

## Efficiency of Powder Activated Carbon Modified by Sulfuric Acid, Sodium Nitrate and Potassium Permanganate to Remove Ammonia Nitrogen from Aqueous Environment

Godini H<sup>1</sup>, Shams Khorramabadi Gh<sup>2</sup>, Dargahi A<sup>3</sup>, Mohammadi M<sup>4</sup>, Jalilian Z<sup>\*2</sup>

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Lorestan University of Medical Sciences, KhoramAbad, Iran.

3. PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

4. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran.

\* *Corresponding author.* Tel: +989183852006, Fax: +986614209040, E-mail: jalilian.zahra90@gmail.com

Received: Jul 27, 2016

Accepted: Nov 13, 2016

### ABSTRACT

**Background & Objectives:** Water resources pollution to ammonia nitrogen from agricultural and industrial activities has caused several environmental problems. Therefore, it is necessary to reduce or remove this contaminant from water resources. The aim of this study was to determine the efficiency of activated carbon modified by sulfuric acid, sodium nitrate and potassium permanganate to remove ammonia nitrogen from water solution.

**Methods:** This experimental study was performed on a laboratory scale in a batch system. The effects of adsorbent dose (0.5- 1.5 g), the initial concentration of ammonia nitrogen (100-200 mg/l), pH (3-9) and contact time (2-120 min) on system efficiency were evaluated using the response level. Freundlich and Langmuir surface adsorption were applied to assess adsorption isotherms. First order removal reaction, pseudo-second order, and particle penetration kinetics were also evaluated.

**Results:** The results showed that ammonia nitrogen removal efficiency increases with increasing adsorbent dose, pH, and contact time and decreased with increasing initial concentration of ammonia nitrogen. Based on central composite design, the modified adsorbent fits quadratic equation. Ammonia nitrogen adsorption followed Langmuir model ( $R^2=0.9831$ ) and the maximum absorption capacity of 40.3 mg/g was achieved. Ammonia nitrogen absorbance kinetics was best described by pseudo-second order model ( $R^2=0.997$ ).

**Conclusion:** Considering the high adsorption capacity, modified activated carbon powder can be used as an appropriate adsorbent in water and wastewater treatment.

**Keywords:** Adsorption; Modified Activated Carbon; Ammonia Nitrogen; Aqueous Environment.

## بررسی کارایی کربن فعال پودری اصلاح شده با اسید سولفوریک، نیترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم در حذف نیتروژن آمونیاکی از محیط‌های آبی

حاتم گودینی<sup>۱</sup>، قدرت اله شمس خرم آبادی<sup>۲</sup>، عبدالله درگاهی<sup>۳</sup>، میترا محمدی<sup>۴</sup>، زهرا جلیلیان<sup>\*۲</sup>

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران ۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم آباد، ایران ۳. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران ۴. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران \* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۳۸۵۲۰۰۶ فکس: ۰۶۶۱۴۲۰۹۰۴۰ ایمیل: jalilian.zahra90@gmail.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** آلودگی منابع آبی به نیتروژن آمونیاکی حاصل از فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی موجب ایجاد مشکلات زیست محیطی فراوانی شده است. از این رو حذف یا کاهش این آلاینده از منابع آبی ضروری است. هدف این مطالعه تعیین کارایی کربن فعال اصلاح شده با اسیدسولفوریک/ نیترات سدیم/ پرمنگنات پتاسیم در حذف نیتروژن آمونیاکی از محلول‌های آبی است.

**روش کار:** این مطالعه به صورت تجربی، در مقیاس آزمایشگاهی و بصورت ناپیوسته انجام شد. تاثیر پارامترهای دوز جاذب (۵-۱/۵ گرم)، غلظت اولیه نیتروژن آمونیاکی (۲۰۰-۱۰۰ mg/l)، pH (۹-۳) و زمان تماس (۱۲۰-۲ دقیقه) بر کارایی سیستم با استفاده از روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. ارزیابی عمل جذب سطحی با ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمیر برآزش داده شد. سینتیک‌های واکنش حذف خوراک درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ ذره ای نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج پژوهش نشان داد با افزایش دوزجاذب، pH و زمان تماس راندمان حذف افزایش و با افزایش غلظت اولیه نیتروژن آمونیاکی راندمان حذف کاهش یافت. بر اساس طراحی ترکیب مرکزی جذب اصلاح شده با معادله درجه دوم تناسب دارند. همچنین جذب نیتروژن آمونیاکی از مدل لانگمیر ( $R^2=0/9831$ ) پیروی نمود و حداکثر ظرفیت جذب برابر  $40/3 \text{ mg/g}$  بدست آمد. سینتیک جذب نیتروژن آمونیاکی توسط مدل سینتیک شبه درجه دوم ( $R^2=0/997$ ) بهتر توصیف گردید.

**نتیجه گیری:** با توجه به ظرفیت جذب بالای کربن فعال پودری اصلاح شده در کاهش نیتروژن آمونیاکی می‌تواند به عنوان یک جاذب مناسب و به صرفه در تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** جذب سطحی، کربن فعال اصلاح شده، ازت آمونیاکی، محیط‌های آبی

دریافت: ۹۵/۵/۶ پذیرش: ۹۵/۸/۲۳

### مقدمه

امروزه حفظ محیط زیست از آلودگی‌های منتج از فعالیت‌های بشر به دلیل به خطر انداختن سلامت و بهداشت عمومی جامعه یکی از نگرانی‌های مهم تلقی می‌گردد (۲،۱). فعالیت‌های صنعتی چون صنایع فولاد، کودسازی، پالایشگاه‌ها، کارخانجات تولید مواد غذایی،

و شیشه‌سازی موجب ورود مقادیر قابل توجهی نیتروژن آمونیاکی به جریان‌های آبی می‌گردند. این میزان در برخی منابع ۴۵ میلیون تن در سال تخمین زده شده است (۳). سطوح بالای ترکیبات نیتروژن در آب‌های طبیعی در استفاده از منابع آب تازه ایجاد اشکال نموده، همچنین سبب تاثیر منفی در وضعیت

تاکنون پژوهش‌های بسیاری در خصوص استفاده از عوامل اصلاح کننده کربن فعال از جمله اسید سولفوریک در حذف آمونیاک (۱۴)، پرمنگنات پتاسیم در حذف فلزات سنگین (۱۵)، سدیم در حذف نیتروژن آمونیاکی (۱۶) صورت گرفته است. لذا این مطالعه با افزودن توام این سه ماده به عنوان اصلاح کننده به کربن فعال تجاری، کارایی این جاذب را تحت شرایط مختلف عملیاتی از نظر دوز جاذب، زمان تماس، میزان جزء جذب شونده و pH در حذف نیتروژن آمونیاکی تعیین نموده و به موازات آن سینتیک جذب و تبعیت پارامترهای جذب با ایزوترم‌های ارائه شده توسط جاذب نیز مورد بررسی قرار می‌دهد.

### روش کار

این مطالعه از نوع تجربی بود که به منظور تعیین پتانسیل جاذب کربن فعال اصلاح شده با اسید سولفوریک، نیترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم در حذف نیتروژن آمونیاکی از محیط‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته صورت گرفت. محلول استوک نیتروژن آمونیاکی مورد استفاده در این مطالعه، با اضافه نمودن ۳/۸۲ گرم نمک کلرید آمونیوم (Merck, Germany) به یک لیتر آب مقطر تهیه گردید. برای تعیین pH بهینه سه دامنه pH (۳، ۶ و ۹) در یک زمان واحد مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تأثیر زمان تماس و pH در فرایند جذب، نمونه‌های نیتروژن آمونیاکی با غلظت ثابت ۵۰ mg/l از محلول استوک نیتروژن آمونیاکی تهیه گردید. پس از اختلاط با همزن مغناطیسی با سرعت ۱۶۰ rpm در فواصل زمانی مختلف (۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، نمونه برداری و غلظت نیتروژن آمونیاکی باقیمانده سنجش شد. در این مرحله دوز جاذب و حجم نمونه به ترتیب ۱/۵ gr و ۲۵۰ cc بود. همچنین جهت بررسی تأثیر دوز جاذب نمونه ۲۵۰cc با غلظت ۱۵۰ mg/l تهیه و مقادیر مختلفی از دوز جاذب (۱/۵-۰/۵) به آن اضافه شد. نمونه‌ها به

اکولوژیکی آب و محیط پیرامون آن می‌شود. نیتروژن آمونیاکی در منابع آبی دارای جریان آرام، سبب اوتریفیکاسیون و متعاقب آن ایجاد بوی تعفن و کاهش اکسیژن محلول می‌شود (۴،۵). نیتروژن آمونیاکی همچنین در اثر فعالیت میکروارگانیسم‌ها می‌تواند منجر به تجزیه نیترات و تشکیل نیتريت گردد. نیتريت تولیدی با پروتئین‌های بدن انسان ترکیب شده و باعث تشکیل نیتروزآمین‌ها، که یک نوع ماده سرطان‌زا است می‌شوند. غلظت‌های بالای نیتروژن آمونیاکی می‌تواند منجر به صدمات دائمی و حتی مرگ نیز شود (۶). تصفیه متداول فاضلاب همواره نمی‌تواند کیفیت لازم از نظر استانداردهای تخلیه ترکیبات نیتروژن پساب را تأمین نماید. این امر خاصه در هنگام ورود مقادیر قابل توجه فاضلاب به منابع آب‌های پذیرنده به عنوان مشکلی اساسی بروز می‌کند (۷). در حال حاضر تکنیک‌هایی چون اکسیداسیون شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تعویض یون، اسمز معکوس، زدایش با هوا، تجزیه فراصوتی، جذب سطحی، نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون و... برای کاهش و یا حذف نیتروژن آمونیاکی وجود دارد (۸-۱۰). تکنولوژی جذب سطحی با کربن فعال در زمره مؤثرترین روش‌های حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی موجود در از عمده ترین مزایای جذب سطحی با کربن فعال میتوان مؤثر بودن برای حذف مواد آلی محلول، نیاز به حجم کم، قابلیت تطابق با سیستم‌های تصفیه موجود، راه اندازی آسان و احیای مجدد کربن را نام برد (۱۱). امروزه اصلاح کربن فعال جهت تقویت اثرات میان آلاینده هدف و سطح جاذب به دلیل ایجاد قوانین سخت گیرانه آب و نیز قیمت پایین، پایداری زیاد و سادگی عمل کربن فعال، بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۱۲). اصلاح کربن فعال با عوامل شیمیایی مختلف از طریق افزایش گروه‌های عاملی و انتشار ذرات داخلی (افزایش خلل و فرج) باعث بهبود کارایی کربن فعال اصلاح شده در مقایسه با نوع اصلاح نشده آن می‌گردد (۳،۱۳).

درجه سانتی‌گراد گرم نموده و به مدت ۷ ساعت بر روی شیکر به هم زده شد. پس از اتمام زمان مذکور، مخلوط واکنش را تا دمای محیط خنک کرده، سپس به آن ۴۰۰ ml یخ و ۳ ml آب اکسیژنه ۳۰ اضافه شد. سپس مخلوط به وسیله صاف سازی و سانتریفیوژ پالایش گردید. بدین منظور مخلوط مذکور به مدت ۴ ساعت و با ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت مایع رویی را به آرامی جدا کرده و جامدات باقی‌مانده با ۲۰۰ ml محلول آب مقطر، ۲۰۰ ml اسید کلریدریک ۳۰ و ۲۰۰ ml اتانول شستشو داده شد و پس از خشک شدن با الک ۸۰ مش غربال گردید (۱۷). تمامی آزمایشات مربوط به متغیرهای مورد نظر طبق روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد (۱۷). لازم به ذکر است میزان باقیمانده نیتروژن آمونیاکی در محلول از روش نسلسر (-4500 NH<sub>3</sub>) بر اساس میزان جذب با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 در طول موج ۴۲۵nm اندازه گیری گردید.

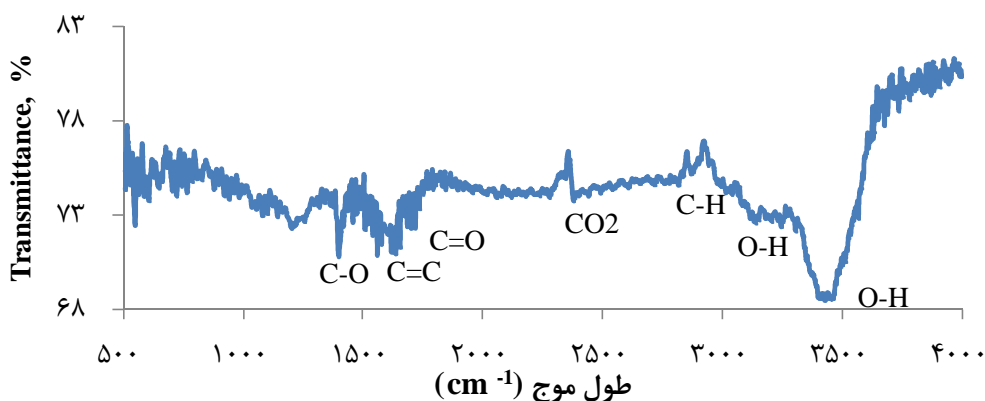
### یافته‌ها

#### آنالیز FTIR

برای شناسایی و بررسی گروه‌های عاملی پودر کربن فعال اصلاح شده با اسید سولفوریک، نیترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم (MCPAC) آنالیز FTIR انجام گرفت (شکل ۱). نتایج حاصل از طیف نشان می‌دهد که سطح جذب دارای گروه‌های عاملی متفاوتی می‌باشد. با توجه به نتایج این آنالیز در کربن فعال اصلاح شده پیک‌های ۱۱۹۲، ۱۳۹۸، ۱۶۲۴، ۱۷۵۰، ۲۳۷۸، ۲۷۹۳ و ۳۴۵۸ قابل توجه است، این پیک‌ها به دلیل گروه‌های C-O، کربونیل، CO<sub>2</sub>، هیدوکسیل و کربوکسیل می‌باشد (۱۸). بر اساس شکل منحنی FTIR کربن فعال عبور کمتری را نشان می‌دهد، بنابراین جذب بالاتری دارد (۱۹).

مدت ۱۲۰ دقیقه با استفاده از شیکر با سرعت ۱۶۰ rpm به هم زده و غلظت باقی‌مانده نیتروژن آمونیاکی در آن‌ها اندازه‌گیری شد. با توجه به این که در pH قلیایی مقداری از نیتروژن آمونیاکی به صورت گاز آمونیاک دچار فرار می‌شود، لذا برای به دست آوردن میزان جذب خالص با قرار دادن نمونه شاهد میزان آمونیاک فرار از میزان جذب شده به دست آمد. بدین منظور نمونه شاهد با غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ mg/l در pH=۹ مورد آنالیز قرار گرفت. پس از انجام آزمایشات مطابق با طراحی نرم‌افزار و کسب مقادیر بهینه متغیرهای مورد بررسی، آزمایشات سینتیک با ۸ زمان مختلف (۲-۱۲۰ دقیقه) و آزمایشات تعادل و ایزوترم با ۸ غلظت اولیه آلاینده (۳۰۰-۵۰ mg/l) در زمان‌های تماس مورد نظر انجام گرفت. نتایج حاصل از مطالعه با مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر برآزش داده شد و براساس آن چگونگی عمل جذب توسط جاذب کربن فعال اصلاح شده با این مدل‌ها مقایسه و توانایی جاذب در عمل جذب مورد تحلیل قرار گرفت.

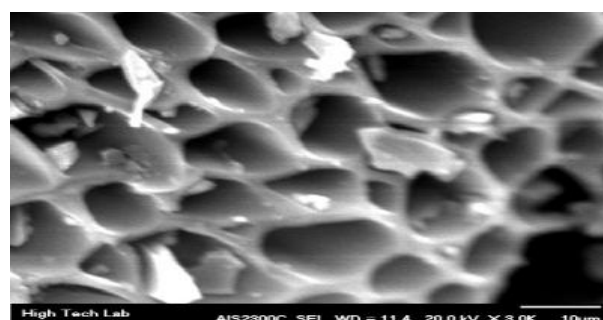
مشخصات پودر کربن فعال اصلاح شده از جمله ریخت‌شناسی سطح، گروه‌های عاملی سطحی، ترکیبات شیمیایی جاذب و نقطه بار صفر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف فوریه مادون قرمز (FTIR) و فلورسانس اشعه X (XRF) و pHzpc تعیین گردید. لازم به ذکر است اصلاح کربن فعال با اسید سولفوریک، نیترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم بدین ترتیب بود که در ابتدا ۵ گرم پودر کربن فعال به ارلن مایر با حجم ۵۰۰ ml انتقال داده شد. سپس مقادیر ۶۹ ml اسید سولفوریک و ۱/۵ gr نیترات سدیم به آن اضافه گردید. در مرحله بعد به آرامی مقدار ۹ gr پرمنگنات پتاسیم را به محلول اضافه کرده بطوری که دما در کمتر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد حفظ شود. سپس محلول فوق را تا ۳۵



شکل ۱. طیف FTIR کربن فعال اصلاح شده

### آنالیز SEM

جهت ریخت شناسی سطح جاذب، تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) با بزرگنمایی ۶۰۰، ۱۵۰۰ و ۳۰۰۰ تهیه شد که در شکل ۲ نمایش داده شده است.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برای کربن فعال پودری اصلاح شده

### آنالیز XRF

جهت مشخص کردن ترکیبات شیمیایی جاذب، آزمایش XRF بر روی جاذب مذکور انجام گردید (جدول ۱). نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که جاذب افزون بر ترکیب اصلی آن‌ها که کربن می‌باشد،

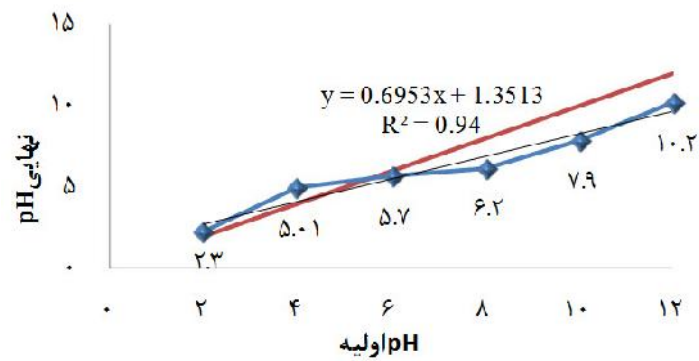
محتوی مقادیر مختلفی از سایر ترکیبات شیمیایی هستند.

جدول ۱. آنالیز XRF کربن فعال پودری اصلاح شده

کربن فعال پودری اصلاح شده	عنصر	ترکیبات
۸۳/۰۲	Carbon	Loss on ignition
۰/۹۲۱	Magnesium	Mgo
-	Aluminum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۹۷۶۷	Silicon	SiO <sub>2</sub>
-	Phosphorus	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۱۳/۶۶	Sulfur	So <sub>3</sub>
۰/۱۲۵۷	Chlorine	Cl
۱/۰۳۳	Potassium	K <sub>2</sub> O
۰/۱۲۰۱	Calcium	CaO
۰/۰۱۴	Titanium	TiO <sub>2</sub>
۰/۰۴۴۱۷	Manganese	MnO
۰/۰۶۱	Iron	Fe <sub>2</sub> O

### تعیین pH<sub>ZPC</sub>

نتایج آزمایش نشان داد که pH<sub>ZPC</sub> برای نمونه‌های کربن فعال اصلاح شده برابر ۵/۶ می‌باشد که منحنی مربوط به آن در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. pH اولیه محلول در مقابل pH نهایی جهت تعیین  $pH_{ZPC}$  کربن فعال پودری اصلاح شده

معادله از جمله: معادله رگرسیون، نوع مدل مناسب حذف نیتروژن آمونیاکی، ضریب همبستگی ( $R^2$ )، میزان صحت و دقت، انحراف معیار و P-value در جدول ۲ نشان ارائه شده است.

تعیین مدل حذف نیتروژن آمونیاکی برای فرم‌های مختلف جاذب

نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) برای پاسخ‌های مورد نظر نشان داد که کارایی حذف نیتروژن آمونیاکی با استفاده از کربن فعال اصلاح شده با معادله درجه دوم تناسب دارند. همچنین پارامترهای

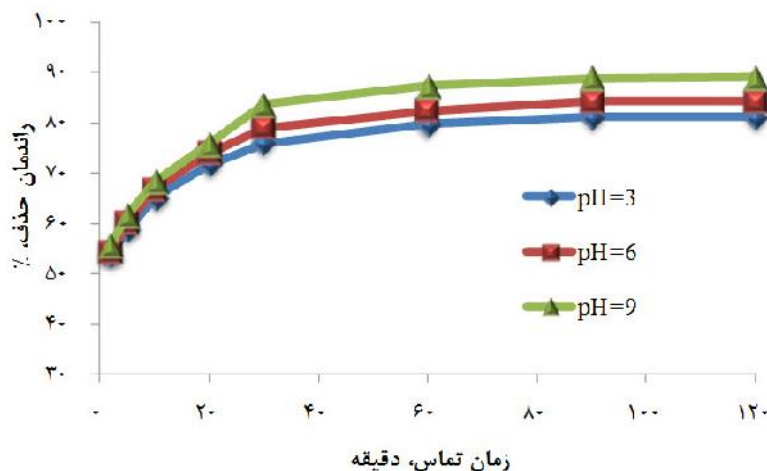
جدول ۲. نتایج ANOVA و تعیین نوع مدل حذف نیتروژن آمونیاکی بر اساس متغیرهای کد شده برای جاذب مورد بررسی

P-value	انحراف استاندارد	میزان دقت	$R^2$	نوع مدل	معادله معنادار برای پاسخ مورد نظر
<0/05	0/38	91/299	0/997	Quadratic	$91.55+3.43A-5.154B+2.545C-5.101B^2+0.357AB+0.587AC+0.58BC$

از شکل مربوطه پیداست با افزایش pH از ۳ به ۹ راندمان حذف افزایش یافته است. بنابراین pH برابر ۹ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.

تأثیر pH محلول

شکل ۴ نتایج مربوط به اثر pH در گستره ۳، ۶ و ۹ در زمان‌های مختلف از ۲ تا ۱۲۰ دقیقه و غلظت ثابت  $200 \text{ mg/l}$  و دوز جاذب  $1/5$  گرم بر لیتر برای جاذب کربن فعال اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که



شکل ۴. تأثیر pH بر راندمان حذف نیتروژن آمونیاکی برای کربن فعال پودری اصلاح شده

## تأثیر دوز جاذب

نیتروزن آمونیاکی افزایش یافته است (شکل ۵). همچنین مناسب‌ترین مقدار دوز جاذب برای هر دو نوع جاذب ۱/۵ گرم انتخاب شد.

نتایج حاصل از تغییرات دوز جاذب بر راندمان حذف نیتروزن آمونیاکی برای کربن فعال اصلاح شده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار دوز جاذب، راندمان حذف

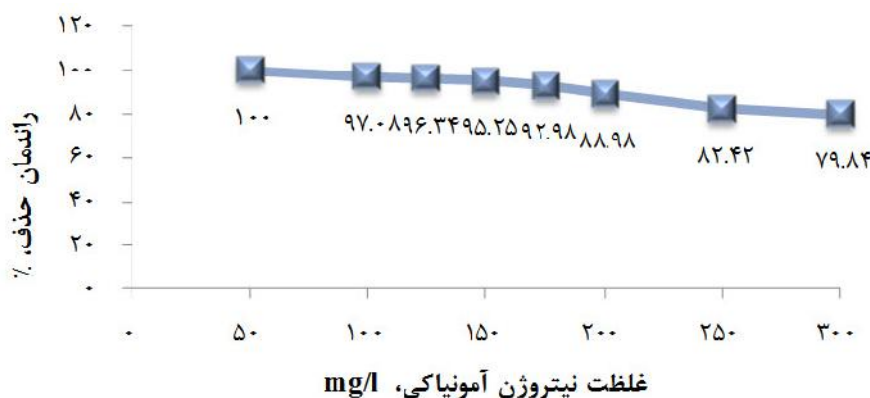


شکل ۵. تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف نیتروزن آمونیاکی (غلظت اولیه نیتروزن آمونیاکی ۱۵۰ mg/l، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH=۹)

۳۰۰-۵۰ میزان راندمان حذف کاهش یافته است (شکل ۶). بیشترین راندمان حذف برای جاذب مورد بررسی ۱۰۰ درصد بدست آمد.

## تأثیر غلظت نیتروزن آمونیاکی بر راندمان حذف

تأثیر غلظت اولیه نیتروزن آمونیاکی بر راندمان حذف برای جاذب کربن فعال اصلاح شده را نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه نیتروزن آمونیاکی از mg/l

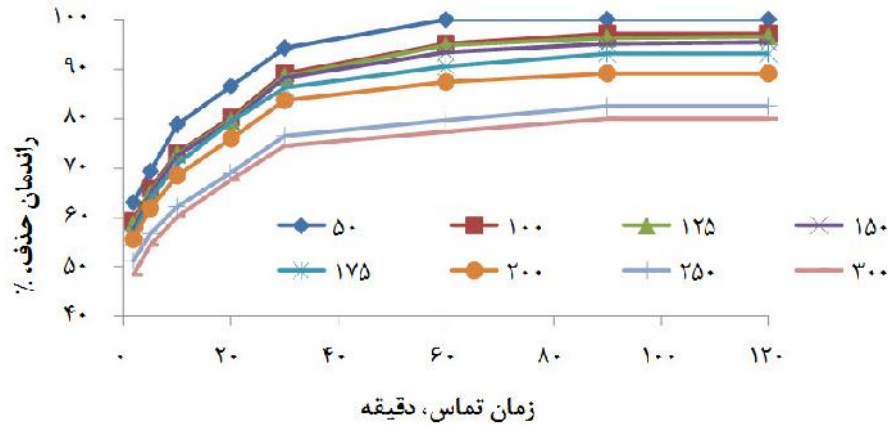


شکل ۶. تأثیر غلظت اولیه نیتروزن آمونیاکی بر راندمان حذف (دوز جاذب ۱/۵ gr، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH=۹)

که با افزایش زمان تماس از ۲ دقیقه تا ۱۲۰ دقیقه در غلظت‌های مختلف نیتروزن آمونیاکی راندمان حذف افزایش می‌یابد.

## تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف

شکل ۷ نتایج مربوط به تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف نیتروزن آمونیاکی توسط کربن فعال پودری اصلاح شده را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است



شکل ۷. تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف نیتروژن آمونیاکی برای کربن فعال پودری اصلاح شده (غلظت اولیه نیتروژن آمونیاکی ۳۰۰-۵۰ mg/l و دوز جاذب ۱/۵gr و pH=۹)

### ایزوترم‌های جذب

گردید (جدول ۳). مقادیر مشاهده شده از ضریب رگرسیون نشان می‌دهد که جاذب کربن فعال از مدل ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0.98$ ) تبعیت می‌نماید.

مقادیر ضریب رگرسیون در جذب نیتروژن آمونیاکی با استفاده از جاذب کربن فعال پودری اصلاح شده برای مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ تعیین

جدول ۳. پارامترهای محاسبه شده برای ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب کربن فعال پودری اصلاح شده

فروندلیچ			لانگمویر		
$R^2$	n	$k_f$	$R^2$	b	$q_e, mg/g$
۰/۹۷۶۴	۴/۵۵	۱۵/۰۱۹	۰/۹۸۳۱	۰/۲۲	۴۰/۳۲۳

### سینتیک‌های جذب

درجه دوم تبعیت می‌کند. پارامترهای محاسبه شده از روی معادلات سینتیکی نیز در جدول ۴ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از مقادیر ضریب همبستگی بر اساس مدل‌های مختلف سینتیکی (شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ ذره‌ای) نشان داد که حذف نیتروژن آمونیاکی توسط جاذب مورد بررسی از مدل سینتیکی

جدول ۴. پارامترهای محاسبه شده برای سینتیک‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ ذره‌ای بر اساس فرم جاذب

نفوذ ذره ای		شبه درجه دوم			شبه درجه اول		
$R^2$	$k_p$	$R^2$	$q_e, mg/g$	$K_2$	$R^2$	$q_e, mg/g$	$K_1$
۰/۸۵۹۹	۱/۱۶۶۴	۰/۹۹۹۷	۳۰/۴۰	۰/۰۱۲۴	۰/۸۵۴۳	۹/۲۳	۰/۰۴۲

### بحث

بالتر از  $pH_{zpc}$  سطح جاذب دارای بار منفی است و با توجه به این که نیتروژن آمونیاکی در دسته ترکیبات کاتیونی می‌باشد موجب ایجاد نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین جاذب و آلاینده مورد نظر شده،

### تاثیر pH بر کارایی جذب نیتروژن آمونیاکی

نتایج نشان داد که کارایی حذف نیتروژن آمونیاکی با افزایش pH محلول افزایش می‌یابد، که این افزایش راندمان با افزایش pH به این دلیل است که در pH



لذا باعث افزایش راندمان می‌گردد. از طرفی در pH کمتر از  $pH_{zpc}$  بار مثبت سطح جاذب‌ها افزایش یافته و باعث ایجاد نیروی دافعه بین جاذب و آلاینده کاتیونی و متعاقباً کاهش راندمان حذف آن می‌شود. این یافته‌ها با نتایج بررسی ژو و همکاران در خصوص جذب نیتروژن آمونیاکی به‌وسیله کربن فعال تهیه‌شده از سبوس برنج مطابقت دارد (۲). در بررسی که ژنگ و همکاران در خصوص حذف نیتروژن آمونیاکی با استفاده از هیدروژل مرکب انجام دادند بیشترین ظرفیت جذب را  $pH=8-4$  مشاهده نمودند (۲۰). در مطالعه ای که شی و همکاران در خصوص حذف نیتروژن آمونیاکی از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال اصلاح شده با سدیم انجام دادند به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف بیینه  $NH_4-N$  در شرایط pH خنثی به دست می‌آید (۱۵).

#### تأثیر زمان تماس

درصد حذف نیتروژن آمونیاکی توسط جاذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد، یعنی با افزایش زمان تماس از ۲ دقیقه تا ۱۲۰ دقیقه میزان راندمان حذف افزایش می‌یابد. در ابتدای واکنش جذب، به دلیل فراوانی مکان‌های جذب و تفاوت زیاد بین غلظت ماده جذب شده در محلول و مقدار آن در سطح جاذب درصد حذف افزایش یافت (۲۱). اما این افزایش با گذشت زمان شیب بسیار ملایمی به خود گرفت، که به دلیل وجود یک لایه آلاینده در سطح جاذب می‌باشد. همچنین با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقیمانده مشکل است، زیرا بین مولکول‌های جذب شده در سطح جاذب و مولکول‌هایی که در فاز محلول قرار دارند یک نوع دافعه به وجود می‌آید. به طوری که نتایج نشان داد در ۶۰ دقیقه اول بیش از ۸۰ درصد توسط کربن فعال حذف شد. با توجه به نتایج آزمایشات ملاحظه می‌شود که مقدار جذب برای جاذب پس از ۱۲۰ دقیقه تغییر چندانی نمی‌کند. در این حالت مقدار نیتروژن آمونیاکی جذب شده بر سطح

جاذب با مقدار نیتروژن آمونیاکی موجود در فاز محلول برابر خواهد بود. بنابراین زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل به دست آمد. به طوری که زابانیکا و همکاران در بررسی خود در خصوص حذف آمونیاک به‌وسیله کلینوپتیلولولایت به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافته و زمان تعادل ۱۸۰ دقیقه را به دست آوردند (۲۲). همچنین لبدینتز و همکاران مطالعه‌ای در خصوص جذب یون‌های آمونیوم توسط زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف پس از ۲۴ ساعت تماس دیگر تغییر نمی‌کند و زمان تعادل ۲۴ ساعت را انتخاب نمودند (۲۳). تفاوت در مطالعه حاضر با یافته‌های سایر محققان به تفاوت ساختاری جاذب مورد استفاده و ترکیبات شیمیایی آن‌ها ارتباط دارد. اما در اکثر تحقیقاتی که بر روی جذب نیتروژن آمونیاکی توسط جاذب‌های مختلف صورت گرفته مشاهده شده که درصد حذف نیتروژن آمونیاکی با زمان رابطه مستقیم دارد.

#### تأثیر دوز جاذب

نتایج حاصل از تأثیر دوز جاذب بر ظرفیت جذب نشان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب کاهش و در مقابل راندمان حذف افزایش یافت. به طوری که با افزایش دوز جاذب از ۰/۵ به ۱/۵ گرم بر لیتر ظرفیت جذب از  $79/042$  به  $30/219$  mg/g کاهش یافته است. افزایش مقدار جاذب به معنای افزایش سطح جاذب و دسترسی بیشتر مولکول‌های آلاینده به نقاط جذب کننده در سطح جاذب‌ها است که موجب افزایش درصد حذف می‌گردد. از طرف دیگر، افزایش دوز جاذب به معنی جذب سریع‌تر آلاینده از محلول و کاهش غلظت آن در محلول خواهد بود. این موضوع باعث کاهش مولکول‌های قابل دسترس برای ایجاد حداکثر پوشش سطح می‌شود که منجر به کاهش مقدار آلاینده جذب شده به ازاء واحد وزن جاذب خواهد شد. این روند

نشان‌دهنده این است که ذرات جذب شده بر سطح جاذب با مولکول‌های باقی‌مانده در محلول باعث بسته‌شدن منافذ داخلی جاذب شده و یا این که موجب تجمع و به‌هم پیوستگی ذرات جاذب می‌شوند که نتیجه آن کاهش نقاط فعال برای جذب خواهد بود (۲۴). همچنین نتایج نشان می‌دهد که سرعت افزایش بازده حذف نیتروژن آمونیاکی از محلول با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ به ۱ گرم بر لیتر بسیار سریع بوده و با افزایش مقدار جاذب‌ها از ۱ به ۱/۵ گرم بر لیتر نرخ افزایش بازده حذف با آهنگ آهسته‌تری ادامه می‌یابد. این مسئله به این مفهوم است که در دوزهای بالاتر یک پدیده جذب بسیار سریع در سطح جاذب اتفاق می‌افتد که باعث کاهش غلظت ماده حل‌شونده در محلول نسبت به حالتی که دوز کمتری از جاذب استفاده شده است، می‌شود (۲۵). این یافته‌ها با نتایج بررسی ژو و همکاران در خصوص جذب نیتروژن آمونیاکی به‌وسیله کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج مطابقت دارد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۲ گرم میزان حذف نیتروژن آمونیاکی به سرعت افزایش یافته و از ۱۰/۱۲ به ۴۸/۱۲ درصد رسید (۲). همچنین در مطالعه‌ای که حسین و همکاران در خصوص حذف نیتروژن آمونیاکی از فاضلاب سنتتیک با استفاده از سنگ آهک و کربن گرانوله فعال انجام دادند گزارش کردند که با افزایش دوز جاذب به‌علت افزایش سطح تماس، میزان حذف افزایش خواهد یافت (۲۶).

#### تأثیر غلظت اولیه نیتروژن آمونیاکی

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نیتروژن آمونیاکی از ۵۰ به ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط ثابت، درصد حذف نیتروژن آمونیاکی از ۱۰۰ به ۷۹/۸۴ درصد کاهش یافت، که این امر نشان‌دهنده این حقیقت است که جذب به شدت تابعی از غلظت اولیه محلول است. این درحالی است که در جاذب‌ها روند ظرفیت جذب متفاوت بوده و با افزایش غلظت آلاینده، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (۲۷). علت این

امر احتمالاً این است که جاذب‌ها دارای مکان‌های جذب مشخص و محدودی هستند، به طوری که در غلظت‌های پایین مکان‌های جذب بیشتری بر روی سطح جاذب در دسترس است و موجب می‌شود آلاینده به سرعت جذب و راندمان حذف افزایش یابد، اما در غلظت‌های بالاتر، با افزایش مواد جذب‌شونده روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب در سطوح بالایی جاذب اشباع شده و راندمان حذف ماده جاذب کاهش می‌یابد. علت افزایش ظرفیت جذب جاذب‌ها با افزایش غلظت اولیه آلاینده احتمالاً به خاطر احتمال برخورد و تماس بین جاذب و جذب‌شونده می‌باشد (۲۸،۲۹). در مطالعه‌ای که روزیک و همکاران در خصوص حذف نیتروژن آمونیاکی با بنتونیت و زئولیت کلینوپتیلولایت انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف سریعاً کاهش می‌یابد (۳۰). همچنین در مطالعه‌ای که توسط لبدینتز و همکاران در خصوص جذب یون‌های آمونیوم توسط زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولایت) انجام دادند. نتایج به دست آمده نشان داد که مقادیر یون‌های جذب‌شده آمونیوم با کاهش غلظت اولیه و کاهش حجم جذب‌شونده افزایش یافته است (۲۳).

#### سینتیک جذب

نتایج به‌دست آمده از ضریب رگرسیون خطی برای مدل‌های سینتیک درجه اول، درجه دوم و نفوذ ذره‌ای برای کربن فعال پودری اصلاح‌شده نشان داد که فرایند جذب از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند، تابعیت از معادلات درجه دوم بیانگر این نکته است که فرایند جذب وابسته به غلظت جذب‌شونده می‌باشد، زیرا معادله شبه درجه دوم در خصوص جذب عموماً بر پایه ظرفیت جذب پایه‌گذاری شده است (۳۱). بدین‌ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که قسمت اعظم جذب در هر دو جاذب به صورت جذب شیمیایی و در لایه سطحی انجام می‌گیرد. نتایج این بررسی با نتایج مطالعات آرسلن (۳۲)، ژو (۲) و ژنگ

داشته و نتایج حاصل از پیش بینی مدل با نتایج داده‌های تجربی تطابق بالایی داشت.

### نتیجه‌گیری

با توجه به ظرفیت جذب بالای کربن فعال پودری اصلاح شده در کاهش نیتروژن آمونیاکی می‌تواند به عنوان یک جاذب مناسب و به‌صرفه در تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی لرستان به خاطر تأمین بودجه این پروژه تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

(۳۳) مطابقت دارد. بطور خلاصه نتایج مطالعات فرایند جذب نشان داد که در pH قلیایی کارایی حذف برای جاذب کربن فعال پودری اصلاح شده بهتر بوده و واکنش جذب در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده است. همچنین درصد حذف با افزایش غلظت اولیه نیتروژن آمونیاکی، کاهش و با افزایش دوز جاذب افزایش یافت. مطالعات ایزوترم‌ها و سینتیک‌های فرایند جذب نیتروژن آمونیاکی برای جاذب نشان داد که کربن فعال از ایزوترم لانگمیر تبعیت کرده و از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌نماید. نتایج حاصل از مدل طراحی ترکیب مرکزی با استفاده از نرم افزار نشان داد که کربن فعال با معادله درجه دو تناسب

### References

- 1- Fazlzadeh M, Hazrati S, Adhami S. Modification of Green Clay by HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to Remove Humic Acid from Aqueous Solutions. Occupational and Environmental Health. 2016; 2(1):27-46.
- 2- Tabandeh L, Dargahi A, Mohammadi M, Azizi A, Shams Khorramabadi G. Evaluation of Heavy Metals Pollution (Copper, Lead, Zinc, Cadmium, Iron and Manganese) in Drinking Water Resources of Nurabad, Lorestan in 2013. Occupational and Environmental Health. 2016; 2(1):72-81.
- 3- Guo J, Xu WS, Chen YL, Lu AC. Adsorption of NH<sub>3</sub> onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Journal of Colloid and Interface Science. 2005; 281: 285-90.
- 4- Huang L, Li L, Dong WB, Liu Y, Hou HQ. Removal of ammonia by OH Radical in aqueous Phase. Environ Sci Technol. 2008; 42 (21): 8070-5.
- 5- Tekerlekopoulou AG, Vayenas DV. Simultaneous biological removal of ammonia, iron and manganese from potable water using a trickling filter. Biochem Eng J. 2008; 39(1): 215-20.
- 6- Teresa J, Bandosz M, Petit C. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. Journal of Colloid and Interface Science. 2009; 338: 329-45.
- 7- Hema M. Kinetic, Mechanistic, Thermodynamic and Equilibrium Studies on the Adsorption of Metal ions and Dyes by Acid Activated Low Cost Carbons. P G and Research Department of Chemistry, Tranquebar Bishop Manickam Lutheran College, Porayar-609 307 Tamilnadu, India 2011.
- 8- Vassileva P, Voikova D. Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions. J Hazard Mater. 2009; 170: 948.
- 9- Mandowara A, Bhattacharya PK. Simulation studies of ammonia removal from water in a membrane contactor under liquid-liquid extraction mode. J Environ Manage. 2011; 92(1):121-30.
- 10- Huang CC, Li HS, Chen CH. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. Journal of Hazardous Materials. 2008; 159: 523-7.
- 11- Pirsahab M, Dargahi A, Hazrati S, Fazlzadehdavil M. Removal of diazinon and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solutions by granular-activated carbon. 2014; 52(22-24): 4350-4355

- 12- Seidmohammadi A, Asgari G, Leili M, Dargahi A, Mobarakian A. Effectiveness of Quercus Branti Activated Carbon in Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions. Arch Hyg Sci. 2015; 4 (4):217-225
- 13- seyed Mohammadi A, Asgari G, Dargahi A, Mobarakian S A. Equilibrium and Synthetic Equations for Index Removal of Methylene Blue Using Activated Carbon from Oak Fruit Bark. J Mazandaran Univ Med Sci. 2015; 24 (121) :172-187
- 14- Baccar M, Sarra P, Blanquez J, Bouzid M, Feki and A.Montiel. Adsorption properties of unmodified and KMNO<sub>4</sub>-modified activated carbon drived from chemical activation of Tunisian olive-waste cakes. proceedings of the 11<sup>th</sup> international conference on environment science and technology Chania, Crete, Greece, 3-5 September 2009.
- 15- Shi M, Wang Z, Zheng Z. Effect of Na<sup>+</sup> impregnated activated carbon on the adsorption of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N from aqueous solution. J Environ Sci (China). 2013; 25(8): 1501-10.
- 16- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM. Improved Synthesis of Graphene Oxide. ACS Nano. 2010; 4 (8): 4806–14.
- 17- APHA. Standard method for the examination of water and wastewater, 19th ed. American Public Health Association, Washington, D.C. 2008.
- 18- Basri Senturka H, Duygu Ozdesa, Gundogdua A, Celal Durana, Soylakb M. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption on to organo modified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. Journal of hazardous materials. 2009; 172(1): 353-62.
- 19- Patil D, Chavan S, Barkade S. Production of activated charcoal from sugar cane leaves using ZnCl<sub>2</sub> activation for the adsorption of methylene blue dye. International. Journall of engineering. 2013; 2: 45-56.
- 20- Zheng Y, Xie Y, Wang A. Rapid and wide pH-independent ammonium-nitrogen removal using a composite hydrogel with three-dimensional networks. Chemical Engineering Journal. 2012; 179: 90–8.
- 21- Kumar PS, Ramalingam S, Sathishkumar K. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent. Korean Journal of chemical Engineering. 2011; 28(1): 149-55.
- 22- Zabochnicka M, Malinska K. Removal of ammonia by clinoptilolite. Global NEST Journal. 2010; 12(3): 256-261.
- 23- Lebedynets M, Sprynskyy M, Sakhnyuk I, Zbytniewski R, Golembiewski R, Buszewski B. Adsorption of Ammonium Ions onto a Natural Zeolite: Transcarpathian Clinoptilolite. Adsorption Science and Technology. 2004; 22(9): 731-41 .
- 24- Nasuha N, Hameed B, Din ATM. Rejected tea as a low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. Journal of hazardous materials. 2010; 175(1): 126-32.
- 25- Gao J, Kong D, Wang Y, Wu J, Sun S, Xu P. Production of mesoporous activated carbon from tea fruit peel residues and its evaluation of methylene blue removal from aqueous solution. Bioresources. 2013; 8(2): 2145-60.
- 26- Hussain S, Abdul Aziz H, Isa MH, Adlan MN, Asaari FAH. Physico-chemical method for ammonia removal on synthetic wastewater using limestone and GAC in batch and column studies. Bioresource Technology. 2006; (98): 874–80.
- 27- Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. Pakistan Journal of Biological Science. 2006; 9: 1905-10.
- 28- Wu J. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by phanerochaete chrysosporium biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. Journal of hazardous materials. 2006; 137: 498-509.
- 29- Deng H, Lu J, Li G, Zhang G, Wang X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chemical Engineering Journal. 2011; 172:326-34.
- 30- Roži M, Cerjan-Stefanovi Š, Kurajica S, Van ina V, Hodži E. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. Water Research. 2000; 34 (14): 3675-81.
- 31- Gobi K, Mashitah M, Vadivelu V. Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. Chemical Engineering Journal. 2011; 171(3):1246-52.

- 32- Arslan A, Veli S. Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012; 43: 393-8.
- 33- Zhenga H, Han L, Ma H, Zheng Y, Zhang H, Liu D, et al. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 158(2-3): 577-84.