

Original article

Evaluation of the Efficiency of Ammonia Removal from Aqueous Medium Using Inexpensive Adsorbent Obtained from Walnut Shell

Mahmud Mohammadian¹

Mahdi Ghorbanian^{2,7}

Elham Rahmazadeh^{3,7}

Jamshid Yazdani Charati⁴

Esmael Babanejad⁵

Sepideh Kamali^{6*}

- 1- PhD in Professional Health, Professor, Health Sciences Research Center, Addiction Research Institute, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
- 2- PhD in Environmental Health, Assistant Professor, Department of Environmental Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran
- 3- MSc in Occupational Health, Instructor, Department of Occupational Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran
- 4- PhD in Biostatistics, Associate Professor, Department of Biostatistics and Epidemiology, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
- 5- PhD in Analytical Chemistry, Assistant Professor, Department of Environmental Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
- 6- MSc Student of Occupational Health, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
- 7- Vector-Borne Diseases Research Center, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

*Corresponding author: Sepideh Kamali, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

Email: sepide.kamali.19@gmail.com

Received: 19 June 2021

Accepted: 03 August 2021

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Ammonia is a colorless gas with a pungent and corrosive odor that can cause serious damages to human health and the environment. Ammonia is used in the industries of pharmacology, tanning, and silvering mirrors and the production of military explosives. This study aimed to investigate the efficiency of inexpensive adsorbent obtained from the walnut shell in the surface absorption of ammonia from water and the parameters affecting it. **Materials and Methods:** In this quasi-experimental interventional study, charcoal of walnut shell was used and the effects of carbonization temperature, pH, ammonia concentration, adsorbent dose, and contact time on the adsorption of ammonia from the aqueous medium were investigated. Ammonia concentration was measured by a spectrophotometer at 640 nm. More than 712 samples were analyzed for this study.

Results: In this study, the highest efficiency of ammonia removal from an aqueous medium was obtained at optimal pH 8, carbonization temperature of 850°C, and adsorbent dose of 20 g/l. According to the obtained adsorption capacity, the optimal concentration for ammonia removal was considered 60 mg/l. The results showed that the experiments followed the Freundlich isotherm ($R^2=0.9949$). Kinetic studies also indicated a higher correlation with the first-order equation.

Conclusions: Based on the results of this study, it can be stated that the adsorbent obtained from the walnut shell, as a natural adsorbent, is able to remove a relatively desirable amount of ammonia from aqueous medium and is recommended for other environmental pollutants due to its high adsorption capacity.

Keywords: Activated carbon, Adsorption, Ammonia, Aqueous medium, Walnut shell

► **Citation:** Mohammadian M, Ghorbanian M, Rahmazadeh E, Yazdani Charati J, Babanejad E, Kamali S. Evaluation of the Efficiency of Ammonia Removal from Aqueous Medium Using Inexpensive Adsorbent Obtained from Walnut Shell. Journal of Health Research in Community. Autumn 2021;7(3): 26-41.

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی توسط جاذب ارزان قیمت حاصل از پوست گردو

چکیده

مقدمه و هدف: آمونیاک گازی بی‌رنگ با بویی تند و خورنده است که باعث ایجاد آسیب‌های جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست می‌شود. آمونیاک در داروسازی، دباغی و صنایع مرتبط با نقره‌کاری آینه‌ها و همچنین تولید مواد منفجره نظامی کاربرد دارد. هدف از انجام این مطالعه، بررسی کارایی جاذب ارزان قیمت حاصل از پوست گردو در جذب سطحی آمونیاک از آب و پارامترهای مؤثر بر آن است.

روش کار: در این مطالعه که از نوع نیمه‌تجربی مداخله‌ای بود، از زغال پوست گردو استفاده شد و اثر متغیرهای دمای کربونیزاسیون، pH، غلظت آمونیاک، دُز جاذب و زمان تماس در جذب سطحی آمونیاک از محیط آبی بررسی شد. اندازه‌گیری غلظت آمونیاک با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۴۰ نانومتر انجام شد؛ به طوری که بیش از ۷۱۲ نمونه برای انجام این مطالعه تحلیل شد.

یافته‌ها: در این مطالعه بیشترین کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی در pH بهینه ۸، دمای کربونیزاسیون ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و دُز جاذب ۲۰ گرم بر لیتر حاصل شد. با توجه به ظرفیت جذب به دست آمده، غلظت بهینه برای حذف آمونیاک ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد آزمایش‌ها از ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0/9949$) پیروی می‌کند. همچنین مطالعات سینتیکی همبستگی بیشتری با معادله درجه یک داشت.

نتیجه‌گیری: بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان اظهار داشت جاذب حاصل از پوست گردو به عنوان یک جاذب طبیعی قادر به حذف نسبتاً مطلوب آمونیاک از محیط‌های آبی است و به دلیل توانایی جذب زیاد برای سایر آلاینده‌های زیست‌محیطی نیز پیشنهاد می‌شود.

کلمات کلیدی: آمونیاک، پوست گردو، جاذب سطحی، کربن فعال، محیط آبی

محمود محمدیان^۱
مهدی قربانیان^۲
الهام رحمان‌زاده^۳
جمشید یزدانی چراتی^۴
اسماعیل بابانژاد اریمی^۵
سپیده کمالی^{۶*}

۱. دکترای بهداشت حرفه‌ای، استاد، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، پژوهشکده اعتیاد، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۲. دکترای بهداشت محیط، استادیار، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران.
۳. کارشناس ارشد بهداشت حرفه‌ای، مربی، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران
۴. دکترای آمار حیاتی، دانشیار، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۵. دکترای شیمی تجزیه، استادیار، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۶. دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت حرفه‌ای، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۷. مرکز تحقیقات بیماری‌های منتقله بوسیله ناقلان

* نویسنده مسئول: سپیده کمالی، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

Email: sepide.kamali.19@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۱۲

◀ **استناد:** محمدیان، محمود؛ قربانیان، مهدی؛ رحمان‌زاده، یزدانی چراتی، الهام؛ بابانژاد اریمی، اسماعیل؛ کمالی، سپیده. بررسی کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی توسط جاذب ارزان قیمت حاصل از پوست گردو. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، پاییز ۱۴۰۰، ۷(۳): ۲۶-۴۱.

مقدمه

آمونیاک گازی بی‌رنگ با بویی تند و خورنده و یکی از فراوان‌ترین ترکیبات نیتروژن‌دار موجود در اتمسفر، پساب‌های

صنعتی و کشاورزی پس از نیتروژن (N_2) و اکسید نیتروژن (N_2O) است. آمونیاک آسیب‌های جدی برای سلامت انسان و محیط زیست ایجاد می‌کند. غلظت ۵۰ تا ۱۰۰ پی‌پی‌ام از آمونیاک در سطوح تنفسی باعث سوزش چشم، گلو و بینی می‌شود. اداره ایمنی و بهداشت حرفه‌ای ایالات متحده (Occupational Safety and Health Administration: OSHA) برای مواجهه تنفسی کارگران محدودیت کاری ۸ ساعته طی یک روز و ۴۰ ساعت کاری در طول هفته را برای غلظت‌های بیشتر از ۵۰ پی‌پی‌ام تعیین کرده است [۱۰،۲]. طبق استاندارد ۱۰۵۳ سازمان استاندارد ملی ایران که بیانگر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب آشامیدنی است، حداکثر مطلوب آمونیاک در آب آشامیدنی ۱/۵ میلی گرم بر لیتر تعیین شده است. سطح طبیعی آمونیاک در آب‌های زیرزمینی معمولاً کمتر از ۰/۲ میلی گرم بر لیتر است، به طوری که آب‌های سطحی ممکن است حداکثر ۱۲ میلی گرم بر لیتر آمونیاک داشته باشند [۳-۵]. از عوارض زیست‌محیطی آمونیاک می‌توان به اوتریفیکاسیون در آب، مرگ‌ومیر آبزیان و ... اشاره کرد، به طوری که مقدار بیش از ۰/۵ میلی گرم بر لیتر آمونیاک در آب ممکن است سبب مرگ‌ومیر و تلفات آبزیان شود [۹-۶].

آمونیاک عمدتاً در صنعت تولید کود به عنوان ماده خام برای تولید محلول آمونیوم، نترات، کلسیم، سدیم نترات، سولفات آمونیوم، سوپر فسفات آمونیوم و اوره استفاده می‌شود. همچنین این آلاینده به عنوان یک ماده خام مهم در تولید اسید نیتریک، سنتز اوره، پلاستیک، رزین‌ها، مواد جلادهنده، قارچ‌کش‌ها، میکروب‌کش‌ها و ضدعفونی‌کننده‌ها است و به عنوان یک گاز خنک‌کننده در سیستم‌های سردکننده استفاده می‌شود. آمونیاک در داروسازی، دباغی و صنایع مرتبط با نقره‌کاری آینه‌ها و همچنین تولید مواد منفجره نظامی نیز کاربرد دارد [۱۱،۱۰].

برج‌های اسپری موجود در صنایع که برای کاهش انتشار گاز آمونیاک از پالایش شیمیایی پتروشیمی به کار می‌روند، فاضلابی حاوی آمونیاک تولید می‌کنند که حذف آن هزینه عملیاتی زیاد، راندمان کم و تولید زائدات سمی دارد که اغلب به دفن ایمن یا

پاک‌سازی بیشتری نیاز دارند. در سال‌های اخیر استفاده از انواع جاذب‌های مصنوعی و تجاری برای حذف آمونیاک از فاضلاب و محیط‌های مایع به‌طور گسترده بررسی شده، اما در زمینه جذب آمونیاک با استفاده از جاذب‌های طبیعی مطالعات اندکی انجام شده است. با توجه به مطالعات محدود در زمینه کنترل آمونیاک در پساب‌های صنعتی و کشاورزی و همچنین کاربرد وسیع آن در صنعت و عوارضی که بر سلامت شاغلان دارد، بررسی جاذب‌های طبیعی و ارزان‌قیمت اهمیت زیادی دارد [۱۳،۱۲].

روش‌های مختلفی برای حذف آمونیاک از پساب صنایع وجود دارد. این روش‌ها شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است. اگرچه روش بیولوژیکی در حذف آلاینده‌های صنعتی به‌عنوان روشی سازگار با محیط‌زیست، انعطاف‌پذیر و اقتصادی محبوبیت زیادی دارد، با توجه به معایبی مانند نیاز به زمان ماند زیاد، راهبری دشوار و حساسیت نسبت به تغییرات دمایی، ممکن است در کارایی فرایند حذف آمونیاک اختلال ایجاد کند [۱۸-۱۴]. روش‌های شیمیایی مختلفی از جمله اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به‌منظور حذف آمونیاک به کار رفته‌اند. با وجود اینکه سرعت واکنش‌های شیمیایی نسبت به فرایندهای بیولوژیکی بیشتر است و در شرایط محیطی کنترل‌شده کارایی حذف قابل قبولی دارند، ولی با توجه به مصرف زیاد مواد شیمیایی، تولید محصولات واسطه‌سازگار با محیط‌زیست، هزینه زیاد مدیریت لجن شیمیایی و هزینه زیاد انرژی در روش‌های الکتروشیمیایی، این روش‌ها اولویت کمتری دارند [۱۹].

روش فیزیکی که نتیجه نیروی جاذبه بین مولکول‌های جامد و ماده جذب‌شده است، نیروی بین مولکولی بسیار ضعیفی تحت عنوان نیروی واندروالس است. این نیرو که می‌تواند دو مولکول را به همدیگر جذب کند، تبادل الکترون و تشکیل پیوند شیمیایی را شامل نمی‌شود، به طوری که ماده جذب‌شده در شبکه کریستالی جامد نفوذ نمی‌کند و در آن حل نمی‌شود، بلکه در سطح باقی می‌ماند. روش فیزیکی به علت هزینه سرمایه‌گذاری به نسبت کم، سادگی

که از این میان می‌توان به ضایعات کشاورزی مانند سیوس برنج، کاه حاصل از جو، پوست نارگیل، پوست بادام، پوست فندق، هسته زیتون، تفاله قهوه، چوب انار، هسته خرما، پوست گردو، ضایعات حاصل از چوب درختان و ضایعات حاصل از الیاف پنبه اشاره کرد [۳۵-۴۶]. با توجه به کشت وسیع گردو در ایران و به‌ویژه خراسان شمالی، یکی از ارزان‌ترین ضایعات کشاورزی در دسترس پوست سخت گردو است که سالانه چندین هزار تن تولید می‌شود؛ بنابراین، پوست گردو با توجه به ساختمان کربنی آن ماده مناسبی برای ساخت کربن فعال با ظرفیت جذب زیاد است. لذا این مطالعه با هدف تعیین کارایی جذب آمونیاک از محیط آبی با استفاده از جاذب ارزان‌قیمت حاصل از پوست گردو انجام شد.

روش کار

این مطالعه که از نوع نیمه‌تجربی مداخله‌ای بود، در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی انجام شد.

آماده‌سازی جاذب

نمونه پوسته گردوی استفاده‌شده در این کار از روستای پیش‌قلعه واقع در استان خراسان شمالی تهیه شد. پوسته‌های سخت و چوبی گردو ابتدا با آب معمولی و سپس با آب مقطر شسته و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشک شدند. سپس به‌منظور حذف مواد آلی، مواد خشک‌شده در دمای ۴۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت در کوره قرار گرفتند. درنهایت در یک آسیاب خرد و زغال خردشده با الک‌های استاندارد بین مش ۱۰ و ۲۰ دانه‌بندی شدند. زغال حاصل در آب مقطر شسته شد و در آن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشک و سپس در دسیکاتور تا زمان استفاده نگهداری شدند [۴۷،۴۸].

طراحی، عدم حساسیت به مواد سمی گوناگون و قدرت جذب زیاد، گزینه خوبی برای حذف آلاینده آمونیاک است [۲۰]. فرایند جذب سطحی به‌عنوان یک روش فیزیکی‌وشیمیایی ساده‌ترین، سریع‌ترین و یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین گزینه‌ها برای حذف ترکیبات آلی سمی غیرقابل تجزیه یا سخت تجزیه‌پذیر تعیین شده است [۲۱،۲۲].

امروزه به دلیل رشد فزاینده مصرف انرژی در جهان و منابع محدود آن و نیز ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از این استفاده وسیع، صنایع به روش‌های دارای بازده بیشتر و مصرف انرژی کمتر روی آورده‌اند. به دلیل اینکه استفاده از فرایند جذب سطحی امکان‌پذیر است، رویکرد محققان بیشتر به سمت فرایندهای جذب سطحی است. در این راستا یکی از جاذب‌های سطحی که در صنایع به‌خوبی شناخته شده، کربن فعال است. کربن فعال ماده متخلخلی است که از تجزیه گرمایی مواد کربن‌دار تولید می‌شود. این ماده سطح ویژه زیادی دارد که دلیل آن وجود کانال‌ها و حفره‌های بسیار در داخل ساختار آن است. این ویژگی، کربن فعال را به جاذب سطحی مؤثری تبدیل کرده است که قدرت جذب آلاینده‌های گازی، جداسازی یک گاز از مخلوط گازها، جداسازی و تصفیه مایعات و جذب جامدات از جریان‌های گازی و مایع و جذب کلوئیدها از محلول را دارد [۲۳-۲۸]. این ماده در صنایع متفاوت کاربرد دارد و هر روزه کاربردهای جدیدی برای آن در دنیای امروزی شناخته می‌شود. از این‌رو کربن فعال را سیاه سفیدکننده نامیده‌اند؛ زیرا با جذب ناخالصی‌ها و مواد نامطلوب از محیط‌های گاز و مایع، آن‌ها را تصفیه می‌کند [۲۹،۳۰].

سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا جذب با کربن فعال را یکی از بهترین فناوری‌های در دسترس برای حذف ترکیبات آلی توصیه کرده است. امروزه بسیاری از پژوهشگران به دنبال جاذب‌های ارزان‌قیمت و در دسترس محلی به‌عنوان جایگزین کربن فعال برای حذف ترکیبات مختلف از قبیل آمونیاک هستند [۳۱-۳۳]. با وجود تنوع در جاذب‌های موجود، یکی از متداول‌ترین روش‌های حذف آلاینده‌ها استفاده از جاذب‌های طبیعی و ارزان‌قیمت است [۳۴].

تعیین خصوصیات جاذب

اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانولوله‌ها دارد. از آنجاکه در این مطالعه، پوسته چوبی و سخت گردو به‌عنوان جاذب استفاده شده است، در ساختار آن حفراتی می‌وجود دارد که برای اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل آن بررسی شده است. در ادامه به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب در این مطالعه اشاره می‌شود.

برای تعیین ساختار و مرفولوژی سطح جاذب از آزمایش تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope: SEM) با میکروسکوپ FEI ESEM QUANTA 200 ساخت کشور آمریکا استفاده شد. همچنین برای تعیین سطح ویژه جاذب از آزمایش (Brunauer-Emmett-Teller: BET) با دستگاه High Precision Surface Area and Pore Size Analyzer مدل BELSORP-mini II ساخت ژاپن و برای تعیین گروه‌های فعال سطحی از آزمایش (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR) با دستگاه Thermo Nico-let مدل AVATAR 370 FT-IR ساخت آمریکا استفاده شد [۱۹]. از دیگر مشخصات جاذب می‌توان به pHzpc (Point of Zero Charge) اشاره کرد. منظور از pHzpc، نقطه‌ای از pH است که بار سطحی جاذب صفر باشد. برای تعیین pHzpc، ۳۰ میلی‌لیتر از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار در ۶ ارلن ۵۰ میلی‌لیتر ریخته و pH محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم شد. سپس ۰/۵ گرم از نمونه پوست گردو به هر کدام از ارلن‌ها اضافه شد. ارلن‌ها به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر با سرعت ۱۲۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند و برای تعیین pHzpc پوست گردو، مقادیر اولیه pH در مقابل مقادیر نهایی pH محلول رسم شدند. محل برخورد نیم‌ساز ربع اول و دوم با منحنی رسم شده به‌عنوان pHzpc جاذب پوست گردو تعیین شد. آزمایش‌های pHzpc به دلیل حساس بودن با سه بار تکرار انجام شدند [۴۹].

آزمایش‌های جذب سطحی

در این مطالعه جاذب کربن فعال سنتز شده از پوسته سخت و چوبی گردو برای بررسی کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی سنتتیک بررسی شد. ابتدا پوسته گردو درون کوره در دمای ۴۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد کربونیزه شد. سپس به‌منظور بررسی تأثیر pH، جاذب آماده‌شده در دمای بهینه ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد در pHهای ۳ تا ۱۱ و غلظت‌های آمونیاک ۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از جاذب با دُزهای ۱۰ تا ۳۰ گرم بر لیتر در زمان تماس ۶۰ تا ۲۴۰ دقیقه آزمایش شد، به‌طوری‌که بر اساس روش یک متغیر در زمان تأثیر تک‌تک متغیرها بر فرایند جذب در حالی بررسی شد که مقادیر سایر متغیرها ثابت نگه داشته شده بودند.

برای هر آزمایش محلول استوک آمونیاک با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ساخته شد، به‌طوری‌که از محلول استوک ساخته شده، محلولی با غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر آماده شد. سپس به مقدار ۱۵۰ میلی‌لیتر از محلول آمونیوم کلرید آماده‌شده به بشرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد. pH محلول‌ها با دستگاه pH متر (مدل ۳۵۱۰ شرکت Jen-way) تنظیم شد. در انتها دُز مشخصی از جاذب‌ها با ترازوی AND مدل EK6101 وزن و به داخل بشرها انتقال داده شد. در نهایت، در زیر دستگاه جارتست مدل AQUALYTIC با سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه طی مدت ۲ ساعت قرار داده و نمونه‌های فیلتر شده برای تحلیل آماده شدند، به‌طوری‌که بیش از ۷۱۲ نمونه بررسی و آزمایش شد [۵۰-۵۲].

تحلیل

برای اندازه‌گیری غلظت آمونیاک، مطابق روش 4500-NH₃ F. Phenate Method از کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب، ۲۵ میلی‌لیتر آمونیاک باقی مانده از نمونه فیلتر شده بعد از رقیق‌سازی، به داخل ارلن‌های ۵۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد. سپس ۱ میلی‌لیتر محلول فنل (با درجه خلوص ۸۹ درصد)، ۱ میلی‌لیتر محلول سدیم نیتروپروساید (با درصد وزنی ۰/۵) و ۲/۵ میلی‌لیتر محلول اکسیدکننده (حاوی سدیم هیپوکلریت ۵ درصد) افزوده و

مخلوط شد. درب نمونه‌ها با درپوش پلاستیکی در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) و در روشی ملایم به مدت ۱ ساعت برای تشکیل رنگ قرار داده شد. پس از تشکیل کمپلکس رنگی، با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR 5000 UV-Vis از کمپانی حک (Hach) آمریکا در طول موج ۶۴۰ نانومتر، مطابق مطابق روش 4500-NH3 F. Phenate Method از کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب، قرائت شد. تمام آزمایش‌ها با سه بار تکرار انجام شد. در کل بیش از ۷۱۲ نمونه برای انجام این مطالعه تحلیل شد. راندمان جذب و ظرفیت جذب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ تعیین شد [۴۹،۵۳،۵۴].

معادله ۱:

$$R = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad \text{معادله ۲}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad \text{R: راندمان (درصد)}$$

q_e : ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)

C_0 : غلظت اولیه آمونیاک (میلی‌گرم بر لیتر)

C_e : غلظت تعادلی آمونیاک در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)

M : جرم جاذب (گرم)

V : حجم محلول (لیتر)

بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

در پایان به منظور تعیین درجه واکنش و سرعت حذف آمونیاک، آزمایش‌های حذف آمونیاک در شرایط بهینه و در زمان‌های مختلف انجام و در معادلات سینتیکی درجه صفر، درجه یک و درجه دو محاسبه شد، به طوری که نتایج حاصل با معادله سینتیکی درجه یک تطبیق داده شد که روابط آن‌ها به ترتیب ذکر شده به شرح زیر است [۵۵]:

معادله ۳:

$$[A] = -kt + [A]_0$$

$[A]$: غلظت ثانویه (میلی‌گرم بر لیتر)

k : ثابت تعادل

t : زمان (دقیقه)

$[A]_0$: غلظت اولیه (میلی‌گرم بر لیتر)

معادله ۴:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t$$

C_t : غلظت کل (میلی‌گرم بر لیتر)

C_0 : غلظت اولیه آمونیاک (میلی‌گرم بر لیتر)

k_1 : ثابت تعادل

t : زمان (دقیقه)

معادله ۵:

$$1/C_t = k_2 t + 1/C_0$$

C_t : غلظت کل (میلی‌گرم بر لیتر)

k_2 : ثابت تعادل

t : زمان (دقیقه)

C_0 : غلظت اولیه آمونیاک (میلی‌گرم بر لیتر)

مطالعه ایزوترم‌های جذب توصیف‌کننده چگونگی وقوع واکنش بین ماده جذب‌شونده با ماده جاذب است. در واقع معادله ایزوترم فراهم‌کننده ارتباط بین غلظت آلاینده (آمونیاک) در محلول و مقدار آمونیاک جذب‌شده بر سطح فاز جامد است، در شرایطی که هر دو فاز در حال تعادل با یکدیگر هستند [۵۶]. ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ رایج‌ترین ایزوترم‌هایی هستند که در مطالعات مختلف از آن‌ها استفاده شده است. معادله‌ای که در محاسبات ایزوترم برای به دست آوردن معادله لانگمویر مدنظر قرار می‌گیرد، به صورت زیر است:

معادله ۶:

$$q_e = \frac{q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e}$$

q_e : مقدار گونه جذب‌شده به مقدار جاذب (میلی‌گرم بر گرم)

C_e : غلظت گونه در حالت رسیدن به تعادل جذب (میلی‌گرم بر لیتر)

q_m : ماکزیمم مقدار گونه جذب‌شونده مورد نیاز برای تشکیل

تک‌لایه جذبی روی جاذب (میلی‌گرم بر گرم)

k_L : ثابت لانگمویر

برای به دست آوردن مقادیر q_m و k_L ، معادله فوق را به صورت خطی تبدیل می کنند که فرم خطی آن به شکل زیر است:

معادله ۷:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_m k_L)} + \frac{1}{q_m} C_e$$

در صورتی که مقادیر C_e/q_e (y) بر حسب C_e رسم شود، معادله خطی به معادله $y=ax+b$ به دست می آید که در آن مقدار شیب و مقدار عرض از مبدأ خط به صورت زیر تعریف می شود:

معادله ۸:

$$a = \frac{1}{q_m}$$

معادله ۹:

$$b = \frac{1}{q_m \cdot k_L}$$

در این مطالعه بدلیل سازگاری داده های جذب با ایزوترم فروندلیچ، این مدل ایزوترم بررسی شد. ایزوترم فروندلیچ یک معادله تجربی است و برای تفسیر داده های آزمایشگاهی کاربرد دارد. معادله آن به شکل زیر بیان می شود:

معادله ۱۰:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

K_F : ضریب مدل فروندلیچ در شاخص ظرفیت جذب عناصر
 n : قدرت و درجه جذب ماده جذب شونده (مدل فروندلیچ)
 برای به دست آوردن این ثوابت باید معادله را به فرم خطی در آورد. با لگاریتم گرفتن از طرفین می توان معادله ی فوق را خطی کرد:

معادله ۱۱:

$$\log q_e = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

از رسم مقادیر $\log q_e$ به عنوان y بر حسب $\log C_e$ به عنوان x می توان معادله خطی را به شکل $y=ax+b$ به دست آورد که در آن مقدار شیب و عرض از مبدأ به صورت زیر تعریف می شوند:

معادله ۱۲:

$$a = \frac{1}{n}$$

معادله ۱۳:

$$b = \log K_F$$

با داشتن شیب و عرض از مبدأ می توان K_F و n را به دست آورد. $n > 1$ حاکی از انطباق بیشتر جذب گونه با مدل فروندلیچ، $n < 1$ جذب ضعیف، $1 < n < 2$ جذب متوسط و $n > 2$ جذب مطلوب است. در این مطالعه اثرات متغیرهای مختلف چون pH، دمای کربونیزاسیون، دُز جاذب، زمان تماس و غلظت آمونیاک در میزان جذب بررسی و همچنین ایزوترم و سینتیک جذب تعیین شد.

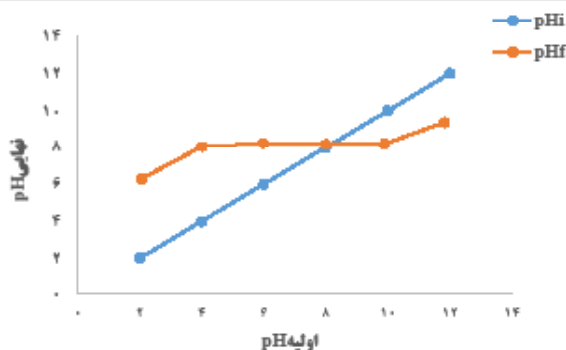
یافته ها

تأثیر دمای کربونیزاسیون

دمای کربونیزاسیون یکی از متغیرهای مهم در فرایند جذب سطحی به حساب می آید. برای این منظور پوسته سخت و چوبی گردو در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی گراد درون کوره کربونیزه شد. جاذب ها در محلول آمونیاک با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به میزان دُز جاذب ۲۰ گرم بر لیتر در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و pH ۸ بررسی شدند (نمودار ۱). با توجه به نمودار ۱ وقتی دمای کربونیزاسیون از ۴۰۰ به ۸۵۰ درجه سانتی گراد افزایش یابد، ظرفیت جذب و راندمان حذف افزایش می یابد. در نتیجه دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای بهینه با راندمان حذف ۶۳/۰۱ درصد در نظر گرفته شد.

pH_{zpc}

یکی دیگر از عوامل مؤثر در تعیین ساختار جاذب، تعیین نقطه بار صفر (pH_{zpc}) جاذب است. نتایج حاصل از آزمایش تعیین نقطه بار صفر جاذب در نمودار ۲ آورده شده است. همان طور که مشاهده

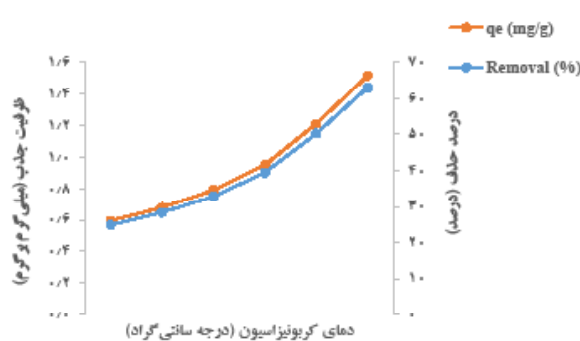


نمودار ۲: تعیین pH_{Zpc}

آورده شده است. در این مطالعه، غلظت‌های ۲۵، ۳۰، ۵۰، ۶۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از آمونیاک در pH=۸ بررسی شد و مقدار ۲۰ گرم بر لیتر از کربن فعال سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شد. در نهایت در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه آزمایش شد. با توجه به نمودار ترسیم شده، با افزایش غلظت آلاینده، کارایی حذف کاهش می‌یابد. به طوری که بیشترین راندمان حذف جاذب مدنظر در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد، اما با توجه به ظرفیت جذب به دست آمده، بهترین غلظتی که با بیشترین راندمان برای حذف آمونیاک می‌توان در نظر گرفت، غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر با راندمان حذف ۵۴/۳۶ درصد است.

تأثیر دُز جاذب

به منظور بررسی تأثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب آمونیاک روی کربن فعال سنتز شده از پوسته سخت گردو در دمای کربونیزاسیون ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، محلول ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر آمونیاک حاوی مقادیر ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ گرم بر لیتر از جاذب در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH بهینه ۸ مطالعه شد. نمودار ۵ تأثیر این عامل را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش دُز جاذب از ۱۰ تا ۳۰ گرم بر لیتر، درصد حذف افزایش یافته است؛ بنابراین، مقدار



نمودار ۱: تأثیر دمای کربونیزاسیون در حذف آمونیاک و ظرفیت جذب (pH بهینه ۸، غلظت آمونیاک ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دُز جاذب ۲۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

می‌شود، pH_{Zpc} معادل ۸/۱۷ است.

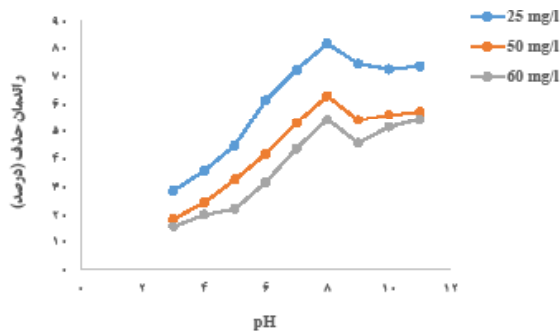
تأثیر pH

به منظور مطالعه تأثیر این متغیر بر فرایند حذف آمونیاک از محیط آبی با استفاده از کربن فعال سنتز شده از پوسته سخت گردو (تهیه شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده شد. ابتدا غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول آمونیاک ساخته شد و در pH های ۳ تا ۱۱ تنظیم و سپس ۲۰ گرم بر لیتر جاذب اضافه و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه بررسی شد. نمودار ۳ تأثیر pH را بر کارایی حذف در سه غلظت ۲۵، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر نشان می‌دهد.

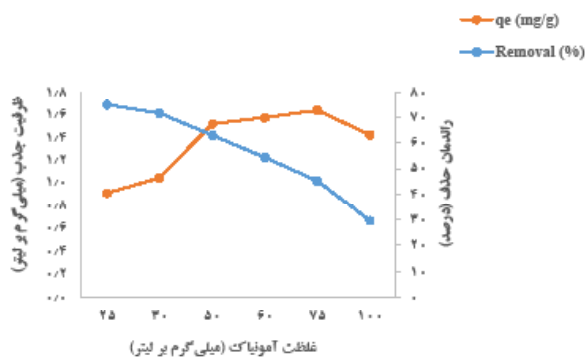
در این نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش pH از ۳ تا ۸، منحنی روند صعودی دارد و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در ادامه با افزایش pH، منحنی نمودار به تدریج کند و در نهایت به طور تقریبی ثابت می‌شود. بدین صورت که درصد حذف ۸pH بیشترین کارایی و معادل ۶۳/۰۱ درصد شده است و راندمان حذف از pH ۸ تا ۱۱ نزدیک به هم هستند؛ بنابراین، pH=۸ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

تأثیر غلظت آمونیاک

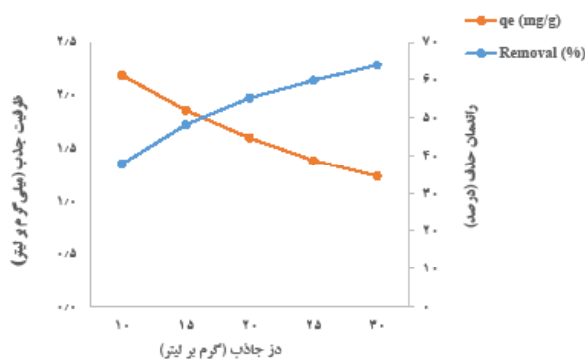
تأثیر غلظت‌های اولیه آمونیاک بر جذب آن در نمودار ۴



نمودار ۳: مقایسه تأثیر pH در حذف آمونیاک (غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای کربونیزاسیون ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و دَر جاذب ۲۰ گرم بر لیتر)



نمودار ۴: تأثیر غلظت در حذف آمونیاک از محیط آبی (pH بهینه ۸، دمای کربونیزاسیون ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، دَر جاذب ۲۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)



نمودار ۵: تأثیر مقدار جاذب در حذف آمونیاک از محیط آبی (pH بهینه ۸، دمای کربونیزاسیون ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت آمونیاک ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

بهینه جاذب با توجه به ظرفیت جذب به دست آمده ۲۰ گرم بر لیتر با راندمان حذف ۵۵/۱۹ درصد در نظر گرفته شد.

مطالعه سینتیک جذب

نمودارهای ۶، ۷ و ۸ سینتیک جذب مربوط به حذف آمونیاک از محیط آبی را با استفاده از کربن فعال سنتز شده از پوسته سخت گردو نشان می‌دهند. به منظور تعیین اثر سینتیک برای جذب آمونیاک، از معادلات سینتیک درجه صفر، یک و دو استفاده شد که متغیرهای مؤثر بر سینتیک‌های جذب در جدول ۱ ذکر شده است. مطابق با جدول ۱، جذب آمونیاک بر جاذب از سینتیک درجه ۱ تبعیت می‌کند.

تأثیر زمان تماس

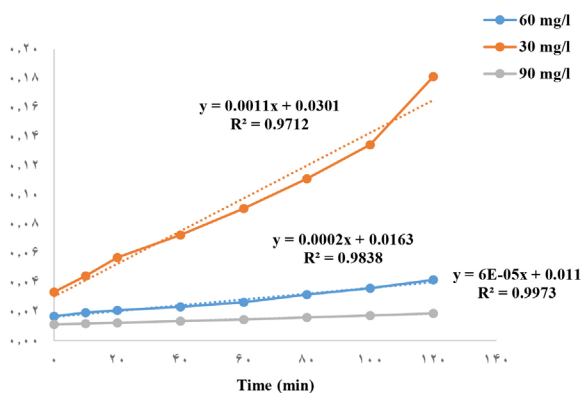
تأثیر متغیر زمان تماس در حذف آمونیاک از محیط آبی در نمودار ۹ آورده شده است. در نمودار ۹ مشاهده می‌شود که در زمان ۱۵ دقیقه ابتدایی، منحنی به صورت صعودی بوده و ظرفیت جذب کاهش یافته است. در ادامه با افزایش زمان، روند منحنی و در نهایت مقدار جذب بعد از زمان ۱۲۰ دقیقه، به طور تقریبی ثابت شده و به تعادل رسیده است.

مطالعه ایزوترم‌های تعادلی

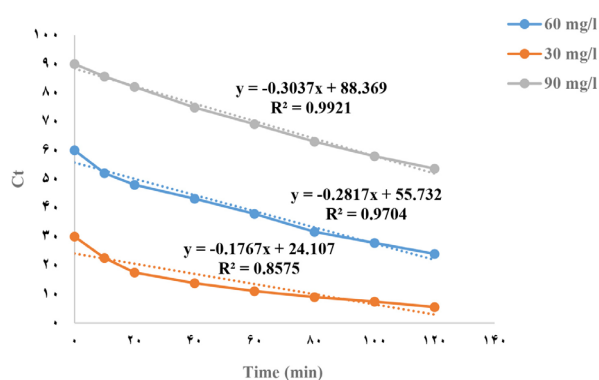
به منظور تعیین کمی سیستم‌های جذب سطح تعادلی و ناهمگن از دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. نمودار ۱۰ ایزوترم جذب مربوط به حذف آمونیاک از محیط آبی را با استفاده از کربن فعال سنتز شده از پوسته سخت و چوبی گردو نشان می‌دهد. متغیرهای تئوری مدل‌ها در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد ایزوترم فروندلیچ $(R^2=0.9949)$ به عنوان بهترین ایزوترم، تشریح‌کننده فرایند جذب آمونیاک توسط کربن فعال سنتز شده از پوسته سخت گردو است.

جدول ۱: ضرایب سینتیک جذب برای حذف آمونیاک از محیط آبی

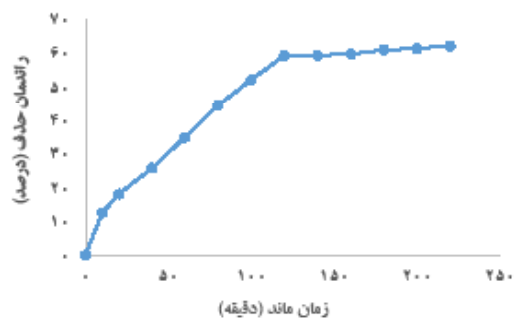
| سینتیک درجه دو | | | سینتیک درجه یک | | | سینتیک درجه صفر | | | غلظت آمونیاک (میلی گرم بر لیتر) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|------------------------------------|
| R ² | r ₂ | K ₂ | R ² | r ₁ | K ₁ | R ² | r ₀ | K ₀ | |
| ۰/۹۷۱۲ | ۰/۹۹ | ۰/۰۰۱۱ | ۰/۹۷۵ | ۰/۳۸۷ | ۰/۰۱۲۹ | ۰/۸۵۷۵ | ۰/۱۷۶۷ | ۰/۱۷۶۷ | ۳۰ |
| ۰/۹۸۳۸ | ۰/۷۲ | ۰/۰۰۰۲ | ۰/۹۹۳۹ | ۰/۴۳۸ | ۰/۰۰۷۳ | ۰/۹۷۰۴ | ۰/۲۸۱۷ | ۰/۲۸۱۷ | ۶۰ |
| ۰/۹۹۷۳ | ۰/۴۸۶ | ۰/۰۰۰۰۰۶ | ۰/۹۹۹۴ | ۰/۳۸۷ | ۰/۰۰۴۳ | ۰/۹۹۲۱ | ۰/۳۰۳۷ | ۰/۳۰۳۷ | ۹۰ |



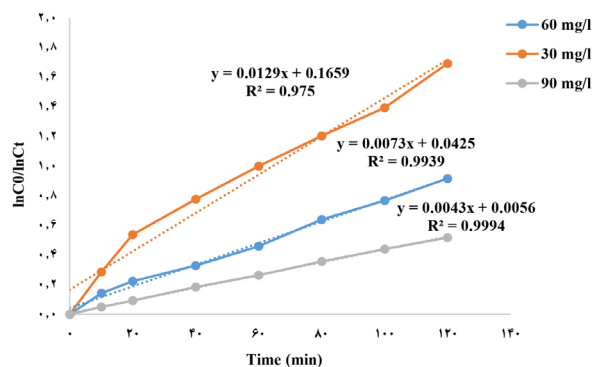
نمودار ۸: سینتیک درجه دو برای حذف آمونیاک



نمودار ۶: سینتیک درجه صفر برای حذف آمونیاک



نمودار ۹: تأثیر زمان تماس در حذف آمونیاک (در pH بهینه ۸، دمای کربونیزاسیون ۸۵۰ درجه سانتی گراد، غلظت آمونیاک ۶۰ میلی گرم بر لیتر و دُر جاذب ۲۰ گرم بر لیتر)



نمودار ۷: سینتیک درجه یک برای حذف آمونیاک

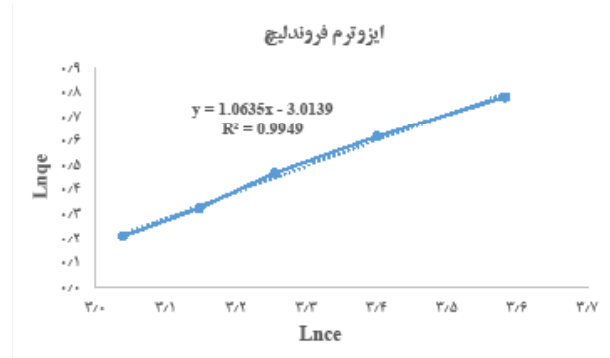
جدول ۲: ضرایب ثابت و همبستگی ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ

| ایزوترم لانگمویر | | | | ایزوترم فروندلیچ | | | |
|------------------|----------------|----------------|----------|------------------|-------|---------|----------|
| R ² | q _m | K _L | RMSE | R ² | k | n | RMSE |
| ۰/۴۱۴ | -۱/۶۸۴۸ | -۰/۰۳۳۸۹ | ۰/۲۳۹۸۶۲ | ۰/۹۹۴۹ | ۰/۰۴۹ | ۰/۹۴۰۲۹ | ۰/۰۱۴۵۱۷ |

یکی از عوامل مهم و مؤثر بر ظرفیت جذب، pH است، به طوری که گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود در سطح جاذب، درجه یونیزاسیون و راندمان حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. نتایج حاصل از آزمایش نشان داد با تغییر pH از ۳ به ۱۱، کارایی فرایند جذب افزایش می‌یابد، به طوری که در pH ۸ بیشترین راندمان حذف (۶۳/۰۱) حاصل شد. در این مطالعه کاهش مقدار pH موجب کاهش راندمان حذف و ظرفیت جذب شد. در توصیف این واقعیت می‌توان چنین اظهار داشت که برهم کنش الکترواستاتیک بین جاذب مطالعه‌شده و طبیعت کاتیونی ماده جذب‌شونده (آمونیاک) از طریق برهم کنش کوالانسی یا تشکیل پیوند هیدروژنی می‌تواند به‌عنوان یک سازوکار پیشنهادی برای جذب ماده جذب‌شونده توسط جاذب مدنظر قرار گیرد [۵۲، ۵۷، ۵۸].

در مطالعه‌ای که Yin و همکاران در سال ۲۰۱۹ روی پوست گردو برای حذف آمونیوم از آب انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که در pH های بین ۲ تا ۷ به دلیل پروتونه شدن سطح جاذب، نیروی دافعه الکترواستاتیک بین قطب مثبت سطح جاذب و یون آمونیوم ایجاد شده است [۵۰]. با افزایش pH، نیروی دافعه الکترواستاتیک بین یون آمونیوم و جاذب ضعیف‌تر شده و در نهایت به افزایش ظرفیت جذب یون آمونیوم منجر شده است. به طوری که pH بهینه حذف ۸ در نظر گرفته شد که با نتایج مطالعه مطابقت دارد [۵۹].

در مطالعه‌ای که Xue و همکاران در سال ۲۰۱۹ که روی حذف آمونیاک-نیترژن از محیط آبی با استفاده از مواد غذایی اتلافی (پوست میوه، تفاله چای، هسته، دانه و ...) انجام دادند، مشخص شد در pH های کمتر از ۴، میزان جذب کاهش و در pH های بین ۴ تا ۷ ظرفیت جذب افزایش یافته است. در pH های کم به دلیل توزیع



نمودار ۱۰: نمودار ایزوترم جذب فروندلیچ

بحث و نتیجه گیری

عوامل مختلفی مانند pH، دُز جاذب، غلظت آلاینده و زمان تماس بر فرایند جذب تأثیر می‌گذارند که در این مطالعه بیشترین راندمان حذف و بیشترین ظرفیت جذب در pH ۸ با دُز جاذب ۲۰ گرم بر لیتر و با غلظت ۶۰ میلی گرم بر لیتر آمونیاک در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه گزارش شد. یکی از ویژگی‌های مهم جاذب، pH_{zpc} است که نشان‌دهنده وضعیت پراکندگی بارالکتریکی در سطح جاذب است. در pH بیشتر از pH_{zpc}، بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب منفی است و در pH کمتر از pH_{zpc} بار سطحی غالب در سطح آن مثبت است. نتایج حاصل از آزمایش نشان داد pH_{zpc} جاذب حاصل از پوست گردو ۸/۱۷ است، به طوری که به pH بهینه این مطالعه بسیار نزدیک است. این نتیجه با مطالعه Zhi-jun Ren و همکاران در سال ۲۰۲۱ مطابقت دارد. آنان به حذف آمونیاک از فاضلاب به کمک کربن فعال اصلاح‌شده با آهن پرداختند [۵۲].

۰/۲ تا ۱/۸ گرم، به دلیل افزوده شدن جایگاه‌های جذبی موجود در سطح جاذب، راندمان حذف آمونیاک افزایش می‌یابد [۵۲]. Xue و همکاران در سال ۲۰۱۹ که به بررسی حذف آمونیاک-نیتروژن از محیط آبی با استفاده از مواد غذایی اتلافی (پوست میوه، تفاله چای، هسته، دانه و...) پرداختند، به این نتیجه رسیدند که در مقدار جاذب کمتر از ۳ گرم، به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های فعال سطح جاذب، درصد حذف افزایش یافته است، اما در مقدار جاذب بیشتر از ۳ گرم، با افزایش مقدار جاذب در محلول، به دلیل هم‌پوشانی لایه‌های جذب به جایگاه‌های فعال سطح جاذب، درصد حذف ثابت شده است [۵۱]. نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد با افزایش دُز جاذب از ۲۰ به ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف افزایش یافته، اما ظرفیت جذب کاهش یافته است.

از طرف دیگر، غلظت آلاینده از مهم‌ترین متغیرهای فرایند جذب است. نتایج این پژوهش نشان داد حذف آمونیاک به دلیل محدود بودن جایگاه‌های جذب سطح جاذب و اشباع شدن آن‌ها در غلظت‌های زیاد آمونیاک موجود در محیط، با افزایش غلظت آن رابطه عکس داشته است. این موضوع با نتایج پژوهش Kizito و همکاران در سال ۲۰۱۵ مطابقت دارد. در این مطالعه جذب آمونیم-نیتروژن با جاذب حاصل از پوسته برنج و خاک اره بررسی شد و پژوهشگران دریافتند با افزایش غلظت از ۷۵۰ تا ۱۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف کاهش می‌یابد [۵۹] که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد. همچنین در مطالعه شیرزادی و همکاران در سال ۱۳۹۲ که به حذف آمونیاک از محیط آبی با استفاده از جاذب نانو لوله کربنی چنددیواره اصلاح شده پرداختند، به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف آمونیاک با غلظت آلاینده رابطه عکس دارد که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد؛ زیرا با افزایش غلظت آمونیاک، جایگاه‌های فعال جذب از آلاینده اشباع و باعث افزایش رسوبات سطحی آلاینده شده است [۶۰].

تحلیل اطلاعات حاصل از ایزوترم به منظور توسعه معادله‌ای که با آن بتوان طراحی لازم را انجام داد، اهمیت فراوانی دارد.

گروه‌های عاملی بر سطح جاذب بارهای مثبت و دفع یون‌های آمونیم تشکیل شده است [۵۱]؛ اما در pHهای بیشتر از ۸ به دلیل تبدیل یون آمونیم تشکیل شده به آمونیاک، میزان جذب کاهش یافته است که با نتایج مطالعه مطابقت دارد [۳۳]. نتایج مطالعه شیرزادی و همکاران در سال ۱۳۹۲ که به حذف آمونیاک از محیط آبی با استفاده از جاذب نانو لوله کربنی چنددیواره اصلاح شده پرداختند، مشاهده شد pH بهینه ۶ در نظر گرفته شده است که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت ندارد [۶۰]. در توضیح این موضوع باید اشاره کرد که با توجه به محدودیت غلظت استفاده شده در آن مطالعه که تا غلظت ۵/۷ میلی‌گرم بر لیتر آمونیاک استفاده شد، این نتایج حاصل شده است، در صورتی که در مطالعه حاضر تا غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی شد. به‌طور کلی بر اساس یافته‌های این مطالعه و دیگر مطالعات می‌توان گفت که pH بر حذف آلاینده‌ها با استفاده از فرایند جذب سطحی اثر قابل ملاحظه و متفاوتی دارد؛ لذا اثر pH بسته به نوع آلاینده و جاذب ممکن است اختصاصی باشد. یکی دیگر از مهم‌ترین متغیرهای تأثیرگذار بر فرایند جذب، مقدار ماده جاذب است. مطابق نتایج حاصل، با افزایش مقدار جاذب تا ۲۰ گرم بر لیتر و تحت شرایط بهینه pH، کارایی جذب آمونیاک به دلیل افزوده شدن جایگاه‌های جذبی موجود در سطح جاذب در مقابل مقادیر ثابت مولکول‌های آمونیاک تا ۵۵/۱۹ درصد افزایش یافته است که این موضوع با دستاورد پژوهش Shaban و همکاران در سال ۲۰۱۷ با عنوان «حذف آمونیاک از محلول‌های آبی، آب زیرزمینی و فاضلاب با استفاده از زئولیت سنتز شده» مطابقت دارد. در این مطالعه پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار جاذب، کارایی جذب آمونیاک افزایش می‌یابد، به طوری که درصد حذف آمونیاک از ۷۵ به ۹۹ درصد افزایش یافته است [۶۱].

همچنین در مطالعه Zhijun Ren و همکاران در سال ۲۰۲۱ که به حذف آمونیاک از فاضلاب به کمک کربن فعال اصلاح شده با آهن پرداختند، مشاهده شد که با افزایش مقدار جاذب از

علاوه بر این، از ایزوترم جذب می‌توان برای توصیف چگونگی واکنش ماده جذب‌شونده و جاذب و همچنین بهینه‌سازی مقدار کاربرد جاذب استفاده کرد [۶۲]. در مطالعه حاضر ضریب همبستگی بین ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد که نتایج حاکی از آن بود که الگوی فروندلیچ برای جذب تعادلی آمونیاک بر سطح پوست گردو فرایند صعودی دارد و روند جذب آمونیاک توسط جاذب با ضریب همبستگی $R^2=0/9949$ به صورت چندلایه‌ای اتفاق افتاده است. در نتیجه مناطق موجود روی سطح جسم جاذب، یکنواخت نیست و قدرت جذب متفاوتی دارد [۶۳]. این نتایج با مطالعه Boopathy و همکاران در سال ۲۰۱۳ مطابقت دارد. آنان حذف آمونیاک را از محیط آبی به کمک کربن فعال حاصل از پوست نارگیل بررسی کردند، به طوری که ضریب همبستگی ایزوترم فروندلیچ $R^2=0/99$ بود [۶۴].

به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، تعیین سینتیک‌های جذب ضروری است که در این مطالعه سه سینتیک درجه صفر، یک و دو بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده، فرایند جذب آمونیاک توسط جاذب از سینتیک درجه یک پیروی می‌کند، به طوری که ضریب همبستگی سینتیک درجه یک برابر $R^2=0/9939$ به دست آمد. این نتیجه با پژوهش Zhigang Liu و همکاران مطابقت دارد. آنان به حذف آمونیاک از محیط آبی با استفاده از جاذب‌های پوست بادام‌زمینی، ذرت و ساقه پنبه اصلاح شده در محیط قلیایی در سال ۲۰۱۶ پرداختند، به طوری که ضریب همبستگی سینتیک درجه یک با جاذب ساقه پنبه $R^2=0/931$ تعیین شد [۶۵].

با توجه به اینکه این مطالعه با هدف بررسی کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی با استفاده از جاذب ارزان قیمت حاصل از پوسته سخت و چوبی گردو انجام شده است، با بررسی نتایج حاصل از این تحقیق موارد زیر قابل ذکر است:

۱- میزان حذف آمونیاک شدیداً به pH وابسته است،

به طوری که در pHهای بالاتر، بیشترین درصد حذف مشاهده می‌شود. ۲- در این مطالعه کارایی فرایند جذب آمونیاک با میزان pH، دُز جاذب و زمان تماس رابطه مستقیم و با غلظت آلاینده رابطه معکوس داشت.

۳- مقدار بهینه جاذب در این مطالعه در غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر آمونیاک و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دُز جاذب ۲۰ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

۴- در شرایط بهینه آزمایش، بیشترین راندمان حذف ۵۴/۳۶ درصد بود.

۵- نتایج بیانگر این مطلب است که فرایند جذب آمونیاک از معادله سینتیک درجه اول تبعیت کرده و مدل ایزوترم فروندلیچ برای این فرایند مدلی مناسب بوده است.

۶- به طور کلی در این مطالعه کربن فعال حاصل از پوست گردو به عنوان یک جاذب طبیعی و اقتصادی برای حذف آمونیاک از محلول‌های آبی نشان داده شده است.

از جمله محدودیت‌های این پژوهش هزینه زیاد تهیه مواد آزمایشگاهی بود. پیشنهاد می‌شود برای افزایش راندمان حذف آمونیاک از فعال‌سازی شیمیایی جاذب پوست گردو استفاده شود.

قدردانی

این مقاله حاصل طرح شماره ۴۸۳۵ سال ۱۳۹۸ با کد اخلاق IR.MAZUMS.REC.1398.350 است که با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران و خراسان شمالی انجام شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از مسئولان محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی و مازندران و همچنین کارشناسان محترم آزمایشگاه دانشکده بهداشت خراسان شمالی قدردانی کنند.

References

- Guo J, Xu WS, Chen YL, Lua AC. Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄. *J Colloid Interface Sci* 2005; 281(2): 285-90.
- Huang CC, Li HS, Chen CH. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. *J Hazard Mater* 2008; 159(2-3): 523-7.
- Sutton MA, van Dijk N, Levy PE, Jones MR, Leith ID, Sheppard LJ, et al. Alkaline air: changing perspectives on nitrogen and air pollution in an ammonia-rich world. *Philosophical Transact Royal Soc A* 2020; 378(2183): 20190315.
- World Health Organization. Ammonia in drinking-water background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Geneva: World Health Organization; 2003. P. 4-10.
- Method of sampling was according to protocol No1053. Tehran: Institute of Standards and Industrial Research of Iran; 1989.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Washington, D.C: American Conference of Governmental Industrial Hygienists; 1988.
- Jahangiri Mahdi NG. Occupational exposure of pathogens in petrochemical industry. Tehran: Hak; 2011. P. 220.
- Termeh Yusefi A, Khara H, Ahmadnezhad M. Evaluation of the effects of ammonia-induced stress on hematologic, stress factors and gill histology of Banded Cichlid (*Heros severus*). *J Anim Res* 2018; 31(2): 130-44.
- Sadeghi SM, Noorhosseini SA. Investigating the environmental impacts for four varieties of corn based on nitrogen fertilizer consumption through life cycle assessment (LCA). *J Environ Sci Technol* 2020; 22(6): 361-77.
- Bandosz TJ, Petit C. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. *J Colloid Interface Sci* 2009; 338(2): 329-45.
- Rodrigues CC, de Moraes Jr D, Da Nobrega SW, Barboza MG. Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon. *Bioresour Technol* 2007; 98(4): 886-91.
- Jafari MJ, Matin AH, Rahmati A, Azari MR, Omidi L, Hosseini SS, et al. Experimental optimization of a spray tower for ammonia removal. *Atmosph Pollut Res* 2018; 9(4): 783-90.
- Kabdaslı I, Tünay O, Öztürk I, Yılmaz S, Arıkan O. Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation and air stripping. *Water Sci Technol* 2000; 41(1): 237-40.
- Carrera J, Baeza J, Vicent T, Lafuente J. Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system. *Water Res* 2003; 37(17): 4211-21.
- Yousefi Z, Zazouli MA, Mohamadpur Tahamtan RA, Ghorbanian Aleh Abad M. The effect of anaerobic baffled reactor modified by anaerobic filter (ABR-AF) on solid waste leachate treatment. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2012; 21(86): 27-36.
- Alidadi H, Ghorbanian A, Ghorbanian M, Rahmanzadeh E, Nemanifar N, Mehrabpour M. Evaluation of amoxicillin antibiotic removal by electrocoagulation process from aqueous solutions: optimization through response surface methodology. *Desalination Water Treat* 2018; 132: 350-8.
- Mehrzi EA, Kermani M, Farzadkia M, Esarfilı A, Ghorbanian M. Study of improvement of bioremediation performance for the degradation of petroleum hydrocarbons in oily sludge by a chemical pretreatment strategy. *J Mater Cycles Waste Manag* 2019; 21(5): 1052-62.
- Guo J, Zhang L, Chen W, Ma F, Liu H, Tian Y. The regulation and control strategies of a sequencing batch reactor for simultaneous nitrification and denitrification at different temperatures. *Bioresour Technol* 2013; 133: 59-67.
- Cuevas M, Quero SM, Hodaifa G, López AJM, Sánchez S. Furfural removal from liquid effluents by adsorption onto commercial activated carbon in a batch heterogeneous reactor. *Ecol Eng* 2014; 68: 241-50.
- Cheremisinoff NP. Handbook of water and wastewater treatment technologies. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2001.
- Mook W, Chakrabarti MH, Aroua MK, Khan GM, Ali BS, Islam MS, et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: a review. *Desalination* 2012; 285: 1-13.
- Hussain S, Aziz HA, Isa MH, Adlan MN, Asaari FA. Physico-chemical method for ammonia removal from synthetic wastewater using limestone and GAC in batch and column studies. *Bioresour Technol* 2007; 98(4): 874-80.

23. Liu H, Dong Y, Liu Y, Wang H. Screening of novel low-cost adsorbents from agricultural residues to remove ammonia nitrogen from aqueous solution. *J Hazard Mater* 2010; 178(1-3): 1132-6.
24. Fan Z, Yan J, Wei T, Zhi L, Ning G, Li T, et al. Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density. *Adv Functional Mater* 2011; 21(12): 2366-75.
25. Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J Hazard Mater* 2010; 177(1-3): 70-80.
26. Wong S, Ngadi N, Inuwa IM, Hassan O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. *J Cleaner Product* 2018; 175: 361-75.
27. Bansal RC, Goyal M. Activated carbon adsorption. Florida: CRC Press; 2005.
28. Wigmans T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon* 1989; 27(1): 13-22.
29. Issabayeva G, Aroua MK, Sulaiman NM. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresour Technol* 2006; 97(18): 2350-5.
30. Hu Z, Srinivasan M. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Micropor Mesopor Mater* 2001; 43(3): 267-75.
31. Ahmedna MO, Marshall WE, Rao RM. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresour Technol* 2000; 71(2): 113-23.
32. Ali I, Asim M, Khan TA. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J Environ Manag* 2012; 113: 170-83.
33. Huang H, Xiao X, Yan B, Yang L. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *J Hazard Mater* 2010; 175(1-3): 247-52.
34. Gupta VK. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *J Environ Manag* 2009; 90(8): 2313-42.
35. Satayeva AR, Howell CA, Korobeinyk AV, Jandosov J, Inglezakis VJ, Mansurov ZA, et al. Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water. *Sci Total Environ* 2018; 630: 1237-45.
36. Pallarés J, González-Cencerrado A, Arauzo I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass Bioenergy* 2018; 115: 64-73.
37. Satya Sai P, Ahmed J, Krishnaiah K. Production of activated carbon from coconut shell char in a fluidized bed reactor. *Ind Eng Chem Res* 1997; 36(9): 3625-30.
38. Izquierdo MT, de Yuso AM, Rubio B, Pino MR. Conversion of almond shell to activated carbons: methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics. *Biomass Bioenergy* 2011; 35(3): 1235-44.
39. Balci S, Doğu T, Yücel H. Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell. *J Chem Technol Biotechnol* 1994; 60(4): 419-26.
40. El-Sheikh AH, Newman AP, Al-Daffaee HK, Phull S, Cresswell N. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. *J Analyt Appl Pyrolysis* 2004; 71(1): 151-64.
41. Khenniche L, Aissani F. Preparation and characterization of carbons from coffee residue: adsorption of salicylic acid on the prepared carbons. *J Chem Eng Data* 2010; 55(2): 728-34.
42. Uçar S, Erdem M, Tay T, Karagöz S. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Appl Surf Sci* 2009; 255(21): 8890-6.
43. Bouchelta C, Medjram MS, Bertrand O, Bellat JP. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J Analyt Appl Pyrolysis* 2008; 82(1): 70-7.
44. Kim JW, Sohn MH, Kim DS, Sohn SM, Kwon YS. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. *J Hazard Mater* 2001; 85(3): 301-15.
45. Manahan SE. Environmental science and technology. Florida: CRC Press; 1997.
46. Bhakta JN, Bhakta Majumdar P, Munekage Y. Development of activated carbon from cotton fibre waste as potential mercury adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Int J Chem Eng* 2014; 2014: 176483.
47. Nethaji S, Sivasamy A. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using activated carbon prepared from walnut shell biomass through alkali impregnation processes. *Clean Technol Environ Policy* 2014; 16(2): 361-8.
48. Yang J, Qiu K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chem Eng J* 2010; 165(1): 209-17.
49. Park GE, Oh HN, Ahn SY. Improvement of the ammonia analysis by the phenate method in water and wastewater. *Bulletin Korean Chem Soc* 2009; 30(9): 2032-8.

50. Yin Q, Liu M, Ren H. Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water. *J Environ Manag* 2019; 249: 109410.
51. Xue S, Zhang X, Ngo HH, Guo W, Wen H, Li C, et al. Food waste based biochars for ammonia nitrogen removal from aqueous solutions. *Bioresour Technol* 2019; 292: 121927.
52. Ren Z, Jia B, Zhang G, Fu X, Wang Z, Wang P, et al. Study on adsorption of ammonia nitrogen by iron-loaded activated carbon from low temperature wastewater. *Chemosphere* 2021; 262: 127895.
53. Rahmanzadeh E, Golbabaie F, Faghihi Zarandi A, Moussavi SG, Baneshi M. Investigation of activated carbon efficiency in hexavalent chromium adsorption from airflow. *Health Saf Work* 2017; 7(3): 191-202.
54. Golbabaie F, Rahmanzadeh E, Moussavi G, Baneshi M. Fixed bed adsorption of hexavalent chromium onto natural zeolite from air stream. *Health Saf Work* 2014; 4(2): 1-14.
55. Al-Sheikh F, Moralejo C, Pritzker M, Anderson WA, Elkamel A. Batch adsorption study of ammonia removal from synthetic/real wastewater using ion exchange resins and zeolites. *Separation Sci Technol* 2021; 56(3): 462-73.
56. Asgari G, Dargahi A, Mobarakian SA. Equilibrium and synthetic equations for index removal of methylene blue using activated carbon from oak fruit bark. *J Mazand Univ Med Sci* 2015; 24(121): 172-87.
57. Huang L, Li L, Dong W, Liu Y, Hou H. Removal of ammonia by OH radical in aqueous phase. *Environ Sci Technol* 2008; 42(21): 8070-5.
58. Zorpas AA, Inglezakis VJ, Stylianou M, Irene V. Sustainable treatment method of a high concentrated NH₃ wastewater by using natural zeolite in closed-loop fixed bed systems. *Open Environ Sci* 2010; 4(1): 1-7.
59. Kizito S, Wu S, Kirui WK, Lei M, Lu Q, Bah H, et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Sci Total Environ* 2015; 505: 102-12.
60. Sobhan Ardakani S, Seirzadi A, Sahraei R. Evaluation of ammonia removal efficiency by adsorbent of modified multi-walled carbon nanotubes from water sample of Ekbatan Dam, Hamadan. *Health Dev J* 2013; 2(4): 262.
61. Shaban M, AbuKhadra MR, Nasief FM, Abd El-Salam H. Removal of ammonia from aqueous solutions, ground water, and wastewater using mechanically activated clinoptilolite and synthetic zeolite-a: kinetic and equilibrium studies. *Water Air Soil Pollut* 2017; 228(11): 450.
62. He W, Gong H, Fang K, Peng F, Wang K. Revealing the effect of preparation parameters on zeolite adsorption performance for low and medium concentrations of ammonium. *J Environ Sci* 2019; 85: 177-88.
63. Gulnaz O, Sahnurova A, Kama S. Removal of reactive red 198 from aqueous solution by potamogeton crispus. *Chem Eng J* 2011; 174(2-3): 579-85.
64. Boopathy R, Karthikeyan S, Mandal AB, Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Environ Sci Pollut Res* 2013; 20(1): 533-42.
65. Liu Z, Xue Y, Gao F, Cheng X, Yang K. Removal of ammonium from aqueous solutions using alkali-modified biochars. *Chem Speciat Bioavailabil* 2016; 28(1-4): 26-32.