH برابر با ۱۱/۶۴، زمان تماس ۳/۹۹ ساعت و غلظت ۱۰/۳ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف برابر با ۹۶/۴٪ بود.

۱ - گروه محیط زیست و منابع طبیعی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

۲ - گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.* (مسئول مکاتبات)

۳ - گروه مهندسی آب، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

بحث و نتیجه گیری: طبق نتایج به دست آمده با توجه به راندمان بالای حذف، این نتایج حاصل شد که از خاک کلینوپتیلولایت اصلاحی و زدایش توسط هوا می توان به عنوان جاذبی نسبتاً کارآمد و ارزان قیمت برای جذب ترکیبات نیتروژن استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: یوتریفیکاسیون، سینتیک واکنش، بهینه سازی، CCD، نیتروژن آمونیاکی.

Investigation of ammonia nitrogen removal from the effluent of stabilization ponds using modified natural zeolite and air stripping

Rasool Fathi¹

Paviz Mohammadi^{2*}

parviz8855@yahoo.com

Seyed Ahmad Hosseini¹

Fariborz Yosefvand^r

Hossein Norouzi¹

Admission Date: November 17, 2021

Date Received: August 5, 2021

Abstract

Background and Objective: Recharge of wastewater contains nitrogen compounds into surface water led to excessive alga growth and eutrophication in lakes and rivers. This study aimed to investigate nitrogen compound removal from aqueous solution by modified clinoptilolite and air stripping and optimize the process using experimental design and central composite design (CCD).

Material and Methodology: In this study, adsorbent (clinoptilolite) were modified ferric chloride. The experiment was designed using the CCD method and the effect of pH, adsorbent doses, contact time, ammonium initial concentration was surveyed by modified clinoptilolite. In addition, contact time, pH, and aeration rate were studied through air stripping.

Findings: According to obtained results, the maximum ammonium adsorption through modified clinoptilolite as obtained at pH, contact time, initial concentration, and adsorbent dose which removal efficiency was 84.16%. In addition, the optimum condition using air stripping was obtained at an aeration rate of 4 mL/min, time of 3.99 h, and initial concentration of 10.3 that removal efficiency was 96.4%.

Discussion and conclusion: according to the results obtained and the high efficiency of the processed studied in this work, modified clinoptilolite can be used as low cost and effective adsorbent for nitrogen compound removal.

Key words: Eutrophication, Adsorption Kinetic, Optimization, CCD, ammonia nitrogen.

1- Department of Environmental and Natural Resources, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

2- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran. * (Corresponding Author)

3- Department of Water Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

مقدمه

یوتریفیکاسیون پدیده ای است که در اثر افزایش غلظت نیتروژن و فسفر در منابع آبی (آبهای سطحی) است که به وسیله فاضلاب صنایع، کودهای کشاورزی و فاضلاب شهری وارد این منابع آبی شده که موضوع مشترک زیست محیطی در اکثر کشورها است. این مواد مغذی باعث ایجاد مشکلات گوناگون از قبیل سمیت، شکوفایی جلبک، کاهش اکسیژن، از بین رفتن ماهی ها، از بین رفتن تنوع زیستی و مرجان های صخره ای شده است. غلظت بالای نیتروژن در پساب خروجی تصفیه شده می تواند آثار مخرب دیگری نظیر اثر گذاشتن بر عملکرد گندزایی کلر در آب (افزایش مصرف کلر) با ایجاد خطر برای بهداشت عمومی و نامناسب ساختن پساب برای استفاده مجدد داشته باشد (۱). در مخازن ذخیره آبی، آمونیاک تحت فعالیت میکروارگانیزم های نیتریفایر به نیتروژن نیتروژنی تبدیل می شود. نیتريت با ترکیب با پروتئین باعث ایجاد نیتروزآمین که سرطان زاست شده و تهدیدی برای سلامتی انسان است. لذا در این راستا نیاز به تقویت سیستم های تصفیه فاضلاب برای حذف آمونیوم و یا آمونیاک می باشد. غلظت آمونیوم (حدود ۵ میلی گرم بر لیتر) در آب سطحی برای بعضی از گونه های ماهی خیلی سمی است. ماکزیمم مقدار مجاز آمونیاک (انجمن آب آشامیدنی اروپا) تقریبا 0.5 mg/L (AWWA) و همچنین مقدار در نظر گرفته شده جهت تخلیه پساب به آبهای سطحی $2/5 \text{ mg/L}$ و چاه ها 1 mg/L می باشد (۲).

روش های مختلفی به منظور حذف نیتروژن آمونیاکی مورد استفاده قرار گرفته است. روشهای فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی پیشنهادی برای حذف آمونیاک از پساب های صنعتی و انسانی، زدایش توسط هوا کلرزی تا نقطه شکست، تبادل یون و نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی می باشد. ر سوب شیمیایی با فسفات منیزیم و آمونیوم، تبدیل الکتروشیمیایی (۳)، جذب، جذب بیولوژیکی، اکسیداسیون هوای مرطوب و بیوفیلتراسیون از دیگر روشهای حذف نیتروژن آمونیاکی است (۴). روشهای بیولوژیکی، روشهای مرسوم در حذف آمونیاک از فاضلاب شهری و صنعتی است که در غلظت های کم کاربرد دارند و جوابگوی بار ورودی بالا نمی باشند (۵). تبادل یون یکی

از مکانیسم های است که توسط زئولیت انجام می گیرد و دارای مزایایی از جمله کنترل بار ناگهانی و توانایی انجام عملیات در محدوده وسیعی از دما می باشد. کاربرد روش تبادل یون بسیار کارآمدتر از روشهای بیولوژیکی و دیگر روشها می باشد. بهره برداری و نگهداری از سیستم های تبادل یونی ساده بوده و به علت کم هزینه بودن پرکاربرد هستند (۶). زئولیت ها، بلورهای آلومینوسیلیکات هیدراته هستند که دارای کاتیون های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می باشند و ساختمان نامحدودی دارند. از ویژگی های این ترکیبات، تبادلات کاتیونی و دارا بودن قابلیت برگشت پذیری جذب و دفع آب بدون ایجاد تغییر عمده در ساختمان مولکولی آن است. زئولیت طبیعی به طور معمول بارالکتریکی منفی در سطح خود دارد. بنابراین ویژگی تبادل یون را داراست (۷). در این تحقیق از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به دلیل خاصیت انتخابی بالاتر، ظرفیت بالای تبادل یونی، مقاومت به شرایط محیطی و فراوان بودن استفاده و جهت بهبود جذب و افزایش راندمان آن، با کلرید سدیم کلرید آهن اصلاح گردیده است. در ادامه جهت حذف آمونیوم خروجی از بستر زئولیت و همچنین تصفیه پساب حاصل از احیا زئولیت که حاوی آمونیوم با غلظت بالایی می باشد از روش زدایش توسط هوا استفاده شده است. زدایش توسط هوا روشی است که مایع، معمولا آب یا پساب ورودی به برج در تماس یا گاز (معمولا هوا) قرار گرفته به طوری که مواد نامطلوب در فاز مایع از جمله آمونیاک می تواند رها سازی و یا توسط هوا حمل گردد. زدایش توسط هوا روشی است که در غلظت های بالایی از نیتروژن آمونیاکی کاربرد داشته و در دمای بالا مورد استفاده قرار می گیرد (۸). هدف از این تحقیق تعیین ظرفیت جذب و راندمان زئولیت در حذف نیتروژن آمونیاکی، بررسی تاثیر مواد اصلاح کننده بر توانایی جذب، مکانیسم واکنش و مقایسه آنها با یکدیگر و همچنین بررسی عملکرد فرایند زدایش توسط هوا در حذف آمونیاک است. در تحقیقات گذشته به بررسی حذف مواد آلاینده از جمله آمونیوم و دیگر ترکیبات نیتروژنی با استفاده از زئولیت اصلاح شده پرداخته شده است. اما در این مطالعه هدف مقایسه و تاثیر مواد اصلاح کننده زئولیت با یکدیگر از لحاظ

خشک شدند. قبل از اصلاح سطحی زئولیتها جهت یکنواخت نمودن سطح روی زئولیتهای طبیعی ابتدا محلول ۱ مولار کلرید سدیم در آب مقطر آماده شد و زئولیتها با غلظت ۵۰ g/L و به مدت ۲۴ ساعت در تماس با آن قرار گرفت (بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه). پس از گذشت ۲۴ ساعت، محلول کلرید سدیم ۱ مولار تخلیه شده و بار دیگر به مدت ۲۴ ساعت با محلول ۲ مولار کلرید سدیم تماس داده شد. سپس زئولیتها مفضلاً با آب مقطر شستشو شدند و برای کسب اطمینان از عدم حضور یون کلراید آزاد باقی مانده، پساب شستشوی زئولیتها با استفاده از نیترات نقره و تست آرژانتومتري مورد آزمایش قرار گرفت. سپس برای اصلاح با کلرید آهن آماده سازی شدند. در این مرحله جهت ارتقا جاذب و همچنین بالابردن مقدار ظرفیت جذب از کلرور آهن (III) استفاده شد. دلیل استفاده از کلرور آهن (III) ظرفیت بالای این ماده است. این ماده از آهن سه ظرفیتی برخوردار بوده و قادر به نفوذ به درون جاذب می باشد. در ادامه مراحل قبل، ۵۰۰ گرم زئولیت های پیش آماده سازی شده، در ۱۰۰۰ سی سی محلول ۰/۱ مولار کلرید آهن قرار داده شده و مخلوط حاصل به مدت یک روز (۲۴ ساعت) توسط شیکر مخلوط گردید. در مرحله بعد جاذب به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. برای سه کیلوگرم زئولیت آماده سازی شده در مرحله قبل این کار پنج بار تکرار گردید تا تمام زئولیت ها اصلاح شوند. بدلیل اینکه از کلرور آهن و ظرفیت بالای آهن، ظرفیت تبادل یونی و جذب سطحی جاذب ارتقا یافته و قادر به جذب کاتیون ها به مقدار بالایی خواهد بود.

مدل سازی آزمایش ها

در این مرحله از روش سطح-پاسخ جهت تبیین کمیت و کیفیت مطالعه با توجه به متغیرهای ذکر شده مورد استفاده قرار گرفت. این مطالعه بر اساس روش طراحی مرکب مرکزی طراحی گردید. بر این اساس، جامعه آماری اطلاعات بدست آمده از مطالعات آزمایشگاهی و پایلوت بوده است. روش نمونه گیری و سنجش مطابق با متغیرها و حجم نمونه مطابق روش های توصیه شده

توانایی در جذب و مکانیسم واکنش حذف می باشد. همچنین در این مطالعه، حذف آمونیوم خروجی از ستون جذب (آمونیم باقیمانده و یا حذف نشده) با تبدیل به آمونیاک از طریق ستون هوادهی مورد بررسی قرار می گیرد.

روش بررسی

این پژوهش از نوع مطالعات علوم پایه و مبتنی بر روش های آزمایشگاهی و مدل سازی شرایط تجربی است که در سال ۱۳۹۹ انجام شد. فاضلاب مورد استفاده در این تحقیق یک فاضلاب مصنوعی بود که برای ساخت آن از کلرید آمونیوم شرکت مرک آلمان (به عنوان منبع آمونیاک) استفاده شد. برای تهیه محلول استوک ۱۰۰۰ گرم در لیتر مورد نیاز این تحقیق ۳۱/۴۰۹ گرم کلرید آمونیوم در ده لیتر آب حل گردید که در هر بازه زمانی به سبب نیاز با رقیق سازی غلظت مورد نظر تهیه می شد. پس از مطالعات مقدماتی و تعیین مبانی کمی و کیفی طرح اولیه پایلوت طراحی و ساخته شد.

آماده سازی زئولیت:

پس از تهیه زئولیت از معادن شهرستان سمنان، ابتدا نمونه ها با استفاده از الک های استاندارد ASTM مش بندی گردید. مقدار ۳ کیلوگرم از زئولیت های مش بندی شده با آب مقطر چندین بار شسته شو شدند و به آرامی با دمای محیط خشک سازی شده و پس از خشک شدن در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک سازی نهایی شدند. در مرحله بعد به مدت دو روز (۴۸ ساعت) در محلول اسید کلریدریک یک درصد قرار گرفتند (میزان محلول اسید کلریدریک به گونه ای بود که زئولیت ها کاملاً در آن غوطه ور بودند). هدف از استفاده از اسید کلریدریک یکسان سازی و همگن سازی جاذب مورد استفاده است. به دلیل این که جاذب ممکن است دارای ناخالصی هایی باشد بنابراین نیاز است که به یک جاذب با عوامل سطحی یکسان برسیم. برای این منظور از اسید کلریدریک استفاده تا سایر عوامل سطحی موجود در سطح جاذب توسط کار موجود در سطح جاذب تعویض و جاذب به یک سطح خالصی برسد. سپس زئولیت ها با آب مقطر به خوبی شسته شدند و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون

در جدول (۱) برای روش جذب و زدایش توسط هوا نشان داده شده است.

کتاب استاندارد متد انجام شده است. بازه تغییرات متغیرها با کمک نرم افزار Design-Expert® Software, Version 9 بهینه گردید. بازه های پارامترهای مورد استفاده در این مطالعه

جدول ۱- متغیرهای مستقل پیش مطالعه به صورت فاکتورهای اولیه برای پایلوت جذب

Table 1. Independent variables of pre-study as primary factors for the adsorption pilot

ردیف	نام متغیر	نوع متغیر	محدوده	-α	-۱	۰	+۱	+α
روش جذب								
۱	زمان تماس جاذب	کمی	۱-۵ ساعت	۱	۲	۳	۴	۵
۲	pH	کمی	۵-۹	۵	۶	۷	۸	۹
۳	دوز جاذب	کمی	۱-۱۰ گرم در لیتر	۱	۳/۲۵	۵/۵	۷/۷۵	۱۰
۴	غلظت آمونیاک	کمی	۱۰-۶۰ میلیگرم در لیتر	۱۰	۲۲/۵	۳۵	۴۷/۵	۶۰
روش زدایش توسط هوا								
۵	غلظت آمونیاک	کمی	۱۰-۶۰ میلیگرم در لیتر	۱۰	۲۲/۵	۳۵	۴۷/۵	۶۰
۶	زمان هوادهی	کمی	۱-۴ ساعت	۱	۱/۷۵	۲/۵	۳/۳۵	۴
۷	pH	کمی	۷-۱۱	۷	۸	۹	۱۰	۱۱
۸	حجم هوادهی	کمی	۲-۴ لیتر در دقیقه (۱۲۰-۲۴۰ لیتر در ساعت)	۲	۲/۵	۳	۳/۵	۴

که در آن R راندمان حذف بر حسب % و Cf و Cp به ترتیب غلظت آلاینده (میلی گرم در لیتر) در جریان ورودی و خروجی است.

یافته ها و بحث

آنالیز فرآیند و مدل سازی در سیستم جذب

آنالیز آماری و صحت سنجی نتایج مدل سازی توسط نرم افزار

طراحی به روش مرکب مرکزی یکی از روش های پرکاربرد روش سطح - پاسخ بوده که رابطه بین متغیرها و پاسخ مناسب فرآیند را به خوبی تعیین و نتایج قابل قبولی در این زمینه ارائه می نماید. در این تحقیق از این روش به منظور تعیین کمیت و کیفیت مطالعه، حجم نمونه و شرایط اجرای تحقیق استفاده گردید. در جدول ۲ نتایج حاصل از طراحی آزمایش به روش سطح - پاسخ در حذف آمونیاک به روش جذب توسط کلیئوپتیلولایت اصلاح شده نشان داده شده است. بر اساس نتایج بیشترین میزان حذف در دوز بالا (۱۰ g/L)، شرایط اسیدی (pH برابر ۵)، زمان تماس ۵ ساعت و غلظت اولیه پایین (۱۰ mg/L) به دست آمد.

ارزیابی فرایند جذب توسط کلیئوپتیلولایت و زدایش توسط هوا روی فاضلاب واقعی

با توجه به این که هدف نهایی از مطالعه هر نوع آزمایش و پژوهشی به کار بردن آن در شرایط واقعی می باشد، لذا در این مطالعه تصمیم بر این شد تا شرایط بهینه آزمایش به دست آمده در شرایط واقعی و روی فاضلاب واقعی نیز آزمایش شود. بدین منظور پساب حاصل از تصفیه خانه فاضلاب به روش برکه تثبیت کرج نمونه برداری و پس از آنالیز آن، در شرایط بهینه به دست آمده فرآیند جذب با کلیئوپتیلولایت اصلاح شده و همچنین زدایش توسط هوا روی آن به کار گرفته شد.

تعیین تاثیر پارامترهای بهره برداری و تعیین میزان بهینه پارامترها

جهت تعیین و بررسی عملکرد فرآیند مورد استفاده در مطالعه در شرایط بهره برداری مختلف، پارامترهای به دست آمده بهینه شده و در شرایط مختلف مورد بهره برداری قرار گرفت. میزان حذف مواد با استفاده از رابطه زیر به دست آمد:

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100$$

جدول ۲- جزئیات آزمایش های به دست آمده توسط روش سطح - پاسخ برای پایلوت جذب

Table 2 . Details of experiments obtained by the surface-response method for the adsorption pilot

شماره	فاکتور ۱	فاکتور ۲	فاکتور ۳	فاکتور ۴	پاسخ ۱	پاسخ ۲
	A:D (gr/L)	B: pH	C: T (h)	D:C (mg/L)	آمونیاک خروجی (mg/L)	حذف آمونیاک (%)
۱	۵/۵	۷	۳	۶۰	۳۲/۵۸	۴۵/۶۸
۲	۱۰	۹	۱	۶۰	۴۹/۵۳	۱۷/۴۵
۳	۵/۵	۷	۳	۱۰	۲/۳۴	۷۶/۵۳
۴	۱	۵	۵	۶۰	۱۶/۱۴	۷۳/۰۹
۵	۱	۹	۵	۶۰	۲۱/۸۳	۶۳/۶۱
۶	۱۰	۵	۱	۶۰	۴۳/۵۶	۲۷/۳۸
۷	۵/۵	۷	۳	۳۵	۹/۲۱	۷۳/۶۶
۸	۵/۵	۷	۳	۳۵	۱۰/۰۸	۷۱/۱۸
۹	۱۰	۷	۳	۳۵	۸/۴۲	۷۵/۹۲
۱۰	۱	۹	۱	۱۰	۷/۴۷	۲۵/۲۵
۱۱	۵/۵	۷	۳	۳۵	۸/۶۲	۷۵/۳۶
۱۲	۱	۷	۳	۳۵	۱۲/۲۶	۶۴/۹۴
۱۳	۵/۵	۷	۱	۳۵	۲۳/۶۵	۳۲/۴۱
۱۴	۵/۵	۹	۳	۳۵	۱۳/۰۹	۶۲/۵۹
۱۵	۱	۹	۱	۶۰	۵۶/۶۰	۵/۶۶
۱۶	۱۰	۹	۱	۱۰	۶/۳۵	۳۶/۴۸
۱۷	۱۰	۵	۵	۶۰	۹/۹۹	۸۳/۳۴
۱۸	۵/۵	۷	۳	۳۵	۹/۸۶	۷۱/۸۲
۱۹	۵/۵	۵	۳	۳۵	۸/۷۵	۴۴/۹۹
۲۰	۵/۵	۷	۵	۳۵	۳/۹۴	۸۸/۷۲
۲۱	۱	۵	۱	۱۰	۵/۸۰	۴۱/۹۷
۲۲	۱۰	۵	۵	۱۰	۰	۱۰۰
۲۳	۱	۵	۵	۱۰	۰/۴۳	۹۵/۶۰
۲۴	۵/۵	۷	۳	۳۵	۸/۲۳	۷۶/۴۷
۲۵	۱	۵	۱	۶۰	۵۲/۶۰	۱۲/۳۲
۲۶	۱۰	۹	۵	۱۰	۰/۰۹	۹۹/۰۱
۲۷	۱۰	۵	۱	۱۰	۵/۰۳	۴۹/۶۸
۲۸	۱۰	۹	۵	۶۰	۱۷/۳۹	۷۱/۰۰
۲۹	۱	۹	۵	۱۰	۱/۱۲	۸۸/۷۵
۳۰	۵/۵	۷	۳	۳۵	۸/۷۷	۷۴/۹۳

علاوه بر این نتایج حاصل از طراحی انجام شده برای حذف آمونیاک به روش زدایش توسط هوا (Air Stripping) در جدول ۳ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده با افزایش زمان تماس و همچنین pH راندمان حذف افزایش می‌یابد که نشان دهنده تاثیر این دو عامل مهم در راندمان حذف آمونیاک به روش زدایش توسط هوا می باشد.

جدول ۳- جزئیات آزمایش های انجام شده توسط روش سطح پاسخ برای پیلوت زدایش توسط هوا

Table 3. Details of experiments obtained by the surface-response method for the air stripping pilot

شماره	فاکتور ۱	فاکتور ۲	فاکتور ۳	فاکتور ۴	پاسخ ۱	پاسخ ۲
	A: Air (L/min)	B: pH	C: T (h)	D:C (mg/L)	حذف (%) آمونیاک	آمونیاک (mg/L) خروجی
۱	۴	۱۱	۴	۱۰	۹۶/۳۵	۰/۳۶
۲	۴	۷	۱	۱۰	۲۹/۱۹	۷/۰۸
۳	۲	۷	۱	۶۰	۴/۵۳	۵۷/۲۸
۴	۲	۱۱	۴	۱۰	۸۶/۹۱	۱/۳۰
۵	۴	۱۱	۱	۶۰	۲۱/۹۱	۴۶/۸۵
۶	۴	۹	۲/۵	۳۵	۵۶/۲۴	۱۵/۳۱
۷	۳	۹	۲/۵	۱۰	۵۶/۶۹	۴/۳۳
۸	۲	۱۱	۱	۱۰	۳۳/۵۸	۶/۶۴
۹	۳	۹	۲/۵	۳۵	۵۴/۵۷	۱۵/۹۰
۱۰	۳	۹	۲/۵	۶۰	۳۳/۸۴	۳۹/۶۹
۱۱	۴	۷	۴	۱۰	۹۰/۰۱	۰/۹۹
۱۲	۳	۹	۲/۵	۳۵	۶۰/۳۴	۱۳/۸۸
۱۳	۲	۱۱	۱	۶۰	۵۳/۹۸	۲۷/۶۱
۱۴	۳	۹	۲/۵	۳۵	۵۸/۱۶	۱۴/۶۴
۱۵	۲	۷	۴	۱۰	۸۰/۶۹	۱۹/۳۱
۱۶	۳	۹	۲/۵	۳۵	۵۲/۸۳	۱۶/۵۰
۱۷	۳	۱۱	۲/۵	۳۵	۵۵/۵۵	۱۵/۵۵
۱۸	۴	۷	۱	۶۰	۱۳/۹۶	۵۱/۶۲
۱۹	۲	۱۱	۴	۶۰	۶۶/۴۵	۲۰/۱۳
۲۰	۳	۹	۱	۳۵	۲۵/۹۳	۲۵/۹۲
۲۱	۳	۹	۴	۳۵	۸۰/۶۶	۶۷/۶۹
۲۲	۴	۱۱	۴	۶۰	۷۵/۷۷	۱۴/۵۳
۲۳	۳	۷	۲/۵	۳۵	۴۶/۳۷	۱۸/۷۷
۲۴	۲	۹	۲/۵	۳۵	۴۸/۱۱	۱۸/۱۶
۲۵	۲	۷	۱	۱۰	۲۰/۲۰	۷/۹۸
۲۶	۳	۹	۲/۵	۳۵	۵۰/۷۹	۱۷/۲۲
۲۷	۳	۹	۲/۵	۳۵	۵۴/۸۲	۱۵/۸۱

۲۵/۳۰	۵۷/۸۳	۶۰	۴	۷	۲	۲۸
۲۱/۲۷	۶۴/۵۵	۶۰	۴	۷	۴	۲۹
۶۰/۲۵	۳۹/۷۵	۱۰	۱	۱۱	۴	۳۰

اول، درجه دوم و اثر متقابل در مدل مذکور دیده شده اند که در هر سه سطح معنی دار بوده اند. مقدار R^2 در مدل معادل ۰/۹۶ به دست آمد. اختلاف کم بین میزان R^2 و Adjusted R^2 پیش بینی توسط مدل نشان دهنده مناسب بودن مدل است.

جدول ۴ آنالیز واریانس مدل درجه دو برای پارامترهای بهره برداری در حذف آمونیاک توسط جاذب اصلاح شده و زدایش توسط هوا را نشان می دهد. مقدار عدم برازش ۰/۰۶۹۲ برای فرآیند جذب و ۰/۰۷۰۸ برای فرآیند زدایش توسط هوا به دست آمده است که در محدوده معنی دار قرار ندارد. پاسخ های درجه

جدول ۴- نتایج تست ANOVA حاصل از مدل سازی سیستم جذب و زدایش توسط هوا

Table 4 . The results of ANOVA test from modeling of adsorption and air stripping system

ANOVA for Response Surface Quadratic model						
Analysis of variance table (Partial sum of squares - Type III)						
	p-value	F	Mean		Sum of	
	Prob > F	Value	Square	df	Squares	Source
فرآیند جذب						
significant	۰/۰۰۰۱ >	۱۰۹/۰۴	۱۴۱۵/۳۷	۱۴	۱۹۸۱۵/۱۶	Model
	۰/۰۰۰۱ >	۳۳/۹۶	۴۴۰/۷۵	۱	۴۴۰/۷۵	A-D
	۰/۰۰۰۱ >	۳۳/۵۸	۴۳۵/۸۴	۱	۴۳۵/۸۴	B-pH
	۰/۰۰۰۱ >	۱۱۳۳/۰۸	۱۴۷۰۷/۲۴	۱	۱۴۷۰۷/۲۴	C-T
	۰/۰۰۰۱ >	۱۹۵,۵۳	۲۵۳۷/۸۹	۱	۲۵۳۷/۸۹	D-C
	۰/۸۲۵۰	۰/۰۵۱	۰/۶۶	۱	۰/۶۶	AB
	۰/۳۶۳۵	۰/۸۸	۱۱/۴۰	۱	۱۱/۴۰	AC
	۰/۴۶۱۴	۰/۵۷	۷/۴۲	۱	۷/۴۲	AD
	۰/۲۶۰۰	۱/۳۷	۱۷/۷۹	۱	۱۷/۷۹	BC
	۰/۹۶۳۶	۰/۰۰۲	۰/۰۲۸	۱	۰/۰۲۸	BD
	۰/۹۰۵۷	۰/۰۱۵	۰/۱۹	۱	۰/۱۹	CD
			۱۲/۹۸	۱۵	۱۹۴/۷۰	Residual
not significant	۰/۰۶۹۲	۴/۰۱	۱۷/۳۱	۱۰	۱۷۳/۱۲	Lack of Fit
			۴/۳۲	۵	۲۱/۵۸	Pure Error
				۲۹	۲۰۰۰۹/۸۶	Cor Total
فرآیند زدایش توسط هوا						
significant	۰/۰۰۰۱ >	۳۷/۷۷	۱۴۳۷/۷۰	۱۰	۱۴۳۷۶/۹۶	Model
	۰/۱۹۱۵	۱/۸۳	۶۹/۸۲	۱	۶۹/۸۲	A-Air
	۰/۰۰۰۲	۲۲/۰۵	۸۳۹/۴۱	۱	۸۳۹/۴۱	B-pH
	۰/۰۰۰۱ >	۳۰۳/۷۳	۱۱۵۶۱/۶۳	۱	۱۱۵۶۱/۶۳	C-T

D-C	۱۰۹۷/۴۶	۱	۱۰۹۷/۴۶	۲۸/۸۳	> 0.001
AB	۱۰۸/۱۶	۱	۱۰۸/۱۶	۲/۸۴	۰/۱۰۸۲
AC	۱۱۱/۷۲	۱	۱۱۱/۷۲	۲/۹۴	۰/۱۰۲۹
AD	۱۰۲/۶۲	۱	۱۰۲/۶۲	۲/۷۰	۰/۱۱۷۱
BC	۱۴۹/۷۰	۱	۱۴۹/۷۰	۳/۹۳	۰/۰۶۲۰
BD	۱۰۳/۷۳	۱	۱۰۳/۷۳	۲/۷۳	۰/۱۱۵۲
CD	۲۳۲/۷۲	۱	۲۳۲/۷۲	۶/۱۱	۰/۰۲۳۰
Residual	۷۲۳/۲۵	۱۹	۳۸/۰۷		
Lack of Fit	۶۶۲/۴۷	۱۴	۴۷/۳۲	۳/۸۹	۰/۰۷۰۸
Pure Error	۶۰/۷۷	۵	۱۲/۱۵		
Cor Total	۱۵۱۰۰/۲۱	۲۹			

شرایط (pH برابر ۹، زمان تماس ۱ ساعت و غلظت آمونیوم ۱۰ میلی گرم در لیتر) با افزایش دوز جاذب از ۱ گرم در لیتر به ۱۰ گرم در لیتر، راندمان حذف از ۲۵/۲۵ درصد به ۳۶/۶۳ درصد افزایش یافت. این نتایج نشان دهنده‌ی وابستگی جذب آمونیاک به غلظت جاذب می باشد. افزایش غلظت جاذب باعث به وجود آمدن سایت‌های جذبی بسیار زیادی بر روی مواد جاذب برای هر یک از مولکول‌های جزء جذب شونده (آمونیاک) گردیده که در نهایت باعث افزایش در راندمان حذف می شود. از طرفی، افزایش سایت‌های جذب باعث کاهش نیروی رانش ناشی از غلظت آمونیاک و کاهش ظرفیت جذب می گردد. در مطالعه Begum و همکاران در سال ۲۰۲۰ در خصوص حذف آمونیوم از محلول های آبی با استفاده از بیوجار نشان داده شد که مقدار حذف آمونیوم با افزایش مقدار دوز جاذب از ۱۰ به ۱۰۰ g/L، از ۳۳ درصد به حدود ۸۰ درصد افزایش یافت (۹). همچنین به دلیل این که زئولیت‌ها در گستره های مختلفی از pH و قدرتهای یونی^۱ بالا و پایین پایدار بوده و در چنین شرایطی واجد بسیار پایینی از سطح زئولیتها گزارش شده بنابراین امکان این که عوامل سطحی در چنین شرایطی به سطح زئولیت را متصل شده و این مسئله باعث افزایش ناگهانی در غلظت آمونیاک موجود روی سطح زئولیت شده قابل تصور است. در این مطالعه، با افزایش pH جذب آمونیاک با استفاده از خاک کلینوپتیلولایت کاهش می یابد و در pH برابر با ۵ به حداکثر مقدار خود می رسد.

بر اساس نتایج به دست آمده (جدول ۴) اغلب متغیرها معنی دار بوده و متغیرهای زمان و غلظت از اهمیت بیشتری برخوردار بودند (p value کمتر). اما اثرات متقابل متغیرها بجز زمان و غلظت معنی دار نبودند. مقدار متغیر عدم برازش (Lack of Fit) در این مدل معنی دار نبود که نشان از مناسب بودن مدل برای پیش بینی نتایج می باشد.

بررسی اثرات پارامترهای تاثیر گذار

اثر همزمان دوز جاذب و زمان تماس بر راندمان سیستم

جذب

اثر همزمان دوز جاذب و زمان ماند بر راندمان سیستم جذب در pH مختلف و غلظت آمونیاک برابر با ۱۰ mg/L در شکل ۲(الف) نمایش داده شده است. همان طور که مشخص است افزایش دوز جاذب مانند مراحل قبلی اثر مستقیم بر راندمان سیستم داشته است. از طرف دیگر افزایش زمان ماند منجر به کاهش افزایش راندمان حذف آمونیاک شده است. در مقدار دوز جاذب ۱۰ گرم در لیتر، pH برابر با ۵ و غلظت اولیه آمونیوم ۶۰ میلی گرم در لیتر، با افزایش زمان تماس از ۱ به ۵ ساعت، راندمان حذف، از ۲۷/۳۸ درصد به ۸۳/۳۴ درصد افزایش پیدا کرد. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها این مرحله، مشاهده می شود که با افزایش غلظت جاذب راندمان حذف آمونیوم افزایش یافته ولی ظرفیت جذب آن کاهش می یابد، به طوری که با ثابت بودن سایر

خصوص حذف آمونیوم با استفاده از کامپوزیت بیوچار و رس به صورت همزمان از محلول های آبی، زمان بهینه تماس برای حذف را حدود ۱۵۰ دقیقه به دست آوردند که با نتایج این مطالعه مشابهت دارد (۱۲). نتایج بیان کننده این مسئله می باشد که حذف آمونیاک به غلظت ورودی وابستگی زیادی داشته و با افزایش غلظت، راندمان حذف کاهش می یابد و بیشترین راندمان حذف در غلظت های اولیه پایین تر حاصل می شود. وجود سایت های جذب قابل دسترس به اندازه کافی در غلظت های کم دلیل اصلی بالا بودن راندمان جذب در این شرایط می باشد و در این حالت قابلیت دسترسی سایتهای جذبی بر غلظت مولکول های آمونیاک غلبه می یابد.

اثر همزمان زمان ماند و حجم هوادهی بر راندمان سیستم زدایش توسط هوا

در این مرحله، اثر برهم کنش متغیرهای مورد استفاده در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر همزمان زمان ماند و حجم هوادهی بر راندمان سیستم زدایش توسط هوا در pH مختلف و غلظت آمونیاک 10 mg/L در شکل ۳-الف نمایش داده شده است. همان طور که مشخص است افزایش هردو عامل منجر به اثر مستقیم بر راندمان سیستم شده است. بر اساس نتایج حاصله، با افزایش مقدار هوادهی از ۲ به ۴ لیتر در دقیقه در pH برابر با ۱۱، زمان تماس ۴ ساعت و غلظت آمونیوم ۱۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف از ۸۶/۹۱ به ۹۶/۳۵ افزایش پیدا کرد. تاثیر تغییرات زمان ماند و حجم هوادهی بر میزان حذف آمونیاک در pH مختلف و غلظت آمونیاک 35 mg/L در شکل ۳-ب نمایش داده شده است. به راحتی می توان مشاهده نمود که افزایش دوز هوادهی و افزایش زمان آن اثر مستقیم بر راندمان سیستم داشته است. با توجه به نتایج، در دوز هوادهی ۳ لیتر در دقیقه، pH برابر با ۹ و غلظت ۳۵ میلی گرم در لیتر، با افزایش زمان تماس از ۱ به ۲/۵ ساعت، راندمان حذف از ۲۵/۹۳ به ۵۸/۱۶ درصد افزایش پیدا نمود. تاثیر همزمان تغییرات غلظت آمونیاک و زمان ماند بر راندمان سیستم زدایش توسط هوا در pH مختلف و دوز هوادهی 3 g/L در شکل (۲ ب) نمایش داده شده است. همان طور که از شکل مشخص است افزایش غلظت

بررسی آماری نیز حاکی از این است که بین میانگین های ظرفیت جذب آمونیاک ارتباط معنی داری وجود دارد. علاوه بر این مطالعه Begum و همکاران در سال ۲۰۲۰ نیز در خصوص حذف آمونیوم با استفاده از بیوچار نشاندهنده موثر بودن راندمان حذف در pH اسیدی (pH برابر ۴) بوده است (۹).

اثر همزمان تغییرات غلظت آمونیاک و زمان تماس بر راندمان سیستم جذب

اثر همزمان تغییرات غلظت آمونیاک و زمان ماند بر راندمان سیستم جذب در pH مختلف و دوز جاذب یک گرم در لیتر در شکل ۲(ب) نمایش داده شده است. همان طور که مشخص است افزایش غلظت اثر معکوس بر راندمان حذف آمونیاک توسط ستون جذب داشته است. نکته دیگر قابل مشاهده در شکل ۱ افزایش راندمان حذف آمونیاک ناشی از افزایش زمان تماس است. همچنین افزایش غلظت آمونیاک تاثیر معکوس و افزایش زمان تماس اثر مثبت بر راندمان سیستم داشته است. همچنین بر اساس نتایج به دست آمده، در دوز جاذب برابر با ۵/۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۳ ساعت و غلظت آمونیوم برابر با ۳۵ میلی گرم در لیتر، با افزایش pH از ۷ به ۹، مقدار راندمان حذف از ۷۱ درصد به ۶۱ درصد کاهش یافت (شکل ۱-ج). علاوه بر این تغییرات غلظت آمونیاک و زمان تماس بر توانایی حذف آمونیاک در pH های مختلف و دوز جاذب 10 g/L پرداخته است. با توجه به شکل مشابه قبل افزایش غلظت آمونیاک اثر کاهشی و افزایش زمان تماس اثر افزایشی بر راندمان سیستم داشته است. یافته های به دست آمده نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه آمونیاک ظرفیت حذف افزایش می یابد. این امر می تواند ناشی از بیشتر بودن باند های آزاد جاذب و باند های تبادل یون در غلظت های پایین آمونیاک باشد. بررسی ها حاکی از آن است که جذب به وسیله کلینوپتیلولایت اصلاح شده به وسیله کلرور آهن بعد از طی زمان ۱۸۰ دقیقه به تعادل می رسد. نتایج مطالعات قبلی نشان می دهد که در فرآیندهایی که از ژئولیت های طبیعی یا سنتزی استفاده گردیده است، بیشترین میزان جذب در ۳۰ دقیقه اول رخ داده است که در این مطالعه نیز تایید شد (۱۰، ۱۱). بر اساس مطالعه Huang و همکاران در سال ۲۰۲۰ در

می تواند به شکل آمونیاک در آید به راحتی توسط هوا از سیستم جدا شده و وارد هوا می شود که این امر سبب افزایش راندمان سیستم می گردد.

اثر همزمان تغییرات غلظت آمونیاک و زمان تماس بر

راندمان سیستم زدایش توسط هوا

اثر همزمان تغییرات غلظت آمونیاک و زمان ماند بر راندمان سیستم جذب در pH مختلف و دوز هوادهی ۲ گرم در لیتر در شکل ۳-ج نمایش داده شده است. همان طور که مشخص است افزایش غلظت اثر معکوس بر راندمان حذف آمونیاک توسط زدایش توسط هوا داشته است. نکته دیگر قابل مشاهده در شکل افزایش راندمان حذف آمونیاک ناشی از افزایش زمان تماس است. بر اساس نتایج به دست آمده، در دوز هوادهی ۲ لیتر در دقیقه، pH برابر با ۱۱ و همچنین زمان تماس ۱ ساعت، با افزایش غلظت آمونیوم از ۱۰ میلی گرم در لیتر به ۶۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف از ۳۳/۵۸ درصد به ۲۷/۶۱ درصد کاهش پیدا نمود.

مدل سازی غیر خطی سیستم جذب و تعیین نقاط بهینه

همان طور که در قسمت صحت سنجی نتایج مدل نیز بحث گردید، با توجه به p-value های توسعه داده شده توسط مدل-های نرم افزار معنی دار بودن متغیرهای مدل و در نهایت خود مدل تعیین گردید. p-value مدل برای تمامی پاسخها کمتر از $0.01 \leq$ به دست آمده است. این موضوع نشان دهندهی معنی دار بودن متغیرهای مدل و در نهایت خود مدل می باشد. R^2 برای میزان آمونیاک خروجی و راندمان حذف بالای ۹۹ درصد به دست آمد. اختلاف R^2 تنظیم شده و R^2 پیش بینی شده برای تمامی پاسخها کمتر از ۰/۲ بود که نشان دهنده مناسب بودن مدل برای انجام مطالعه حاضر می باشد. صحت مدل توسط نسبت نویز به سیگنال اندازه گیری شد که در این مطالعه برای تمامی پاسخها این مقدار بیشتر از ۴ بود. این موضوع نشان دهندهی قابل استفاده بودن مدل های پیشنهادی برای پاسخهای فرآیند است. در معادلات زیر نتایج حاصل از مدل سازی غیر خطی جذب و زدایش توسط هوا جهت حذف آمونیوم نشان داده شده است.

آمونیاک تاثیر معکوس و افزایش زمان تماس اثر مثبت بر راندمان سیستم داشته است. شکل ۳-ج به بررسی تغییرات غلظت آمونیاک و زمان تماس بر توانایی حذف آمونیاک در pH های مختلف پرداخته است. باتوجه به شکل مشابه قبل افزایش غلظت آمونیاک اثر افزایشی و افزایش زمان تماس اثر افزایشی بر راندمان سیستم داشته است. بررسی تغییرات زمان ماند و حجم هوادهی بر میزان حذف آمونیاک در مقادیر اسیدیته و زمان های ماند مختلف نشان می دهد که افزایش هر دو عامل اثر افزایشی بر راندمان سیستم داشته است. افزایش مقدار هوادهی سبب افزایش راندمان حذف آمونیاک می گردد. پدیده اثر حجم هوادهی احتمالاً به تأثیر جریان هوای بین فازهای گاز-مایع همراه است. مقاومت کلی انتقال جرم برای حذف آمونیاک عمدتاً مربوط به گاز در سطح گاز مایع مربوط می شود. مقاومت انتقال جرم از طرف گاز را می توان با افزایش سرعت جریان هوا کاهش داد. از طرف دیگر، سرعت بیشتر جریان گاز می تواند تنش برشی بیشتری را ایجاد کند، که این تنش روی سطح قطرات آب و در امتداد سطح لوله متخلخل اعمال می شود تا باعث شکستن قطرات آب به قطرات ریزتر یا حتی تشکیل میست می شود که نتیجه آن افزایش مشخص سطح انتقال جرم می گردد (۱۷).

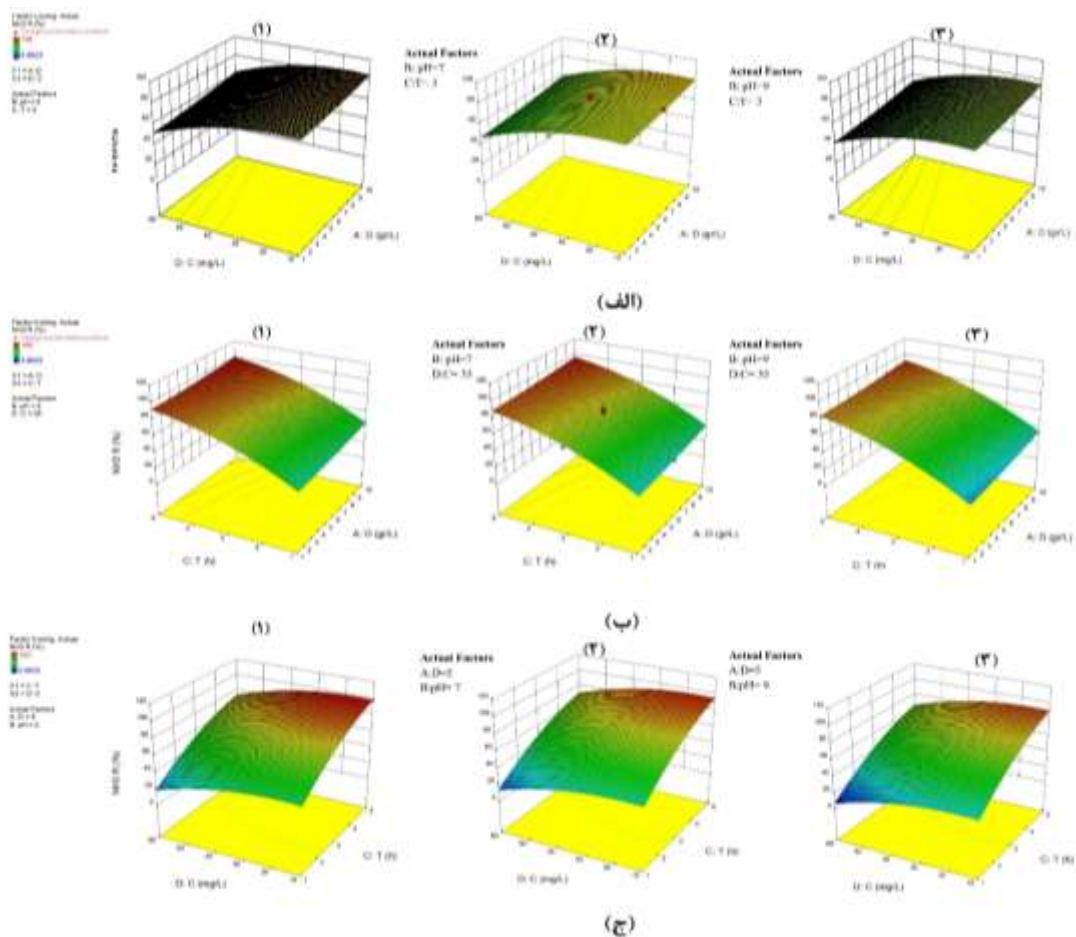
اثر همزمان pH و زمان تماس بر راندمان سیستم زدایش

توسط هوا

اثر همزمان دوز جاذب و زمان ماند بر راندمان سیستم جذب در دوز هوادهی مختلف و غلظت آمونیاک 10 mg/L در شکل ۳ (ب) نمایش داده شده است. همان طور که مشخص است افزایش زمان تماس مانند مراحل قبلی اثر مستقیم بر راندمان سیستم داشته است. اسیدیته تأثیر کاهشی بر راندمان حذف آمونیاک داشته است. نتایج حاکی از آن است که در دوز هوادهی ۴ لیتر در دقیقه، زمان تماس ۴ ساعت و غلظت آمونیوم ۶۰ میلی گرم در لیتر، با افزایش pH از ۷ به ۱۱، راندمان حذف از ۶۴/۵۵ به ۷۵/۷۷ درصد افزایش پیدا کرد. علاوه بر این pH و افزایش زمان تماس اثر مستقیم بر راندمان حذف آمونیاک توسط زدایش توسط هوا داشته است. در pH بالا به دلیل این که ترکیبات نیتروژن

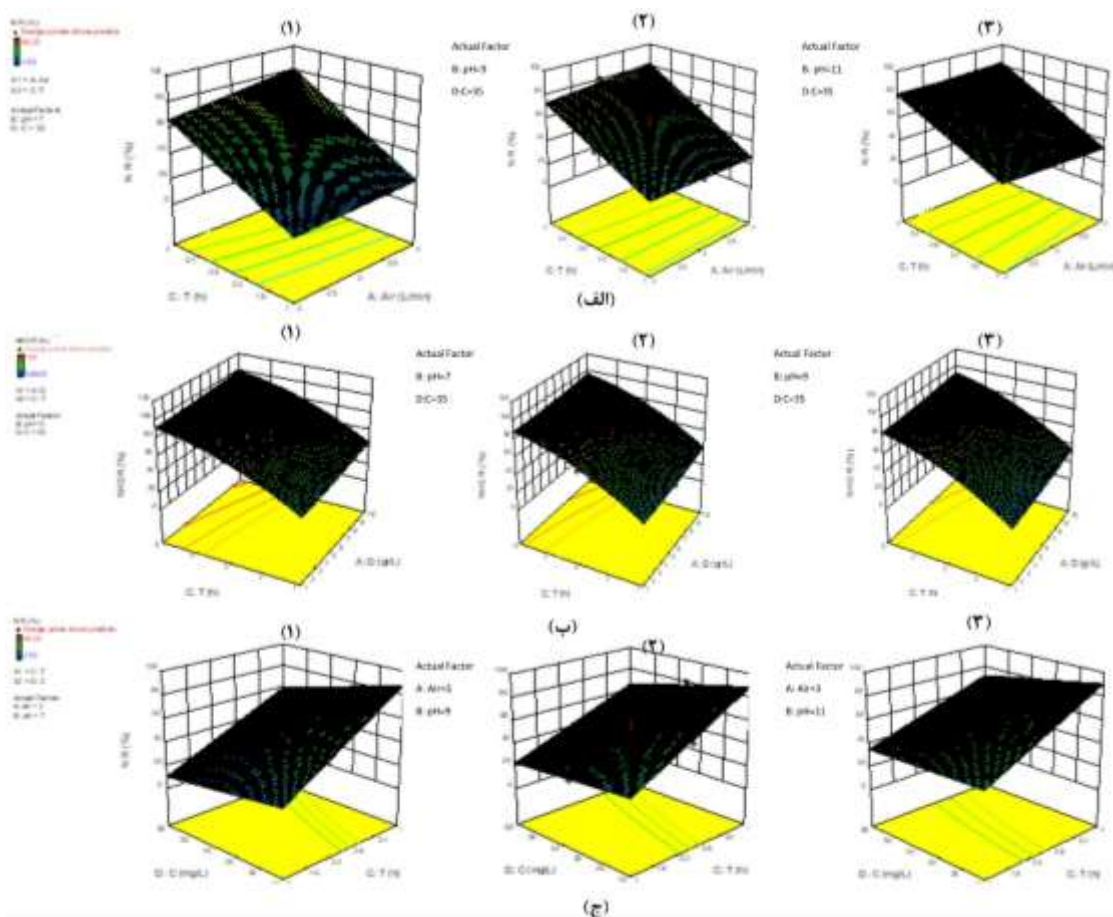
$$NH_3R_{ads} = 22.26 + 0.38D - 1.65pH + 26.11T + 0.42C + (0.22D \times pH) - (0.09D \times T) \\ + (6.05E - 003D \times C) + (0.26pH \times T) - (8.35E - 004pH \times C) \\ - (2.17E - 003T \times C) + 0.06D^2 - 0.12pH^2 - 2.18T^2 - 0.1C^2$$

$$NR_{air\ strip} = -63.92 + 12.81Air + 8.08pH + 24.35T - 0.21C - (1.3Air \times pH) + (1.76Air \times T) \\ - (0.10Air \times C) - (1.02pH \times T) + (0.05pH \times C) - (0.10T \times C)$$



شکل ۱- بررسی اثرات متقابل پارامترهای تاثیرگذار روی حذف آمونیاک توسط کلینوپتیلولایت اصلاح شده (الف) اثر دوز جاذب و غلظت اولیه آمونیاک در pH متغیر و زمان تماس ۳ ساعت، (ب) اثر دوز جاذب و غلظت اولیه آمونیاک در pH متغیر و غلظت اولیه ۳۵ mg/L و (ج) اثر غلظت اولیه آمونیاک و زمان تماس در pH متغیر و دوز جاذب ۱۰ g/L

Figure 1. Investigation of the interaction impacts of effective parameters on ammonia removal by modified clinoptilolite (a) The effect of adsorbent dose and initial ammonia concentration at variable pH and contact time of 3 h, (b) The effect of adsorbent dose and initial ammonia concentration at variable pH and initial concentration 35 mg/L and (c) the effect of initial ammonia concentration and contact time on variable pH and adsorbent dose 10 g/L



شکل ۲- بررسی اثرات متقابل پارامترهای تاثیر گذار روی حذف آمونیاک توسط فرآیند زدایش توسط هوا (الف) اثر حجم هوادهی و زمان تماس و غلظت آمونیاک در pH متغیر و غلظت اولیه ۳۵ mg/L، (ب) اثر pH و زمان تماس در حجم هوادهی متغیر و غلظت اولیه ۳۵ mg/L و (ج) اثر غلظت اولیه آمونیاک و زمان تماس در pH متغیر و مقدار هوادهی ۳ L/min

Figure 2. Investigation of the interaction impacts of effective parameters on ammonia removal by air stripping process (a) The effect of contact time and aeration rate at variable pH and initial concentration of 35 mg / L, (b) the effect of pH and contact time on variable aeration rate and initial concentration of 35 mg / L and (c) Effect of initial ammonia concentration and contact time on variable pH and aeration rate of 3 L/min

مطالعه در شرایط بهینه، پساب خروجی از برکه تثبیت مورد ارزیابی قرار گرفت که بر اساس آن، کارایی فرآیند در حذف نیتروژن کل (TKN) مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۳-الف). نتایج حاصل از این مطالعه نشان می دهد که مقدار آمونیوم حذف شد در مقایسه با سایر روش ها دارای راندمان نسبتا مناسب و یا در محدوده سایر روش ها می باشد. در مطالعه وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۴ در حذف آمونیوم با استفاده از نانوکامپوزیت palygorskitenano، مقدار حذف برابر با ۶۰٪ به دست آمد (۱۳). در حالی که در مطالعه مرادی و همکاران در سال ۲۰۱۳ مقدار حذف آمونیوم با استفاده از نانولوله های کربنی برابر با ۹۷٪

کاربرد روش کلینوپتیلولایت-زدایش توسط هوا روی نمونه

واقعی فاضلاب در شرایط بهینه

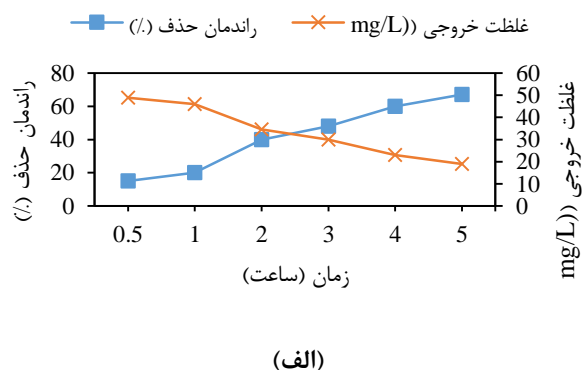
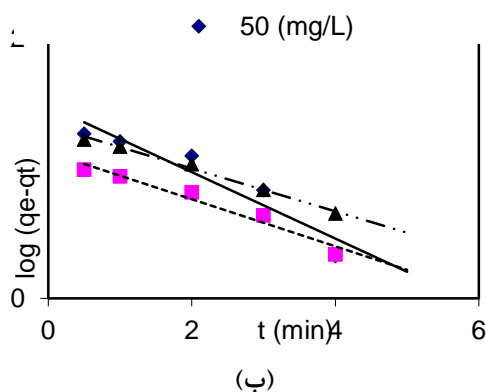
با توجه به این که پساب خروجی از برکه های تثبیت در تصفیه خانه مورد مطالعه حاوی مقادیر بالایی از ترکیبات نیتروژنی بوده (نیتروژن آمونیاکی ۵۳/۹mg/L و کل نیتروژن کجذلال ۵۷/۴mg/L)، بنابراین تصمیم گرفته شد که فرآیند بهینه سازی شده روی پساب خروجی از تصفیه خانه برکه تثبیت مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور ابتدا لازم و ضروری است تا پساب حاصل از نظر کیفی مورد ارزیابی و آزمایش قرار گیرد تا کیفیت پساب تعیین گردد. پس از آن جهت ارزیابی فرآیند مورد استفاده در این

اول تطابق بیشتری با داده های آزمایشگاهی بررسی حذف آمونیوم با استفاده از کلینوپتیلولایت نشان داد (شکل ۳-ب). با توجه به مطالعه انجام شده و نتایج به دست آمده، مقدار آمونیوم حذف شده ارتباط مستقیمی با غلظت اولیه آن دارد. ضریب رگرسیون به دست آمده برای مدل سینتیک درجه اول برابر با ۰/۹۶، ۰/۹۹ و ۰/۹۰ و برای مدل سینتیک درجه دوم برابر با ۰/۸۷، ۰/۵۷ و ۰/۳۱ در غلظت های ۲۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L بود. نتایج این مطالعه با نتایج مطالعه Fu و همکاران در سال ۲۰۲۰ در خصوص حذف ترکیبات نیتروژنی با استفاده از زئولیت طبیعی کلسینه شده که در آن نیز نتایج از معادله شبه درجه اول تبعیت می کردند، مطابقت داشت (۱۵).

در صد به دست آمده که کمی بالاتر از مقدار به دست آمده در مطالعه حاضر می باشد (۱۴). با توجه به این که در خصوص انتخاب روش های حذف معیارهای مختلفی مانند هزینه، دسترسی به جاذب و همچنین شرایط کاربرد و فنی بایستی لحاظ شود، بنابراین استفاده از زئولیت ها عمدتاً به عنوان یک روش کاربردی و پراستفاده مورد لحاظ قرار می گیرد. فاضلاب های واقعی شهری و صنعتی دارای مواد و آلاینده های مختلفی هستند.

بررسی سینتیک جذب

در این مطالعه دو نوع متداول سینتیک جذب که در اغلب مطالعات مورد بررسی قرار می گیرند، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. بر اساس مطالعه به دست آمده مدل سینتیک شبه درجه



شکل ۳- (الف) تاثیر فرآیند مورد مطالعه روی فاضلاب واقعی (ب) منحنی سینتیک معادله درجه اول برای جذب آمونیاک روی خاک کلینوپتیلولایت اصلاح شده

Figure 3. (a) The effect of the studied process on the actual wastewater (b) The Pseudo-first kinetic model for ammonia adsorption on modified clinoptilolite

نتیجه گیری

استفاده بودن مدل برای پیش بینی نتایج مورد نیاز و بهینه سازی آن می باشد. شرایط بهینه تعیین شده برای سیستم عبارت است از دوز ۱، pH ۵، زمان ۳/۷ و غلظت ۱۳/۳ میلی گرم در لیتر و راندمان معادل ۸۶/۴ درصد. با مقایسه شرایط بهینه تعیین شده توسط مدل سطح پاسخ نشان از افزایش راندمان بسیار محسوس از ۳۳ به ۸۴ درصد بودیم و موفقیت جاذب در تصفیه آمونیاک را نشان می دهد. مدل سازی غیر خطی سیستم زدایش توسط هوا و تعیین نقاط بهینه انجام شد که با توجه به p-value مدل برای تمای پاسخها کمتر از ۰/۰۰۰۱ به دست آمده است. این موضوع

با استفاده از آنالیزهای انجام شده روی زئولیت مشخص گردید که ساختار زئولیت با فرمول شیمیایی $KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_{17})O_{72} \cdot 24H_2O$ می باشد و بیشترین جز تشکیل دهنده آن دی اکسید سیلیس می باشد. مدل سازی غیر خطی سیستم جذب و تعیین نقاط بهینه انجام شد که p-value مدل برای تمای پاسخها کمتر از ۰/۰۰۰۱ به دست آمده است. این موضوع نشان دهنده معنی دار بودن جملات مدل و در نهایت خود مدل می باشد. R^2 برای میزان آمونیاک خروجی و راندمان حذف بالای ۹۹ درصد به دست آمده که این مهم نشان از قابل

- removal for municipal wastewater using a solid-phase denitrifying biofilter with polycaprolactone as the carbon source and filtration medium. *Water research*, Vol. 93, pp.74-83.
5. Winkler, MK., Straka, L., 2019. New directions in biological nitrogen removal and recovery from wastewater. *Current opinion in biotechnology*, Vol. 57pp.50-5.
 6. Al-Sheikh, F., Moralejo, C., Pritzker, M., Anderson, WA., Elkamel, A., 2020. Batch adsorption study of ammonia removal from synthetic/real wastewater using ion exchange resins and zeolites. *Separation Science and Technology*. pp.1-12.
 7. Zamri, MFMA., Kamaruddin, MA., Yusoff, MS., Aziz, HA., Foo, KY., 2017. Semi-aerobic stabilized landfill leachate treatment by ion exchange resin: isotherm and kinetic study. *Applied Water Science*, Vol. 7(2).pp.581-90.
 8. Adam, MR., Othman, MHD., Puteh, MH., Ismail, A., Mustafa, A., Rahman, MA., Jaafar, J., 2020. Impact of sintering temperature and pH of feed solution on adsorptive removal of ammonia from wastewater using clinoptilolite based hollow fibre ceramic membrane. *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 33.p.101063.
 9. Begum, SA., Golam Hyder, A., Hicklen, Q., Crocker, T., Oni, BJ., 2021. Adsorption characteristics of ammonium onto biochar from an aqueous solution. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, Vol. 70(1), pp.113-22.
 10. DemirAhmet., Gunay, A., Debik, E. 2002. Ammonium removal from aqueous solution by ion exchange using
- نشان‌دهنده‌ی معنی‌دار بودن جملات مدل و در نهایت خود مدل می‌باشد. با توجه به سایر پارامترهای کنترلی مدل نشان‌دهنده‌ی قابل استفاده بودن مدل‌های پیشنهادی برای پاسخ‌های فرآیند است. شرایط بهینه به دست آمده برای سیستم عبارت است از حجم هوای ۴ pH برابر با ۱۱/۶۴، زمان تماس ۴ ساعت، غلظت ۱۰/۳ و میزان حذف ۹۶/۴ درصد. بنابراین با توجه به این که در فرآیند جذب، حداکثر مقدار حذف در pH پایین رخ داده و در pH‌های پایین، بار مثبت ضعیف ترکیبات غیر قطبی در حداکثر میزان خود قرار دارد و این بار سطحی ضعیف با افزایش pH به سرعت کاهش می‌یابد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در pH پایین مکانیسم حذف بصورت جذب روی سطح جاذب بوده و در زدایش توسط هوا مکانیسم اصلی خروج ترکیبات آمونیاکی در pH‌های بالا به صورت گاز آمونیاک می‌باشد.
- تشکر و قدردانی**
- نویسندگان مقاله از گروه محیط زیست و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی کرمانشاه که در انجام آزمایش‌ها همکاری لازم را داشتند کمال تشکر را دارند.
- References**
1. Ma, B., Wang, S., Cao, S., Miao, Y., Jia, F., Du, R., Peng, Y., 2016. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: recent advances. *Bioresource technology*, Vol. 200pp.981-90.
 2. Jia, H., Yuan, Q., 2016. Removal of nitrogen from wastewater using microalgae and microalgae-bacteria consortia. *Cogent Environmental Science*, Vol. 2(1), pp.1275089.
 3. Rezaee, A., Hossini, H., Masoumbeigi, H., Soltani, RDC., 2011. Simultaneous removal of hexavalent chromium and nitrate from wastewater using electrocoagulation method. *Int J Environ Sci Dev*, Vol. 2(4), pp.294-8.
 4. Li, P., Zuo, J., Wang, Y., Zhao, J., Tang, L., Li, Z., 2016. Tertiary nitrogen

- nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 252, pp.404-14.
14. Moradi, O., Zare, K., 2013. Adsorption of ammonium ion by multi-walled carbon nanotube: kinetics and thermodynamic studies. *Nanotubes and Carbon Nanostructures*. Vol. 21(6), pp.449-59.
15. Fu, H., Li, Y., Yu, Z., Shen, J., Li, J., Zhang, M., Ding, T., Xu, L., Lee, S., 2020. Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate. *Journal of hazardous materials*. Vol. 393, pp.122481.
- packed bed natural zeolite. *Water SA*, Vol. 26(3), pp.329-36
11. KaradagDogan., Turan, M., Armagan, B., 2006. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B136. pp.604-9.
12. Huang, X., Bai, J., Li, K., Zhao, Y., Tian, W., Hu, C.J.. 2020. Preparation of Clay/Biochar Composite Adsorption Particle and Performance for Ammonia Nitrogen Removal from Aqueous Solution. *Journal of Ocean University of China*, Vol. 19(3), pp.729-39
13. Wang, X., Lü, S., Gao, C., Xu, X., Zhang, X., Bai, X., Liu, M., Wu, L., 2014. Highly efficient adsorption of ammonium onto palygorskite