



EXTENDED ABSTRACT

Using Modified Natural Zeolite Clinoptilolite to Remove Nitrate, Phosphate and Salt from Agricultural Drainage Water in a Drainage System Model

S. Sadeghi¹, M. Albaji^{2*}, M. Golabi³ and S. Borooma Ndnasab⁴

1- PhD student of Irrigation and Drainage, Faculty of Water and Environmental Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2* - Corresponding author, Associate Professor and Faculty Member of the Faculty of Water and Environmental Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. (m.albaji@scu.ac.ir)

3- Associate Professor and Faculty Member of the Faculty of Water and Environmental Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

4- Professor and Faculty Member of the Faculty of Water and Environmental Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

ARTICLE INFO

TO CITE THIS ARTICLE :

Article history:

Received: 13 October 2020

Revised: 9 July 2021

Accepted: 11 July 2021

Keywords:

Adsorption, Removal Efficiency, Phragmites Australis, Farms of Khuzestan, Natural adsorbent.

Sadeghi, S., Albaji, M., Golabi, M., BoroomandNasab, S. (2022). 'Using Modified Natural Zeolite Clinoptilolite to Remove Nitrate, Phosphate and Salt from Agricultural Drainage Water in a Drainage System Model', Irrigation Sciences and Engineering, 45(1), pp. 131-152. doi: 10.22055/jise.2021.35721.1935.

Introduction

This study examined the feasibility of using zeolite clinoptilolite to filter nitrate, phosphate pollutants and salt from the agricultural drainage water. To that end, significant pollutant absorption parameters, such as adsorbent particle size, pollutant concentration, salinity, temperature, retention time, pH, and adsorbent concentration were optimized in the batch condition. Having optimized the parameters, the researchers conducted adsorption experiments on an experimental model, similar to the subsurface drainage systems applied in farms. Adsorption experiments were carried out at the optimized parameter levels on four models, namely a reference model (D0), a model with adsorbents around the drains (D1), a model with adsorbents around the plant roots (D2), and a model with adsorbents on the soil surface (D3). These models were fed with untreated drainage water from the farms in the south of Khuzestan during the fertilization season. The results showed 63 percent nitrate removal efficiency, 39 percent phosphate removal efficiency and 79 percent salt removal efficiency by using 30 g.L⁻¹ of 1000 μm adsorbent particles for a pH of 5, initial pollutant concentration of 80 mg.L⁻¹ nitrate and 10 mg.L⁻¹ phosphate in 12 dS/m salinity during a 90-minute retention time period at 50 °C ambient temperature. These parameter levels led to nitrate, phosphate, and salt removal efficiencies of 59.72 percent, 29.28 percent, and 77.47 percent respectively, in the model with clinoptilolite adsorbents around the drains (D1).

Methodology

For the purpose of this study, the batch experiments were initially carried out so as to examine the effect of zeolite clinoptilolite in reducing or removing dissolved pollutants (i.e., phosphate and nitrate) and salts from the agricultural drainage water. The batch experiments were also intended

to optimize the effective adsorption parameters before administering similar adsorption experiments under the existing conditions in the subsurface drainage system using a constructed physical model. All experiments in this study were carried out precisely based on the standard methods presented by reliable sources, such as EPA 822-S 12-001 standard method of the US Environmental Protection Agency (EPA) (Yargholi et al., 2014) (Pandey et al., 2015). Accordingly, the natural sodium–potassium zeolite clinoptilolite derived from the mines in Semnan Province, Iran, was graded. The zeolites were then rinsed, dried, and stored for further experimentation.

Eight parameters were studied at five levels to investigate the effects of clinoptilolite in absorbing pollutants and salts from an aqueous solution in the batch experiments. The effective parameters in pollutant and salt adsorption which were studied at five levels are outlined in Table (1)

The Taguchi method requires 125 experiments in order to be defined and designed in cases where the parameters are studied at five levels. All experiments in the Taguchi design were repeated at least once (Gupta et al., 2017).

A pilot experimental drainage model (1.8 × 1.2 × 0.4 m³) was built at the Water and Environmental Engineering Faculty of Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran, using the 2-mm sheet metal. Water was introduced to the soil column from the holes developed across the walls on both sides by creating similar conditions to natural percolation into the soil and toward the drains. Using the 40-cm-long Ø125 mm pipes in the drainage system, the researchers conducted the experiments on four models in order to investigate the continuous adsorption of nitrate, phosphate, and salt by clinoptilolite under the previously-optimized parameters. With regard to the untreated drainage water from the farms in the south of Khuzestan Province that was prepared and collected before the experiments in the fertilization season under suitable conditions, the effective parameters with concentrations similar to suitable conditions were obtained. It is noteworthy that due to the maintenance of the collected effluent, a change in the concentration of contaminants was observed. Accordingly, in order to compensate for it and also to create similar concentrations with suitable conditions, standard solutions of nitrate and phosphate pollutants, hydrochloric acid and sodium chloride were added to regulate the acidity of the drainage water. Moreover, sodium chloride salt was added to regulate the salinity at ambient temperature. The use of natural drainage water in continuous adsorption experiments was then studied with the presence of other pollutants and organic matters in agricultural drainage water. Table (2) discusses these tested models in detail.

Table 1- Levels of studied parameters in the batch experiments

parameter	Unit	Levels examined
PH	-	2-5-7-8-10
Absorbent diameter	μm	100-200-400-800-1000
Nitrate concentration	mg/lit	20-60-80-100-120
Phosphate concentration	mg/lit	2-5-10-20-40
Salinity concentration (EC)	ds/m	4-6-8-10-12
Absorbent concentration	gr/lit	2-5-10-20-30
contact time	Min	15-30-60-90-120
temperature	°C	15-25-35-40-50

Table 2- Model characteristics.

Model Name	Model Condition	Dimensions (m)				Plant	Bed material		
		Length	Width	Height	Bed height		Sand	Sand+Zeolite D (m)	Soil
D0	Blank sample (without zeolite)	1.2	0.4	1.8	1.5	No plant	0.3	0	1.2
D1	Zeolite around the drainage area	1.2	0.4	1.8	1.5	Local reed	0	0.3	1.2
D2	Zeolite around the root zone	1.2	0.4	1.8	1.5	Local reed	0.3	0.1	1.1
D3	Zeolite on the soil surface	1.2	0.4	1.8	1.5	Local reed	0.3	0.1	1.1

Results and Discussion

This study examined the modified zeolite clinoptilolite at five size levels, and the results suggested that 1000 μm zeolite particles provided the highest removal efficiency, with 1000 μm as the suitable particle size. This finding can be attributed to the more zeolite surface available to nitrate and phosphate anions at 1000 μm , allowing better surface modification (He et al., 2016). Further, it must be noted that clinoptilolite modification improved removal efficiency by a factor of 13–18 compared to raw samples (Saadat and Nezamzadeh-Ejhih, 2016).

The contribution of these factors to reducing pollution measured on a 15–50 $^{\circ}\text{C}$ temperature range was found to be a little below 50 $^{\circ}\text{C}$. According to a large number of previous studies, except for cases with kinetic and thermodynamic-related objectives, temperature variations within 45–50 $^{\circ}\text{C}$ range had little impact on pollutant (nitrate and phosphate) removal efficiency due to the insignificant temperature gradient of groundwater resources (Moslemi Kouchesfahani et al., 2012). The effects of initial nitrate and phosphate concentrations on adsorption by clinoptilolite were investigated considering 20, 60, 80, 100, and 120 ppm initial nitrate concentrations and 2, 5, 10, 20 and 40 ppm for nitrate phosphate concentrations. The highest nitrate removal was achieved at 80 ppm concentration. A similar result was observed up to 100 ppm, beyond which pollutant adsorption was compromised due to the lack of sufficient sites on the clinoptilolite surface. The highest phosphate adsorption was achieved at 10 ppm, beyond which adsorption was undermined due to high mobility of phosphate ions and lack of enough adsorption sites on the clinoptilolite surface (Sharma and Sobti, 2012).

Adsorbent concentration investigated with 2, 5, 10, 20, and 30 g added adsorbents led to selecting 30 g as the most suitable concentration in the end. The results showed that increasing the adsorbent loading promoted adsorption, and maximized it at the optimum (Moslemi Kouchesfahani et al., 2012).

Given the significance of surface charge in the absorption process, it is necessary that the effect of pH (2–10) be addressed. Based on the results, pH= 5 can be considered suitable. Accordingly, an acidic environment in which the solution was positively charged offered the maximum contact area, and the highest efficiency at pH = 5.

Regarding the performance of zeolite in EC removal, with increasing salinity, the amount of adsorption per unit mass of adsorbent occurred and from EC 8 onwards, the slope of increasing salinity removal capacity became smoother and the maximum salinity removal in EC occurred at 12 dS/m. Based on the results, it can be concluded that in EC more than 12 dS/m, the efficiency of the adsorbent to remove salinity is reduced.

In the end, in light of the considerable effects of pollutant contact time with the surface, the effects of this parameter were studied in the 15–120-minute range. A 90-minute timespan was found to be the optimum time, beyond which the process slowed down as adsorption sites were saturated.

For an 80 mg.L⁻¹ nitrate concentration, the highest nitrate removal efficiencies in D1, D2, D3, and D0 were 59.72 percent, 57.94 percent, 53.91 percent, and 34.78 percent, respectively. Further, for a 10 mg.L⁻¹ phosphate concentration, the highest phosphate removal efficiencies in D1, D2, D3, and D0 were 29.28 percent, 23.26 percent, 14.48 percent, and 7.77 percent, respectively. For a 12

dS.m⁻¹ salinity in the models, the highest salt removal (EC) efficiency was 77.47 percent in D1, followed by 69.07, 68.66, and 36.45 percent in D2, D3, and D0.

The contribution of phragmites australis to pollutant and salt removal was also evaluated in the models. The results were suggestive of the higher final removal efficiency in cases incorporating the plant rather than in those cases that did not incorporate the plant. Besides, the plant was found more effective in removing nitrate than removing phosphate and reducing EC. Under suitable experimental conditions, investigating the changes in nitrate and phosphate removal efficiencies of the model showed that phragmites australis could enhance the efficiency on average by 10–20 percent (Hii et al., 2009).

Conclusions

Aiming to investigate the impact of effective parameters on the adsorption of nitrate, phosphate, and salt by clinoptilolite, this study showed that 76 percent pollutant and salt removal efficiency was possible with 30 g.L⁻¹ of 1000 µm adsorbent particles for a pH of 5, initial pollutant concentration of 80 mg.L⁻¹ nitrate and 10 mg.L⁻¹ phosphate in 12 dS/m salinity during a 90-minute retention time period at 50 °C ambient temperature. For an 80 mg.L⁻¹ nitrate concentration, the highest nitrate removal efficiencies in D1, D2, D3, and D0 were 59.72 percent, 57.94 percent, 53.91 percent, and 34.78 percent, respectively. Moreover, for a 10 mg.L⁻¹ phosphate concentration, the highest phosphate removal efficiencies in D1, D2, D3, and D0 were 29.28 percent, 23.26 percent, 14.48 percent, and 7.77 percent, respectively. For a 12 dS.m⁻¹ salinity in the models, the highest salt removal (EC) efficiency was 77.47 percent in D1, followed by 69.07, 68.66, and 36.45 percent in D2, D3, and D0. With these parameters, nitrate, phosphate, and salt removal efficiencies of 59.72 percent, 29.28 percent, and 77.47 percent were achieved in the model with clinoptilolite adsorbents around the drains (D1). Cases with adsorbents around the plant roots and on the soil surface also produced acceptable results. That is, when used around the drains, the clinoptilolite adsorbent offered maximal pollutant (nitrate and phosphate) and salt removal efficiencies and also served as a natural filter. The models also showed that incorporating phragmites australis enhanced the final removal efficiency, particularly for nitrate which was increased on average by 10–20 percent. To conclude, the phosphorus removal mechanisms in the constructed wetlands could be classified into adsorption by bed particles, chemical precipitation, microbial activities, plants and microorganisms.

Acknowledgments

This article is extracted from the dissertation of the specialized doctoral course in the Faculty of Water and Environment Engineering of Shahid Chamran University of Ahvaz. The financial support of the Vice Chancellor for Research of Shahid Chamran University of Ahvaz in the form of grant GN: SCU.WI98.280 is hereby thanked and appreciated. The authors consider it necessary to express their sincere gratitude to the staff of the Central Laboratory of Shahid Chamran University of Ahvaz and to Mr. Rajabi, the esteemed manager of Afrazand Zeolite Company, who helped us to carry out and improve the quality of this research.

References

- 1- EPA, (2012). 2012 Edition of the drinking water standards and Health Advisors. *United States Environmental protection agency*, EPA822-S-12-001, USA.
- 2- Gupta, V.K., Agarwal, S.h., Fakhri, A.M. and Sadeghi, A.N., 2017. Application of response surface methodology to optimize the adsorption performance of a magnetic graphene oxide nanocomposite adsorbent for removal of methadone from the environment. *J Colloid Interf Sci*, 497, pp.193–200.
- 3- He, K., Chen, Y., Tang, Z. and Hu, Y., 2016. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Environ Sci Pollt Res*, 23(3), pp.2778–2788.
- 4- Hii, S.L., Yong, S.Y. and Wong, C.L., 2009. Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on *Turbinariaconoides* (Phaeophyta). *J Appl Phycol*, 21, pp.625–631.

- 5- Moslemi Kouchesfahani, M., Navabian, M. and Ismaili Varki, M., 2012, Comparison of the efficiency of natural zeolite and modified zeolite in reducing nitrate from polluted waters, in *6th National Conference and Specialized Exhibition of Environmental Engineering, Tehran, Iran*. (In Persian).
- 6- Pandey, P.K., Sharma, S.K. and Sambhi, S.S., 2015. Removal of lead (II) from waste water on zeolite-NaX. *J Environ Chem Eng*, 3,2604–2610
- 7- Saadat, M. and Nezamzadeh-Ejhieh, A., 2016. Clinoptilolite nanoparticles containing HDTMA and Arsenazo III as a sensitive carbon paste electrode modifier for indirect voltammetric measurement of Cesium ions. *Electrochimica Acta*, 217, pp.163-170.
- 8- Sharma, S.K. and Sobti, R.C., 2012. Nitrate removal from ground water: a review. *Journal of Chemistry*, 9(4), pp.1667-1675.
- 9- Yargholi, B. and Azarneshan, S., 2014. Water and wastewater sampling and analysis instructions. *Agricultural Technical and Engineering Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization, Ministry of Jihad Agriculture*. (In Persian).



© 2022 Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



بررسی اثر استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده در حذف نیترات، فسفات و شوری از زهاب کشاورزی در مدل زهکشی آزمایشگاهی

سارا صادقی^۱، محمد الباجی^{۲*}، منا گلایی^۳ و سعید برومند نسب^۴

۱- دانشجوی دکترا آبیاری و زهکشی دانشکده مهندسی آب و محیط زیست دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۲- نویسنده مسئول، دانشیار دانشکده مهندسی آب و محیط زیست دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران، m.albaji@scu.ac.ir

۳- دانشیار دانشکده مهندسی آب و محیط زیست دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۴- استاد دانشکده مهندسی آب و محیط زیست دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۲۰

بازنگری: ۱۴۰۰/۴/۱۸

دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۲۱

چکیده

در این مطالعه با هدف بررسی استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت به عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری از زهاب کشاورزی، به منظور تعیین سطوح مناسب پارامترهای مؤثر بر جذب آلاینده‌ها، آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته با لحاظ نمودن اثر پارامترهای قطر ذرات جاذب، غلظت آلاینده‌ها، میزان شوری، دما، زمان ماند، pH و غلظت جاذب انجام پذیرفت و سپس، آزمایش‌های جذب توسط ساخت یک مدل زهکشی بررسی گردید. آزمایش‌های جذب در چهار مدل که شامل مدل شاهد (D0)، جاذب در اطراف زهکش (D1)، جاذب در محیط ریشه گیاه (D2) و جاذب در سطح خاک (D3) بود، به وسیله زهاب طبیعی خروجی از زهکش‌های مزارع جنوب خوزستان، تحت شرایط مناسب پارامترهای مؤثر انجام پذیرفت. نتایج حاصل از این پژوهش حاکی از آن است که، میزان حذف آلاینده‌ها و شوری در شرایطی که قطر ذرات جاذب برابر ۱۰۰۰ میکرومتر، غلظت جاذب برابر ۳۰ گرم بر لیتر، pH برابر پنج، غلظت آلاینده‌های ورودی دارای مقادیر ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفات و شوری ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر، زمان ماند برابر ۹۰ دقیقه و دمای محیط برابر ۵۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شود، بازدهی حذف نیترات، فسفات و شوری به ترتیب برابر ۶۳، ۳۹ و ۷۹ درصد خواهد شد. با استفاده از این سطح پارامترها در مدل‌های زهکشی مورد مطالعه، در حالتی که جاذب کلینوپتیلولیت در اطراف محیط زهکش قرار دارد (D1)، راندمان حذف برابر ۵۹/۷۲ درصد، ۲۹/۲۸ درصد و ۷۷/۴۷ درصد به ترتیب در حذف نیترات، فسفات و شوری به دست آمد.

کلید واژه‌ها: جذب، راندمان حذف، گیاه نی، مزارع خوزستان، جاذب طبیعی.

مقدمه

و اقیانوس‌های ساحلی می‌شود که موجب مشکلات متعددی در اکوسیستم‌های آبی به عنوان مثال شکوفایی جلبک‌های سمی، کاهش اکسیژن در آب، از دست رفتن تنوع زیستی آبیان و مرگ و میر ناشی از آن می‌شود.

فسفر به طور طبیعی به هر دو شکل آلی و غیر آلی تشکیل می‌شود. اندازه‌گیری تحلیلی از ارتوفسفات‌های موجود در زیست‌شناسی به عنوان فسفر واکنش‌پذیر محلول (SR-P) نامیده می‌شود. فسفر معمولاً در شرایط طبیعی دست نخورده و ذخیره سازی آن کوتاه مدت است. کمبود طبیعی فسفر به واسطه رشد زیاد جلبک‌ها در آب نشان داده می‌شود که باعث دفع زیادی از زباله‌های غنی از فسفر می‌شود. از آنجا که فسفر ترکیب دهنده اتمسفر جوی (هوا) ندارد، برخلاف نیتروژن، چرخه فسفر می‌تواند به صورت بسته تعریف شود. حذف و ذخیره فسفر از زهاب تنها در داخل خود محیط زهکشی می‌تواند باشد (Taghdisian et al., 2018).

تصفیه و حذف آلاینده‌هایی از جمله نیترات، فسفات هم‌چنین کاهش غلظت شوری زهاب‌ها به منظور استفاده مجدد از آن‌ها یا تخلیه آن‌ها به منابع آب، ضرورت می‌یابد. با توجه به این که یکی از راهکارهای حفاظت آب استفاده مجدد از آب‌های نامتعارفی چون پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی می‌باشد، از این رو با تصفیه آب از یک سو می‌توان از آلودگی منابع آب سطحی و زیرسطحی جلوگیری نمود و از طرفی منبع جدیدی را برای استفاده در عرصه‌های مختلف به وجود آورد.

وجود بیش از حد نیترات در آب آشامیدنی باعث ایجاد متاگلوبینما در نوزادان می‌شود، که سبب کاهش توانایی انتقال اکسیژن خون می‌شود. علاوه بر این، ورود بیش از حد نیترات از منابع نقطه‌ای و غیر نقطه‌ای به آب‌های سطحی، موجب افزایش اتریفیکاسیون (Eutrophication) در رودخانه‌ها، دریاها، دریاچه‌ها

جایگزین می‌کنند. شبکه زئولیت از نظر ساختمانی، چهارچوبی آلومینوسیلیکاتی است که تشکیل دهنده شبکه سه بعدی بی‌پایانی از چهار وجهی‌های SiO_4 و AlO_4 است که به‌وسیله اکسیژن‌هایشان به هم متصل شده‌اند، به طوری که هیچ اکسیژن غیر مشترکی موجود نیست، بنابراین ساختار هر زئولیت از شبکه‌های ساختمانی سه وجهی، TO_2 ، $(\text{T}=\text{Si}, \text{Al})$ تشکیل شده است. کلینوپتیلولیت با فرمول ساختاری $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_3\text{O}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ و طبیعی با داشتن بارهای منفی سطحی، ظرفیت بالایی برای جذب و تبادل کاتیونی دارد، ولی قادر به جذب بالای آلاینده‌های آنیونی نمی‌باشد از این رو بایستی به گونه‌ای اصلاح شود تا بارهای مثبت در سطح آن ایجاد گردد. کلینوپتیلولیت ساختمانی سه وجهی با خلل و فرج به اندازه 10^{-9} متر دارد و نیترات را در مکان‌های داخلی‌اش جذب می‌کند. این تونل‌های داخلی آنقدر کوچک هستند که میکروپ‌های به اندازه 10^{-6} متر نمی‌توانند داخل آن‌ها شوند و در نتیجه نیترات برای نیتریفیکاسیون، از دسترس میکروپ‌ها دور می‌ماند (Adinehvand et al., 2016).

اصلاح سطحی کلینوپتیلولیت با هدف تغییر مشخصات سطحی آن و تبدیل آن به یک ماده تعویض آنیونی صورت می‌پذیرد. عامل اصلاح کننده روی سطح خارجی زئولیت یک لایه پوششی بسیار پایدار تشکیل داده تا بتواند قدرت جذب آنیون‌هایی (نیترات، فسفات و ...) را نسبت به زئولیت خام دارا باشد (Saadat and Nezamzadeh-Ejhieh, 2016).

در شکل (۱) شمایی از اصلاح سطح زئولیت نشان داده شده است. چنانچه در شکل مشاهده می‌گردد عامل اصلاح سطح سولفات آمونیم، بار منفی سطح زئولیت را توسط سر بار دار خود پوشانده و سپس لایه دوم این عامل از سمت زنجیره بلند خود در مجاورت عامل متصل به سطح قرار گرفته و سر بار دار آن آزادانه در مجاورت آنیون‌ها قرار گرفته و می‌تواند آنیون‌های موجود در محلول را جذب کند (Farzad, 2017).

فسفر ممکن است در محیط خاک به‌وسیله دو عامل یافت شود: ۱- اتصال فسفر در مواد آلی به‌عنوان یک نتیجه از ترکیب با زیست توده زنده ۲- ته‌نشینی فسفات‌های نامحلول با ترکیبات آهن، کلسیم و آلومینیوم در خاک.

یکی از روش‌های متداول برای حذف آلاینده‌ها از محیط آبی، روش تبادل یونی است که توسط رزین‌های آنیونی و کاتیونی انجام می‌گیرد. سنتز مصنوعی این‌گونه رزین‌ها هزینه بالایی به‌همراه داشته و علاوه بر آن کارخانه‌های تولید این رزین‌ها خود عامل آلوده کننده هوا به‌شمار می‌روند. زئولیت‌های طبیعی کلینوپتیلولیت از تبادل گرهای یونی بوده که در ایران فراوان می‌باشند و نسبت به نیترات انتخاب پذیری بالایی دارند. این زئولیت‌ها ارزان قیمت بوده و دسترسی به آن آسان می‌باشد. همچنین امکان بازیابی آن توسط محلول‌های نمکی وجود دارد (Kashefiolasi et al., 2017).

وجود آلاینده‌هایی از قبیل نیترات و فسفات در زهاب‌های خروجی کشاورزی، به‌عنوان یکی از مشکلات آلودگی منابع آب‌های سطحی و غیر سطحی در بسیاری از مناطق دنیا مطرح است. براساس گزارش مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به شماره استاندارد ۱۰۵۳ بیشترین غلظت مجاز نیترات در آب شرب، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر است. سهم آب‌های زیرزمینی در تأمین آب آشامیدنی شهرها در ایران بسیار حائز اهمیت است (در حدود ۶۰ درصد)، اما مطالعه‌های دقیق و جامعی در مورد آلودگی نیترات در منابع آب به عمل نیامده است (Taghdisian et al., 2018).

زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و ارزیابی ساختار آن

زئولیت‌ها در اصل آلومینوسیلیکات‌های هیدراته کریستالی عناصر گروه I و II اصلی جدول تناوبی‌اند. این عناصر عموماً عبارتند از سدیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریوم، ولی امروزه به‌صورت مصنوعی، یون‌هایی با ظرفیت بالاتر نظیر عناصر گروه دوم جدول تناوبی و فلزات واسطه را نیز از طریق پدیده تبادل یون در زئولیت‌ها

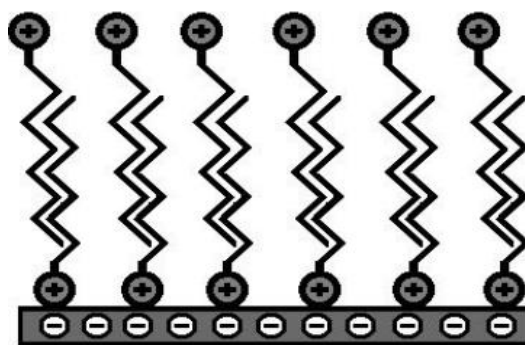


Fig. 1- Schematic view of ammonium-sulfate-modified zeolite

شکل ۱- شمایی از سطح زئولیت اصلاح شده با سولفات آمونیم

مواد و روش ها

به منظور مطالعه اثر ژئولیت کلینوپتیلولیت در کاهش یا حذف آلاینده‌های نیترات و فسفات و همچنین اصلاح زهاب‌های کشاورزی به منظور تعیین سطوح مناسب پارامترهای مؤثر بر جذب آلاینده‌ها و اصلاح ابتدا به صورت آزمایشگاهی و در شرایط ناپیوسته (batch) انجام پذیرفت و پس از تعیین سطوح مناسب پارامترهای مورد نظر، آزمایش‌های جذب مشابه شرایط موجود در محیط زهکش‌های زیرزمینی در مزارع و توسط ساخت یک مدل فیزیکی در محل آزمایشگاه دانشکده مهندسی آب و محیط‌زیست دانشگاه شهید چمران اهواز، بررسی گردید.

آزمایش‌های جذب ناپیوسته

در این تحقیق کلیه آزمایش‌ها با استفاده از روش‌های استاندارد ذکر شده در مراجع معتبر مانند روش استاندارد EPA822-S12-001 مرکز حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA 2012) به دقت انجام پذیرفت. کلیه آزمایش‌ها در ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری انجام شد. آماده‌سازی جاذب با روشی که پیش از این محققان مختلف به کار گرفته بودند، الگوبرداری شد (Pandey et al., Yargholi and Azarneshan., 2014). در اولین مرحله دانه‌بندی کانی ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت از نوع سدیک پتاسیک تهیه شده از معادن استان سمنان انجام پذیرفت. برای نیل به این هدف پنج قطر مختلف ژئولیت کلینوپتیلولیت در قطرهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ میکرومتر، دانه‌بندی شد. سپس به دلیل وجود خاک زیاد و ناخالصی موجود در ژئولیت، توسط آب دی یونیزه عملیات شستشو انجام پذیرفت، تا جایی که آب روی نمونه شفاف گردید. سپس آن‌ها را در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک کرده تا آماده انجام فرآیند جذب شوند. به منظور فعال‌سازی سایت‌های جذب در سطح ژئولیت و اصلاح آن، نمونه‌های آماده شده در مرحله اول به مدت ۴۸ ساعت در محلول سولفات آمونیوم ۰/۲۵ مولار قرار گرفت و بعد از آبکشی با آب مقطر به مدت ۴۸ ساعت در محلول یک مولار نمک طعام قرار داده شد. سپس ژئولیت آبکشی و بعد از خشک نمودن برای انجام آزمایش‌ها نگهداری گردید. جدول (۱)، آنالیز عنصری ژئولیت کلینوپتیلولیت را قبل و بعد از اصلاح به وسیله سولفات آمونیوم نشان می‌دهد.

با توجه به نمونه‌گیری‌های انجام گرفته شده از زهاب خروجی مزارع واقع در جنوب استان خوزستان، میزان نیترات، فسفات و EC در زهاب خروجی در فصل کوددهی به ترتیب برابر ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳/۵ میلی‌گرم بر لیتر و هشت دسی‌زیمنس بر متر می‌باشد. محلول‌های مورد آزمایش در مرحله بررسی جذب ناپیوسته، ابتدا به روش استاندارد و بر اساس جرم مولی نیترات پتاسیم، منو فسفات پتاسیم و سدیم کلراید، محلول‌های استاندارد به ترتیب با غلظت اولیه ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر تهیه و سپس با استفاده از محلول‌های مذکور و به روش رقیق کردن،

Bibiano-Cruz et al. (2016) در تحقیقی به بررسی حذف کاتیون‌های مؤثر بر سختی آب با استفاده از کلینوپتیلولیت طبیعی و اصلاح شده یونی به صورت جذب ناپیوسته در ستون‌های آزمایشگاهی پرداختند. بررسی‌های آنان نشان داد که، روش غیرخطی در پیش‌بینی بارده عملکرد حذف انتخابی یون‌های سختی مؤثر است و ژئولیت کلینوپتیلولیت به دلیل کم هزینه بودن و فراوانی زیاد، می‌تواند به عنوان جایگزینی برای مواد پرهزینه‌تر مورد استفاده قرار گیرد.

Eshraghi و Nezamzadeh-Ejehieh (2018) در پژوهشی به بررسی حذف فسفر با استفاده از نانو ذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با EDTA در شرایط جذب ناپیوسته، از محلول آبی پرداختند. سطوح مختلف پارامترهای مؤثر بر جذب شامل pH، غلظت فسفر، غلظت جاذب و زمان جذب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که حداکثر حذف سرب (II) برابر ۰/۲۷ میلی‌مول در هر گرم جاذب تحت شرایط مناسب که شامل غلظت جاذب دو گرم بر لیتر، زمان حذف ۲۷ دقیقه، غلظت سرب ۲۲/۵۱ مول بر لیتر و pH محلول برابر ۵/۸۸ حاصل شد.

Adinehvand et al. (2016) در تحقیقی تحت عنوان توانایی ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده اسیدی در حذف روی از نمونه‌های آبی، به بررسی اثر ژئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی و اصلاح شده اسیدی به وسیله اسید سولفوریک، در حذف روی از محلول آبی پرداختند. تأثیر غلظت اسید، مدت تماس، pH محلول، غلظت اولیه روی، میزان جاذب و اندازه آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که، به طور متوسط حداکثر مقدار جذب ۹۱/۱ درصد با مدت زمان تماس ۳۰۰ دقیقه محاسبه می‌شود. با افزایش مدت زمان تماس و غلظت جاذب، جذب بیشتری حاصل می‌شود.

بنابراین با توجه به مطالب بیان شده و بررسی تحقیقات صورت گرفته، می‌توان بیان داشت که، تا کنون در ایران به طور خاص و ویژه عملکرد ژئولیت کلینوپتیلولیت در خصوص حذف هم‌زمان آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری موجود در زهاب‌های کشاورزی در دو حالت جذب پیوسته و ناپیوسته مطالعه نشده است. لذا در این طرح علاوه بر بررسی آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته، اثر ژئولیت کلینوپتیلولیت در شرایط جذب پیوسته و محیط خاک نیز مطالعه می‌گردد. شایان ذکر است که در این تحقیق به منظور بررسی اثر ژئولیت کلینوپتیلولیت بر حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری، از زهاب مصنوعی آزمایشگاهی برای آزمایش‌های جذب ناپیوسته و از زهاب طبیعی مزارع کشاورزی برای انجام آزمایش‌های جذب پیوسته در مدل‌های زهکشی، استفاده گردید.

از اهداف این مطالعه، می‌توان به شناخت بهتر ژئولیت کلینوپتیلولیت به دلیل ناشناخته بودن استفاده از آن در علوم کشاورزی و کاهش آلاینده‌ها و اصلاح در بستر خاک مزارع و ناحیه ریشه گیاه، هم‌چنین عدم وجود اطلاعات کافی از عملکرد طولانی مدت این ژئولیت و تحقیقات بیشتر به منظور دستیابی به این مهم، برشمرد.

شده‌اند، تعداد ۱۲۵ آزمایش مختلف تعریف و طراحی می‌گردد. تمامی آزمایش‌های طراحی شده توسط روش تاگوچی حداقل در دو تکرار صورت پذیرفت. آزمایش‌های جذب ناپیوسته با سرعت اختلاط ۵۰۰ دور در دقیقه توسط دستگاه میکسر مغناطیسی - حرارتی شرکت FARTEST مدل HPMA 700 با بازه سرعت دورانی ۱۰۰-۱۸۰۰ دور در دقیقه و بازه دمایی ۲۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در آزمایشگاه تحقیقات زهکشی دانشکده مهندسی آب و محیط‌زیست دانشگاه شهید چمران اهواز انجام پذیرفت. برای اندازه‌گیری میزان آلایندگی‌های نیترات و فسفات در آزمایش‌ها، از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR-5000 شرکت HACH مطابق با استاندارد متد ۱۰۰۴۹ با طول موج ۲۷۵nm برای سنجش غلظت نیترات و استاندارد متد ۱۰۲۱۴ دستگاه، با استفاده از اسید شناساگر TNTplus 846 با طول موج ۴۳۵nm برای سنجش غلظت فسفات، استفاده گردید. همچنین غلظت شوری (EC) نمونه‌های حاصل از آزمایش با استفاده از دستگاه ECسنج (model InoLab, WTW) اندازه‌گیری گردید. پس از انجام آزمایش‌ها طبق دستور کار روش تاگوچی، سطوح مناسب هر یک از هشت پارامتر مورد بررسی، با بیشترین تأثیر در فرآیند جذب توسط جاذب کلینوپتیلولیت و بازه کلی جذب توسط جاذب تعیین گردید که نتایج حاصله به‌منظور استفاده در آزمایش‌های جذب پیوسته مدل زهکشی مورد آزمایش، طبق سطوح مناسب پارامترها، انجام پذیرفت. قابل ذکر است که نمودارها و تحلیل‌های خروجی بر اساس نسبت نسبت سیگنال به نویز ارائه می‌گردند که بیانگر این است که هرچه مقدار نسبت سیگنال به نویز (SNR) در هر سطح از پارامترها بیشتر باشد، ایجاد مزاحمت سایر عوامل برای رسیدن به هدف مورد نظر در آزمایش کمتر بوده لذا آن سطح از پارامتر بهترین سطح می‌باشد. همچنین پارامتری که مقادیر نسبت سیگنال به نویز در سطوح مختلفش دارای تغییرات کم و نزدیک به هم می‌باشند از اهمیت کمتری برای نیل به هدف مورد نظر برخوردار است.

غلظت‌های مورد نیاز در آزمایش‌ها تهیه گردیدند. میزان pH هر محلول را توسط اضافه کردن اسید هیدروکلریک و یا سدیم هیدروکسید (سود) یک نرمال، در pHهای مختلف دو، پنج، هفت، هشت و ۱۰ تنظیم گردید. به‌منظور بررسی اثر pH بر غلظت آلایندگی‌های محلول میزان غلظت آلایندگی‌ها قبل و بعد تغییر pH در محلول اندازه‌گیری گردید که نتایج حاکی از عدم تأثیر آن چنان pH بر تغییر غلظت آلایندگی‌ها بود. نظر به اینکه اثر رقیق کردن غلظت محلول‌های تهیه شده بر یکدیگر تأثیر می‌گذارند، بر اساس حجم محلول رقیق شده نیترات پتاسیم و مطابق رابطه $n_1V_1=n_2V_2$ ، با اضافه نمودن نمک منو فسفات پتاسیم به‌میزان محاسبه شده بر مبنای جرم مولی آن غلظت فسفات و در نهایت به‌همین شیوه به‌وسیله نمک سدیم کلراید غلظت شوری تنظیم گردید. در ادامه به‌منظور بررسی جذب پیوسته در مدل زهکشی از زهاب طبیعی مزارع استفاده گردید. به‌منظور بررسی تأثیر جاذب کلینوپتیلولیت روی جذب شوری و آلایندگی‌ها در محلول آبی در آزمایش‌های جذب ناپیوسته (batch)، به بررسی تأثیر هشت پارامتر هر کدام در پنج سطح پرداخته شد. پارامترهای مؤثر بر جذب آلایندگی‌ها و شوری در سطوحی مطابق جدول (۲) در نظر گرفته شدند. در راستای بررسی اثر پارامترهای مذکور بر فرآیند جذب توسط جاذب کلینوپتیلولیت، همچنین بررسی اثر سطوح مختلف هر پارامتر، نیازمند انجام آزمایش‌های بسیار زیاد و مختلف ($5^8 = 390625$) برای اعمال اثرات تمام پارامترها خواهد بود. به‌دلیل بالا بودن حجم این مقدار کار، نبود امکان انجام تمامی این آزمایش‌ها به‌دلیل وقت و امکانات، استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها (DOE) در دستور کار این تحقیق قرار گرفت. از جمله این روش‌ها، روش طراحی و تحلیل آزمایش‌های تاگوچی می‌باشد. پس از بررسی‌های لازم روش تاگوچی با استفاده از نرم افزار minitab انتخاب گردید (Gupta et al., 2017).

بر اساس دستورالعمل روش تاگوچی، برای طراحی و تحلیل آزمایش‌هایی که پارامترهای مورد بررسی آن از پنج سطح تشکیل

جدول ۱- آنالیز عنصری کلینوپتیلولیت قبل و بعد از اصلاح

Table 1- Elemental analysis of clinoptilolite before and after of modification

Material	Amount (%)	
	Raw zeolite	Modified zeolite
SiO ₂	68.17	69.50
Al ₂ O ₃	11.05	9.21
CaO	3.93	2.1
K ₂ O	3	2.36
Na ₂ O	2	0.75
MgO	0.62	0.43
Fe ₂ O ₃	1.35	1.15
TiO ₂	0.19	0.16
P ₂ O ₅	0.01	0.01

جدول ۲- سطوح پارامترهای مورد آزمایش در آزمایش‌های جذب نایبوسته

Table 2- Levels of studied parameters in batch experiments

Parameter	Unit	Levels examined
PH	-	2-5-7-8-10
Absorbent diameter	μm	100-200-400-800-1000
Nitrate concentration	mg/lit	20-60-80-100-120
Phosphate concentration	mg/lit	2-5-10-20-40
Salinity concentration (EC)	ds/m	4-6-8-10-12
Absorbent concentration	gr/lit	2-5-10-20-30
contact time	Min	15-30-60-90-120
temperature	$^{\circ}C$	15-25-35-40-50

جدول ۳- مشخصات مدل‌های مورد بررسی

Table 3- Model characteristics

Model Name	Model Condition	Dimensions (m)				Plant	Bed material		
		length	Width	Height	Bed		Sand	Sand+Zeolite	Soil
D0	Blank sample (without zeolite)	1.2	0.4	1.8	1.5	No plant	0.3	0	1.2
D1	Zeolite around the drainage area	1.2	0.4	1.8	1.5	Local reed- No plant	0	0.3	1.2
D2	Zeolite around the root zone	1.2	0.4	1.8	1.5	Local reed- No plant	0.3	0.1	1.1
D3	Zeolite on the soil surface	1.2	0.4	1.8	1.5	Local reed- No plant	0.3	0.1	1.1

آزمایش‌های جذب پیوسته

پیش از زمان اجرای آزمایش‌ها در فصل کوددهی تهیه و جمع‌آوری گردیده بود، تحت شرایط مناسب پارامترهای مؤثر، با غلظت‌های مشابه با شرایط مناسب به‌دست آمده، انجام پذیرفت. شایان ذکر است که به‌دلیل نگهداری زهاب جمع‌آوری شده، تغییر در میزان غلظت آلاینده‌ها مشاهده گردید که در راستای جبران آن و همچنین ایجاد غلظت‌های مشابه با شرایط مناسب به‌دست آمده، از طریق اضافه کردن محلول‌های استاندارد آلاینده‌های نیترات و فسفات، اسید هیدروکلریک برای تنظیم اسیدیته زهاب و همچنین اضافه کردن نمک سدیم کلراید برای تنظیم شوری در دمای محیط، انجام پذیرفت. خاطر نشان می‌سازد که استفاده از زهاب طبیعی در آزمایش‌های جذب پیوسته با هدف بررسی محیط آبی با حضور سایر آلاینده‌ها و مواد آلی موجود در زهاب کشاورزی در نظر گرفته شده است. مشخصات مدل‌های مورد آزمایش در جدول (۳) به تفصیل بیان شده است.

دوره مطالعاتی این تحقیق در فاصله زمانی ۹۸/۰۲/۰۱ تا ۹۸/۱۰/۰۱ است.

مدل آزمایشگاهی زهکشی در مقیاس پایلوت به ابعاد $1/8m \times 1/2m \times 0/4m$ با استفاده از ورق فلزی به ضخامت دو میلی‌متر در دانشکده مهندسی آب و محیط‌زیست دانشگاه شهید چمران اهواز ساخته شد. آب از طریق روزنه‌هایی که در تمامی جدار دیواره داخلی تعبیه گردیدند از هر دو طرف به درون ستون خاک جریان پیدا کرد تا شرایطی مشابه جریان طبیعی در داخل خاک به طرف لوله‌های زهکش را فراهم سازد. در این مطالعه از لوله زهکشی با طولی برابر با ۴۰ سانتی‌متر و قطری برابر با ۱۲۵ میلی‌متر استفاده شد. در راستای بررسی فرآیند جذب آلاینده‌های نیترات، فسفات و املاح توسط جاذب کلینوپتیلولیت به‌صورت جذب پیوسته، پس از تعیین سطوح مناسب پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب، آزمایش‌های جذب در چهار مدل اجرایی که شامل مدل شاهد (D0)، استفاده از جاذب در اطراف زهکش (D1)، استفاده از جاذب در محیط ریشه گیاه (D2) و استفاده از جاذب در سطح خاک (D3) بود، به‌وسیله زهاب طبیعی خروجی از زهکش‌های مزارع جنوب خوزستان که

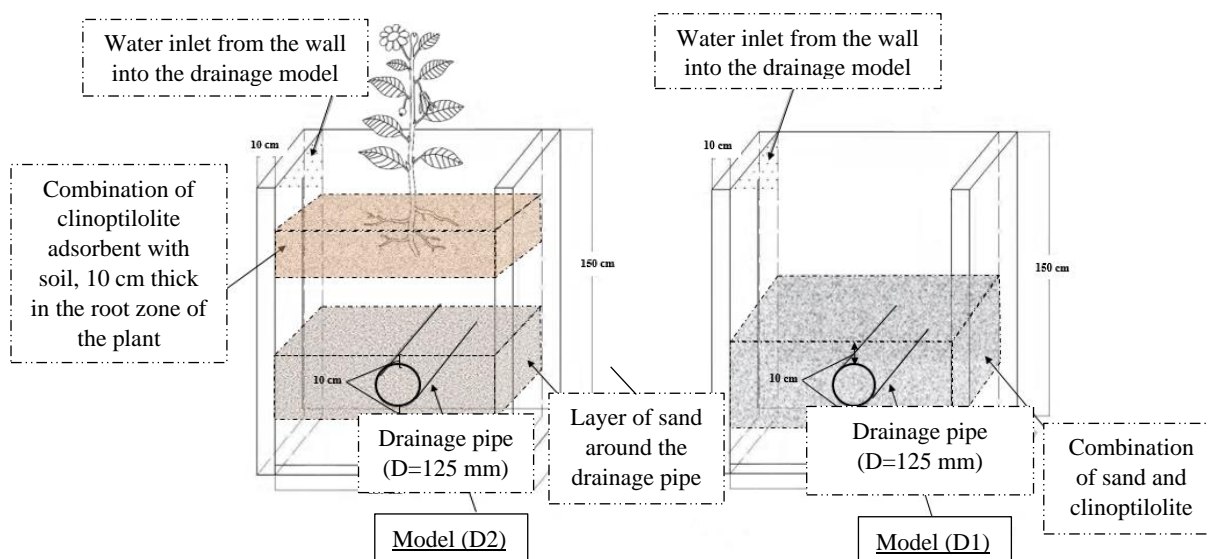


Fig. 2- Schematic view of the models

شکل ۲- نمایی شماتیک از مدل‌ها

جدول ۴- مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در مدل‌های مورد بررسی

Table 4- Physical and chemical properties of the soil used in the models

Physical properties	Unit	amount
Sand	%	26.7
Silt	%	44.1
Clay	%	29.2
Bulk density soil	gr/cm^3	1.28
Chemical properties		
Nitrate concentration	mg/kg	0.56
Phosphate concentration	mg/kg	0.002
Salinity concentration (EC)	ds/m	5.7
pH	-	7.4

گیاه مورد استفاده در مدل

گیاه نی (*Phragmites australis*)، از نیزار موجود در حاشیه تالاب بامدژ در فاصله ۴۰ کیلومتری از محل مدل جمع آوری شد. تمام گیاهان مطابق مشخصات ارائه شده در جدول (۵)، دارای ارتفاع و ویژگی‌های تقریباً یکسان در میزان و طول ریشه‌ها، برگ و ساقه بودند. متوسط ارتفاع بافت روستحی گیاه در مدل حدود ۲۰ سانتی‌متر بود. گیاهان پس از انتقال به محل مدل به خوبی شسته شده و گل و لای چسبیده به بافت‌های زیرسطحی آن برای جلوگیری از مشکل گرفتگی بستر و عدم ایجاد آلودگی ناخواسته در آزمایش‌ها، به خوبی پاک‌سازی شد. گیاه به‌صورت نشاکاری در مدل مورد نظر کاشته و با توجه به اینکه در مراحل اولیه کشت و استفاده از گیاه در شرایط آزمایش حاضر، به دلیل عدم ثبات ریشه و سازگاری با محیط کشت جدید آبیاری با زهاب طبیعی باعث ایجاد تنش به گیاه می‌شود، به مدت یک ماه آبیاری با آب معمولی انجام پذیرفت و پس از سپری شدن این مدت زمان، آبیاری با زهاب شبیه‌سازی شده و با سطوح مختلف غلظت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر

شکل (۲)، شماتیک مدل‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد که بستر مدل در هر آزمایش ابتدا توسط شن بادامی به ابعاد ۳-۳ mm (طبق استاندارد EPA510-B-17-003 مرکز حفاظت از محیط‌زیست آمریکا در کارایی مدل‌های تصفیه پساب) به‌عنوان ماده بستر به ارتفاع ۰/۱ متر پر شد، سپس با توجه توصیه شرکت افرازند زئولیت، مطابق دستورالعمل استفاده از زئولیت در بخش کشاورزی و بنابر نتایج تحقیقات متعدد صورت گرفته از زئولیت ارائه شده این شرکت، برای افزایش کارایی مناسب از زئولیت، در همه مدل‌های مورد بررسی، ترکیبی از شن و زئولیت کلینوپتیلولیت به نسبت ۷۰ به ۳۰ تهیه و بسته به نوع مدل مورد آزمایش در مدل قرار داده شد (Habibollahi and Hajjalizadeh, 2014). مدل توسط خاک زراعی مزارع جنوب استان خوزستان در ناحیه عمرانی ابوحمیظه شهرستان حمیدیه مطابق با مشخصات فیزیکی و شیمیایی جدول (۴) پر گردید.

نتایج و بحث

ارزیابی ساختار زئولیت کلینوپتیلولیت مورد بررسی

بهنظور ارزیابی ساختار زئولیت اصلاح شده و خام از روش‌های استاندارد XRD، XRF، FESEM استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips-XL30 با حداکثر ولتاژ حدود ۳۰ کیلوولت استفاده شد. به‌منظور آنالیز پراش اشعه ایکس از دستگاه Philips , Diffractometer Type PW1840، در شرایط ۴۰ کیلوولت و ۱۰۰ میلی‌آمپر استفاده شد. آنالیز عنصری کلینوپتیلولیت در جدول (۱) آمده است. چنانچه در جدول (۱) مشاهده می‌شود نسبت عنصر سیلیس به آلومینیم (Si/Al) (بیش از چهار بوده و بنابراین مطابق نظریه Boles زئولیت از نوع کلینوپتیلولیت است (Dang et al., 2009).

در گام بعدی مطابق شکل (۳)، با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و با توجه به هم‌خوانی این طیف با کارت‌های مرجع CAF.۱۳۸۳-۰۳۹-۰۰ و CAF.۱۱۶۱-۰۳۳-۰۰، مشخص شد که ترکیب‌های اصلی موجود در زئولیت کلینوپتیلولیت، $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_{17})\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ و کوارتز می‌باشد (Bish and Boak, 2001). به‌منظور تعیین مورفولوژی کلینوپتیلولیت خام و عامل‌دار شده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) تصاویر گرفته شده که در شکل (۴) ارائه گردیده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است نمونه‌های اصلاح سطحی شده در مقایسه با نمونه‌های خام کمی ریزتر شده‌اند که احتمالاً به دلیل خرد شدن جزیی ذرات زئولیت می‌باشد. در شکل (۴) بزرگ‌نمایی و مقیاس تصاویر برای هر تصویر به‌طور جداگانه زیر شکل آورده شده است. چنانچه در شکل (۴) مشاهده می‌گردد زنجیره‌های عامل اصلاحی مطابق آنچه در شکل (۱) به‌صورت شماتیک نشان داده شد، از سطح کلینوپتیلولیت به سمت بالا حرکت کرده و سر آزاد آن‌ها در فضا معلق است.

نیترات و دو، پنج و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر فسفات و دو، شش و ۱۰ دسی‌زیمنس بر متر شوری، در سه مرحله و هر آلاینده به‌صورت مجزا با اعمال غلظت‌های کم به زیاد انجام شد. به‌منظور جلوگیری از آثار پرمردگی آبیاری به‌صورت یک در میان مطابق یک برنامه آبیاری، با آلاینده و آب معمولی صورت پذیرفت. تراکم در نظر گرفته شده برای گیاه در بستر به‌صورت یکسان و با فاصله ۳۰ سانتی‌متر بود. نمونه‌برداری از مدل‌ها از مورخ ۱۳۹۸/۰۴/۰۱ لغایت ۱۳۹۸/۰۹/۱۵ صورت پذیرفت که در هر حالت از مدل‌های تعریف شده، به‌صورت روزانه و به‌مدت ۳۶ روز نمونه‌گیری انجام شد و پس از اتمام این بازه زمانی مدل تخلیه و سایر حالت‌های تعریفی در بازه زمانی مشابه مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه‌گیری در ساعت ۱۵ هر روز انجام می‌گرفت. تعداد نمونه‌ها در هر نوبت نمونه‌گیری شامل دو نمونه خروجی از مدل بود. نمونه‌گیری در ظروف پلی‌اتیلن به حجم ۸۰ میلی‌لیتر و از محل خروجی مدل انجام پذیرفت. به‌طور معمول به‌منظور جلوگیری از بروز تغییرات شیمیایی و زیستی در نمونه‌ها می‌توان آن‌ها را در دمای پایین نگهداری و انتقال داد، هر چند این امر تغییرات شیمیایی و زیستی را متوقف نمی‌کند، تنها زمانی که دمای نمونه به ۴۰- درجه برسد، تمامی فعالیت‌های زیستی به‌طور کامل متوقف می‌شود. به‌منظور جلوگیری از فعالیت‌های زیستی، مطابق دستورالعمل نمونه‌برداری و آزمایش آب و فاضلاب مؤسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی وزارت جهاد کشاورزی، از برخی مواد شیمیایی مانند کلروفورم و استات جیوه استفاده گردید و سپس در یک محفظه تاریک و در یخچال با دمای چهار درجه سانتی‌گراد تا روز آنالیز (حداکثر ۱۸ ساعت) نگهداری گردیدند.

جدول ۵- آنالیز گیاه نی براساس وزن تر

Table 5 - Analysis of straw plants based on wet weight

Materials	Percentage
Moisture	85
Raw Fat	24.1
Raw Fiber	13.4
Protein	22.1
Starchy material	55.6
Whole ash (minerals)	86.1

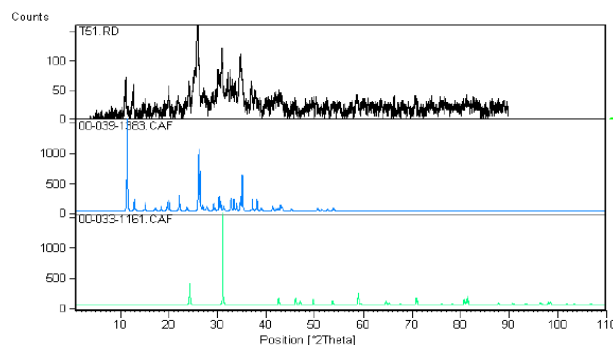


Fig. 3- XRD pattern of the ammonium-sulfate-modified clinoptilolite compared to the CAF.1383-039-00 card for Raw clinoptilolite and the CAF.1161-033-00 card for Quartz

شکل ۳- طیف XRD کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سولفات آمونیوم و مقایسه آن با کارت مرجع CAF.۱۳۸۳-۰۳۹-۰۰ برای کلینوپتیلولیت خام و کارت مرجع CAF.۱۱۶۱-۰۳۳-۰۰ برای کوارتز

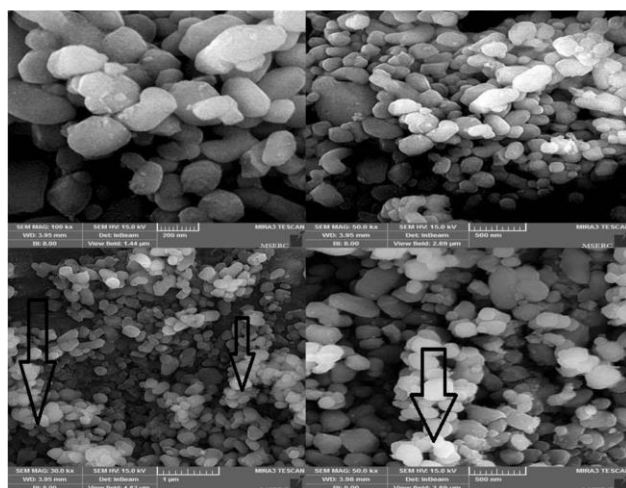


Fig. 4- FESEM images of raw (top) and ammonium-sulfate-treated (bottom) clinoptilolite

شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، دو تصویر بالا کلینوپتیلولیت خام و دو تصویر پایین عامل دار شده با سولفات آمونیوم

الی ۱۸ مرتبه افزایش نشان می‌دهد (Saadat and Nezamzadeh-Ejehieh, 2016). در توضیح این امر کافی است تا نگرشی بر شکل (۱) داشته باشیم که نشان می‌دهد عامل اصلاحی باعث ایجاد یک سطح دو لایه می‌گردد که در لایه اول صرفاً بار سطحی زئولیت کاهش یافته و در لایه دوم با ایجاد سرهای کاتیونی پتانسیل جذب آنیون‌هایی هم‌چون نیترات و فسفات بالا می‌رود که دقیقاً در نتایج این پژوهش این مهم تایید گردید. (Adinehvand et al., 2016).

ارزیابی تأثیر دما بر فرآیند

به‌منظور ارزیابی تأثیر این عامل بر فرآیند کاهش آلاینده‌ها در بازه ۱۵-۵۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد که اثر آن چنانچه در شکل (۶) ملاحظه می‌گردد در دماهای زیر ۵۰ درجه سانتی‌گراد ناچیز بوده است. هم‌چنین در اکثر مراجع به جز مواردی که هدف مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی می‌باشد، تغییرات دما تا محدوده ۴۰-۴۵ درجه سانتی‌گراد، تأثیر قابل توجهی بر راندمان حذف آلاینده‌ها (نیترات و فسفات) از آب ندارد چرا که برای آب‌های

ارزیابی تأثیر اندازه ذرات جاذب

با توجه به توضیحات ارائه شده، نمونه زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با پنج نوع اندازه مختلف مورد بررسی قرار گرفته که نتایج آن در شکل (۵) ارائه شده است. با توجه به شکل (۵)، مشخص می‌گردد که در آزمایش‌های انجام شده بیشترین میزان درصد حذف آلاینده‌ها به اندازه ۱۰۰۰ میکرومتر تعلق دارد. قطر ۱۰۰۰ میکرومتر زئولیت به‌عنوان قطر مناسب انتخاب شد. می‌توان در دسترس بودن مناسب‌تر سطح زئولیت برای آنیون‌های نیترات و فسفات و امکان اصلاح سطحی مناسب‌تر نسبت به سایر قطرها را در این امر دخیل دانست. چرا که با توجه به نتایج، می‌توان نتیجه گرفت که، با افزایش قطر ذرات زئولیت میزان حذف آلاینده‌ها نیز افزایش می‌یابد. آنچه مشخص است تأثیر نسبت سطح به اندازه ذرات است که با توجه قطرهای مورد استفاده این امر کاملاً مشهود است (He et al., 2016). هم‌چنین قابل ذکر است که بر اساس مطالعات صورت گرفته این موضوع به اثبات رسیده است که با اصلاح کلینوپتیلولیت میزان حذف نسبت به نمونه‌های خام بین ۱۳

اشباع شدن موقعیت‌های جذب و کاهش ظرفیت سایت‌های در دسترس روی سطح جاذب، میزان جذب آلاینده روند نزولی طی می‌کند. پیش از این Sharma و Solti (2012) در پژوهشی به منظور حذف نیترات از آب زیرزمینی توسط جاذب طبیعی به این نتایج دست یافته‌اند.

ارزیابی میزان بارگذاری جاذب بر فرآیند

برای بهینه‌سازی مقادیر جاذب مصرفی مقادیر دو، پنج، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ گرم جاذب مورد بررسی قرار گرفت که مقدار ۳۰ گرم به عنوان مقدار مناسب انتخاب شد. شکل (۸) رفتار این پارامتر را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌گردد، با افزایش میزان بارگذاری جاذب روند جذب صعودی بوده و در نقطه مناسب به بیشینه جذب می‌رسد و آن‌طور که به نظر می‌رسد از این پس شیب نمودار روند جذب علی‌رغم افزایش میزان جاذب کاهش و در ادامه ثابت باقی می‌ماند. زیرا با وجود افزایش سایت‌های فعال برای جذب آلاینده، بار آلودگی ثابت بوده و بنابراین افزایش سطح در دسترس برای جذب تغییری در روند کاهش میزان غلظت آلاینده ندارد (Moslemi Kouchesfahani et al., 2012). پیش از این نیز، Moslemi Kouchesfahani et al. (2012) در پژوهشی که به بررسی جذب نیترات توسط زئولیت کلینوپتیلولیت پرداخته بودند، به نتایج مشابه دست یافته‌اند.

زیرزمینی گردایان دما به صورت قابل توجهی وجود ندارد (Moslemi Kouchesfahani et al., 2012). که این استنتاج، با نتایج به دست آمده توسط Moslemi Kouchesfahani et al. (2012) که به بررسی جذب سرب توسط زئولیت کلینوپتیلولیت پرداخته بودند، مطابقت دارد.

ارزیابی تأثیر غلظت اولیه آلاینده‌های نیترات و فسفات بر فرآیند جذب

به منظور بررسی غلظت اولیه نیترات و فسفات بر فرآیند جذب، غلظت‌های اولیه ۲۰-۶۰-۸۰-۱۰۰-۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، برای نیترات و غلظت‌های اولیه دو، پنج، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، برای فسفات تهیه شده و فرآیند کاهش توسط کلینوپتیلولیت بررسی شد. شکل (۷) روند اثر غلظت اولیه آلاینده‌ها بر میزان جذب را نشان می‌دهد.

چنانچه مشاهده می‌شود به‌طور کلی با افزایش غلظت اولیه یون، افزایش میزان جذب در واحد جرم جاذب رخ می‌دهد. بیشترین میزان حذف نیترات در غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر رخ می‌دهد و این روند تا غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بصورت تقریباً ثابت ادامه دارد به طوری که یون‌های آلاینده قادرند با مکان‌های جذب موجود بر سطح جاذب برهم‌کنش داشته و لذا مقدار جذب بیشتری صورت گرفته است. از این غلظت به بعد با افزایش غلظت آلاینده به دلیل

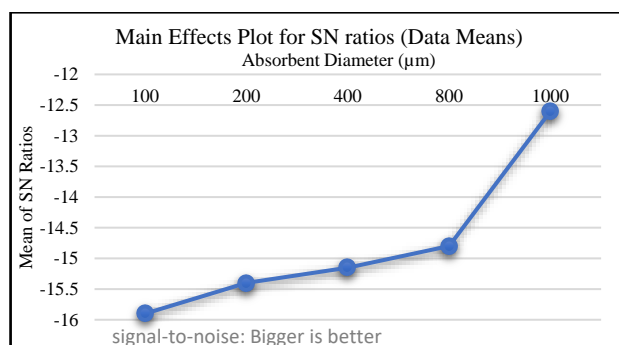


Fig.5- Effects of Zeolite particle size on removal of nitrate, phosphate and salinity pollutants with zeolite clinoptilolite

شکل ۵- اثر اندازه ذرات زئولیت بر حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری در حضور زئولیت کلینوپتیلولیت

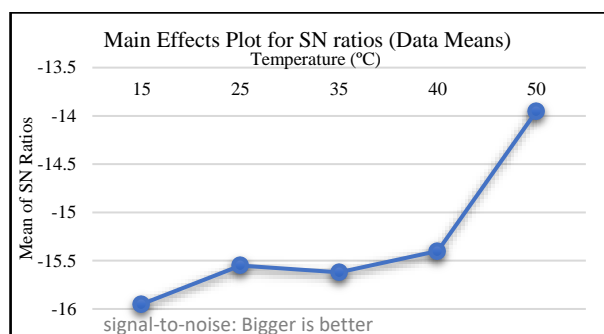


Fig. 6- Effects of temperature on removal of nitrate, phosphate and salinity pollutants with zeolite clinoptilolite

شکل ۶- اثر دما بر حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری در حضور زئولیت کلینوپتیلولیت

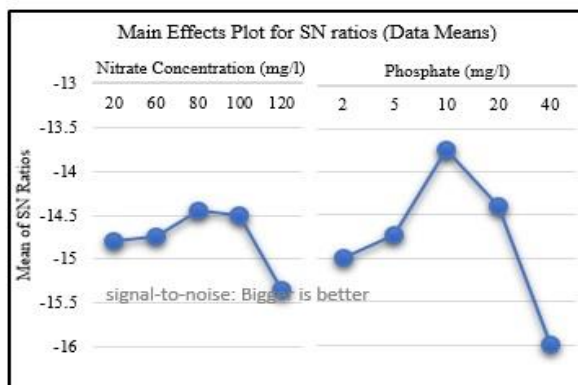


Fig. 7- Effects of initial nitrate and phosphate concentration on removal of nitrate, phosphate and salinity pollutants with zeolite clinoptilolite

شکل ۷- اثر غلظت اولیه نیترات و فسفات بر حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری در حضور ژئولیت کلینوپتیلولیت

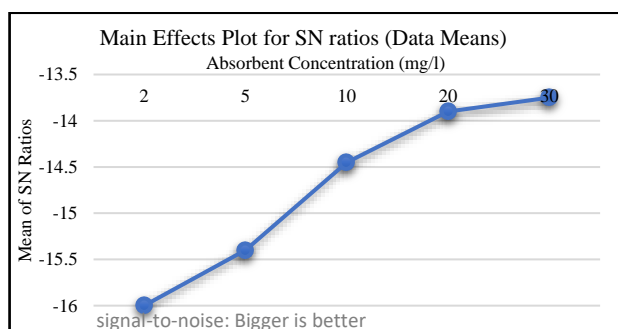


Fig. 8- Effect of adsorbent concentration on removal of nitrate, phosphate and salinity pollutants with zeolite clinoptilolite

شکل ۸- اثر میزان جاذب بر حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری در حضور ژئولیت کلینوپتیلولیت

بررسی تأثیر pH محلول بر فرآیند جذب با توجه به اهمیت بار سطحی روی جاذب در پدیده جذب لازم است تأثیر pH بر فرآیند در بازه pH دو تا ۱۰ بررسی گردد. نتایج این امر در شکل (۹) آورده شده است با ملاحظه شکل (۹) مشخص می‌گردد، pH برابر پنج به عنوان pH مناسب معرفی می‌گردد. با توجه به این مهم که نیترات و فسفات آنیون بوده‌اند و دارای بار منفی هستند و از سوی دیگر جاذب برای جذب بایستی دارای بار مثبت گردد. بنابراین در محیط اسیدی که بار محلول مثبت است بیشترین میزان تماس آلاینده‌ها با سطح جاذب فراهم شده و بالاترین راندمان در pH برابر پنج به وقوع می‌پیوندد. شایان ذکر است که اکثر تحقیقات صورت گرفته، به خصوص در مواردی که جاذب طبیعی به‌وسیله اسید اصلاح گردیده است، بر این یافته اشاره دارند (Bhatnagar and Sillanpää, 2011).

بررسی تأثیر pH محلول بر فرآیند جذب

ارزیابی تأثیر زمان بر فرآیند در آخرین مرحله با توجه به اهمیت زمان تماس آلاینده با سطح، اثر زمان تماس در بازه زمانی ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که زمان مناسب حدود ۹۰ دقیقه به‌دست آمد، و از آن زمان به بعد با توجه به اشباع شدن سایت‌های جذب جاذب، با کاهش روند جذب مواجه خواهیم شد که با نتایج به‌دست آمده توسط

ارزیابی تأثیر زمان بر فرآیند

چنانچه مشاهده می‌شود، به‌طور کلی با افزایش میزان شوری، افزایش میزان جذب در واحد جرم جاذب رخ می‌دهد و از EC برابر هشت به بعد شیب افزایش ظرفیت جذب شوری ملایم‌تر شده و بیشترین میزان جذب شوری در EC برابر ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر رخ می‌دهد. بر این اساس مطابق نتایج به‌دست آمده می‌توان به این نتیجه پی برد که به‌طور کلی با افزایش شوری از حد ۱۲ دسی‌زیمنس به بعد، از توانایی و کارایی جاذب در حذف شوری و سایر آلاینده‌ها کاسته خواهد شد. پیش از این Tangsir et al. (2018) در پژوهشی به‌منظور بررسی اثر شوری بر عملکرد بسترهای دیتریفیکاسیون در حذف نیترات توسط جاذب طبیعی باگاس نیشکر و خاک به این نتایج دست یافته‌اند.

ارزیابی تأثیر غلظت شوری (EC) بر فرآیند جذب

به‌منظور بررسی اثر EC بر فرآیند جذب، مقادیر شوری به میزان چهار، شش، هشت، ۱۰ و ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر، تهیه شده و فرآیند کاهش توسط کلینوپتیلولیت بررسی شد. شکل (۱۱) روند اثر غلظت اولیه آلاینده‌ها بر میزان جذب را نشان می‌دهد.

پس از بررسی تأثیر pH محلول بر فرآیند جذب، به‌دست آمده است که pH برابر پنج به عنوان pH مناسب معرفی می‌گردد. با توجه به این مهم که نیترات و فسفات آنیون بوده‌اند و دارای بار منفی هستند و از سوی دیگر جاذب برای جذب بایستی دارای بار مثبت گردد. بنابراین در محیط اسیدی که بار محلول مثبت است بیشترین میزان تماس آلاینده‌ها با سطح جاذب فراهم شده و بالاترین راندمان در pH برابر پنج به وقوع می‌پیوندد. شایان ذکر است که اکثر تحقیقات صورت گرفته، به خصوص در مواردی که جاذب طبیعی به‌وسیله اسید اصلاح گردیده است، بر این یافته اشاره دارند (Bhatnagar and Sillanpää, 2011).

سطوح که در جدول (۶) ارائه شده است، میزان جذب نیترات، فسفات و شوری به ترتیب برابر ۶۳ درصد، ۳۹ درصد و ۷۹ درصد به دست آمد که با پیش‌بینی روش تاگوچی که میزان جذب در بهترین سطوح را برای آلاینده‌های مذکور به ترتیب برابر ۶۷ درصد، ۴۲ درصد و ۸۱ درصد برآورد نموده تقریباً مطابقت دارد.

بهترین شرایط جذب در آزمایش‌های ناپیوسته

پس از انجام آزمایش‌ها طبق دستور کار روش تاگوچی، سطوح مناسب هر یک از هشت پارامتر مورد بررسی، مطابق جدول (۶)، با بیشترین تأثیر در فرآیند جذب توسط جاذب کلینوپتیلولیت و بازده کلی جذب توسط جاذب تعیین گردید. با انجام آزمایش تحت بهترین

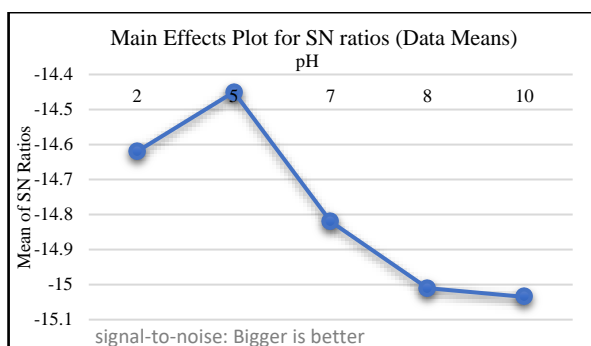


Fig.9- Effects of pH on removal of nitrate, phosphate and salinity pollutants with zeolite clinoptilolite
 شکل ۹- بررسی اثر pH بر حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری در حضور زئولیت کلینوپتیلولیت

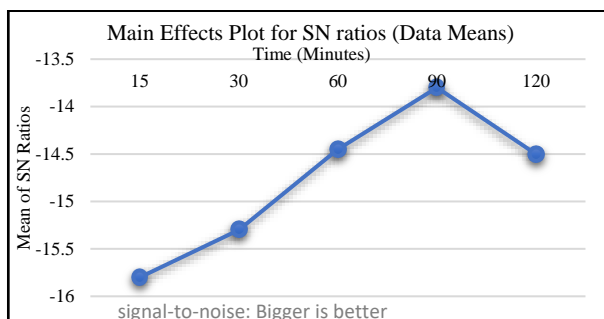


Fig.10- Effects of contact time on removal of nitrate, phosphate and salinity pollutants with zeolite clinoptilolite

شکل ۱۰- اثر زمان تماس بر حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری در حضور زئولیت کلینوپتیلولیت

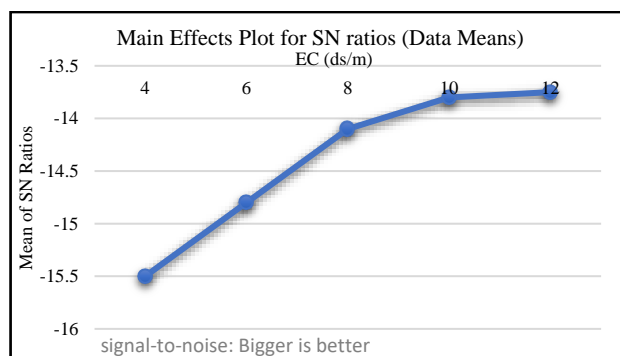


Fig.11- Effects of EC rate on removal of nitrate, phosphate and salinity pollutants with zeolite clinoptilolite

شکل ۱۱- اثر میزان EC بر حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری در حضور زئولیت کلینوپتیلولیت

جدول ۶- بهترین سطوح پارامترهای مورد آزمایش

Table 6- Suitable parameter levels

Parameter	Unit	Suitable level
PH	-	5
Absorbent diameter	μm	1000
Nitrate concentration	mg/lit	80
Phosphate concentration	mg/lit	10
Salinity concentration (EC)	ds/m	12
Absorbent concentration	gr/lit	30
Contact time	Min	90
Temperatur	$^{\circ}C$	50

جدول ۷- جدول تجزیه واریانس پارامترهای مورد آزمایش

Table 7- ANOVA for experimental parameters

Parameters	Degree of freedom	Root square	Mean Square	F	P
Zeolite particle diameter	4	11.31	2.83	0.33	0.809 ^{ns}
Initial nitrate concentration	4	219.35	54.84	8.64	*0.033
Initial phosphate concentration	4	137.64	34.41	5.94	*0.021
Salinity concentration	4	21.34	5.34	0.81	0.331 ^{ns}
Temperature	4	134.13	33.53	5.14	*0.056
Zeolite concentration	4	13.17	3.29	0.59	0.729 ^{ns}
pH	4	19.00	4.75	0.71	0.684 ^{ns}
Contact time	4	137.91	34.48	6.09	*0.042
Error	4	34.76	8.69		
Total	36	43/728			

*Difference significant at the 5% level.

ns: Non-significant

شده، تغییر در میزان غلظت آلاینده‌ها مشاهده گردید که در راستای جبران آن و همچنین ایجاد غلظت‌های مشابه با شرایط مناسب به‌دست آمده، مطابق رابطه رقیق‌سازی، از طریق اضافه کردن محلول‌های استاندارد آلاینده‌های نیترات و فسفات، اسید هیدروکلریک برای تنظیم اسیدیته زهاب و همچنین اضافه کردن نمک سدیم کلراید برای تنظیم شوری در دمای محیط، انجام پذیرفت. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، به‌دلیل اینکه در جریان آب‌های زیرزمینی، گرادیان دما به‌صورت قابل توجهی وجود ندارد و اثر دما در محدوده زیر ۵۰ درجه سانتی‌گراد ناچیز محاسبه گردید، همچنین نظر به اینکه در دوره انجام آزمایش‌های جذب پیوسته، شرایط دمای منطقه کم‌تر از محدوده ۴۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داشت، لذا اثر دما در آزمایش‌های جذب پیوسته حذف گردید و شرایط دمایی طبیعی منطقه که در محدوده ۱۵-۲۵ درجه سانتی‌گراد بود، لحاظ گردید. چگونگی تغییرات راندمان حذف آلاینده‌های موجود در زهاب ورودی به مدل‌ها نسبت به تغییرات غلظت آلاینده ورودی و حالت‌های مختلف مورد آزمایش و شاهد در جداول (۸) الی (۱۰) آورده شده است.

آنالیز آماری داده‌های حاصل از تحقیق با استفاده از نرم‌افزار Minitab مطابق جدول (۷) انجام پذیرفت. حداقل، حداکثر، میانگین و انحراف از معیار (SD) داده‌ها تعیین گردید. به‌منظور بررسی معناداری و همبستگی داده‌های تحقیق، آزمون‌های ANOVA و رگرسیون با استفاده از نرم‌افزار مذکور انجام گرفت. نمودارهای مورد نیاز نیز با استفاده از نرم‌افزار MS Excel رسم گردید. بر اساس تحلیل‌های آماری نرم‌افزار Minitab در جدول (۷)، اثر هشت پارامتر مورد بررسی برای حذف آلاینده‌های نیترات و فسفات و شوری توسط ژئولیت کینوپتیلولیت تحلیل گردید. همان‌طور که مشاهده می‌گردد که غلظت نیترات و فسفات اولیه محلول، دما و زمان ماند مورد مطالعه در سطح پنج درصد که توسط روش تحلیل آزمایش‌های تاگوچی در نظر گرفته می‌شود، اثر معنی‌دار بر بازدهی حذف داشته است.

آزمایش‌های جذب پیوسته

با توجه به محدود بودن ظرفیت متبوع زهاب ورودی به سامانه‌ها، pH و غلظت آلاینده‌های ورودی در کلیه حالت آزمایش بر اساس مقادیر مناسب به‌دست آمده از آزمایش‌های جذب ناپیوسته، به‌صورت یکسان و دارای مقادیر pH برابر پنج، ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفات و شوری ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر در نظر گرفته شد. خاطر نشان می‌سازد به‌دلیل نگهداری زهاب جمع‌آوری

جدول ۸- نتایج تغییرات غلظت آلاینده نیترات در مدل‌های مورد آزمایش (بازه زمانی شش روزه)

Table 8- Nitrate concentration variations in experimental models (over a six-day interval)

Blank Sample (D0)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	79.199	73.35	70.906	65.844	60.646	55.456	52.179
	Re%	1.00%	8.31%	11.37%	17.70%	24.19%	30.68%	34.78%
Zeolite around the drainage area (D1)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	70.59	63.93	58.23	53.82	48.72	39.60	32.23
	Re%	12%	20%	27%	33%	39%	50%	59.72%
Zeolite around the root zone (D2)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	75.23	67.40	62.30	59.27	47.51	36.75	33.65
	Re%	6%	16%	22%	26%	41%	54%	57.94%
Zeolite on the soil surface (D3)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	79.86	77.95	72.275	67.55	58.175	38.60	36.875
	Re%	0.18%	2.56%	9.66%	15.56%	27.28%	51.75%	53.91%

جدول ۹- نتایج تغییرات غلظت آلاینده فسفات در مدل‌های مورد آزمایش (بازه زمانی شش روزه)

Table 9- Phosphate concentration variations in experimental models (over a six-day interval)

Blank Sample (D0)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	10	9.8684	9.734	9.603	9.479	9.344	9.229
	Re%	0.00%	1.31%	2.65%	3.97%	5.26%	6.53%	7.77%
Zeolite around the drainage area (D1)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	9.13	8.79	8.40	8.03	7.69	7.37	7.07
	Re%	8.70%	12.14%	16.03%	19.67%	23.08%	26.28%	29.28%
Zeolite around the root zone (D2)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	9.62	9.30	8.94	8.59	8.27	7.96	7.67
	Re%	3.80%	6.99%	10.63%	14.06%	17.30%	20.36%	23.26%
Zeolite on the soil surface (D3)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	9.84	9.65	9.416	9.191	8.973	8.760	8.552
	Re%	1.60%	3.50%	5.84%	8.08%	10.27%	12.40%	14.48%

جدول ۱۰- نتایج تغییرات میزان EC در مدل‌های مورد آزمایش (بازه زمانی شش روزه)

Table 10- EC amount variations in experimental models (over a six-day interval)

Blank Sample (D0)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	15.556	13.53	12.122	11.083	9.158	7.97	7.627
	Re%	-29.64%	-12.75%	-1.02%	7.63%	23.68%	33.58%	36.45%
Zeolite around the drainage area (D1)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	14.12	10.75	9.44	8.53	5.15	3.11	2.70
	Re%	-17.65%	10.44%	21.37%	28.96%	57.10%	74.07%	77.47%
Zeolite around the root zone (D2)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	12.33	9.24	8.06	7.24	5.72	4.31	3.71
	Re%	-2.76%	22.96%	32.85%	39.67%	52.35%	64.12%	69.07%
Zeolite on the soil surface (D3)	#	D0-1	D0-6	D0-12	D0-18	D0-24	D0-30	D0-36
	Ce	12.647	9.454	8.229	7.385	5.819	4.369	3.761
	Re%	-5.40%	21.21%	31.42%	38.46%	51.50%	63.58%	68.66%

D0 و D3، D2، در صد و پس از آن به ترتیب در مدل‌های D0 و D3، D2، برابر با ۲۳/۲۶ درصد، ۱۴/۴۸ درصد و ۷/۷۷ درصد مشاهده گردید. میزان کاهش شوری (EC)، با مقدار ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر، در مدل‌های مورد بررسی، بیشترین راندمان حذف در مدل D1 برابر ۷۷/۴۷ درصد و پس از آن به ترتیب در مدل‌های D2، D3 و D0 برابر با ۶۹/۰۷ درصد، ۶۸/۶۶ درصد و ۳۶/۴۵ درصد مشاهده گردید. تأثیر وجود گیاه نی (Phragmites australis) بر حذف آلاینده‌ها و شوری، در مدل‌های مورد بررسی، ارزیابی گردید. مطابق

به منظور بررسی راندمان حذف نیترات، در تمام مدل‌های مورد بررسی، درصدهای حذف نیترات، با غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، بیشترین راندمان حذف در مدل D1 برابر ۵۹/۷۲ درصد و پس از آن به ترتیب در مدل‌های D2، D3 و D0 برابر با ۵۷/۹۴ درصد، ۵۳/۹۱ درصد و ۳۴/۷۸ درصد مشاهده گردید.

در مدل‌های مورد بررسی، درصدهای حذف فسفات، با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، بیشترین راندمان حذف در مدل D1 برابر

نتایج راهبری تغییرات میزان جذب آلاینده‌ها و شوری و راندمان حذف آن‌ها در شکل‌های (۱۲) الی (۱۷) آمده است. همان‌طور که نشان داده شده است، به‌طور کلی با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان چنین بیان داشت که در شرایط وجود ژئولیت کلینوپتیلولیت در اطراف محیط زهکش، در حذف نیترات با غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، فسفات با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و EC با مقدار ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر، علاوه بر ایجاد شرایط فیلتر طبیعی مناسب، راندمان حذف بالاتری نسبت به سایر مدل‌های مورد بررسی از خود نشان می‌دهد.

جدول (۳) تمامی مدل‌های تعریفی D1، D2 و D3 که در حالت وجود گیاه مورد بررسی قرار گرفته بودند، پس از اتمام دوره ۳۶ روزه مربوط به خود، با خارج نمودن گیاه از مدل، به مدت پنج روز در حالت بدون کشت گیاه نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که در صورت وجود گیاه در مدل، راندمان حذف با رشد بیشتری مواجه بوده و مقدار تأثیر این پارامتر به‌ترتیب در حذف نیترات، فسفات و EC بیشتر است. در شرایط مناسب انجام آزمایش، بررسی تغییرات راندمان حذف آلاینده‌های نیترات و فسفات در مدل نشان داد که وجود گیاه نی، به‌طور متوسط سبب افزایش ۲۰-۱۰ درصدی راندمان می‌شود (Hii et al., 2009).

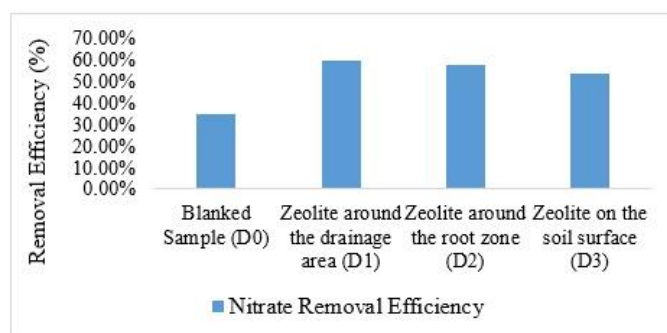


Fig. 12- The extent of nitrate removal from drainage water in different models

شکل ۱۲- مقایسه میزان حذف نیترات از زهاب در مدل‌های مختلف مورد بررسی

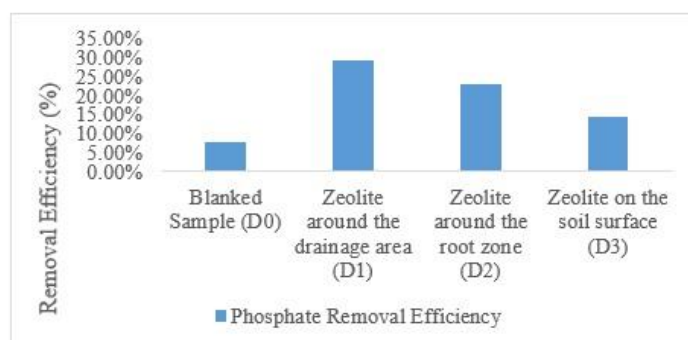


Fig. 13- The extent of phosphate removal from drainage water in different models

شکل ۱۳- مقایسه میزان حذف فسفات از زهاب در مدل‌های مختلف مورد بررسی

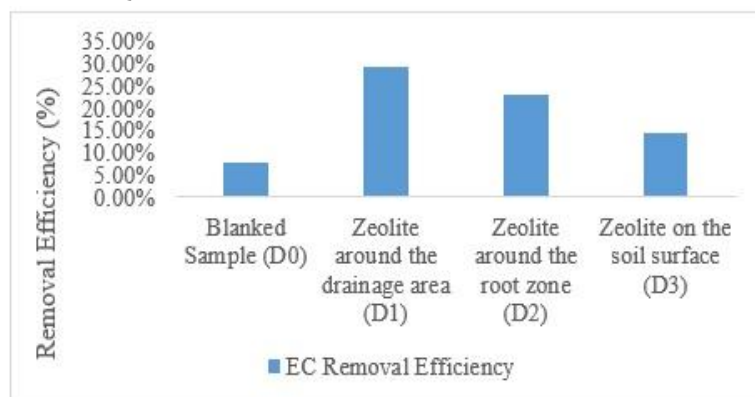


Fig. 14- The extent of EC reduction from drainage water in different models

شکل ۱۴- مقایسه میزان کاهش EC از زهاب در مدل‌های مختلف مورد بررسی

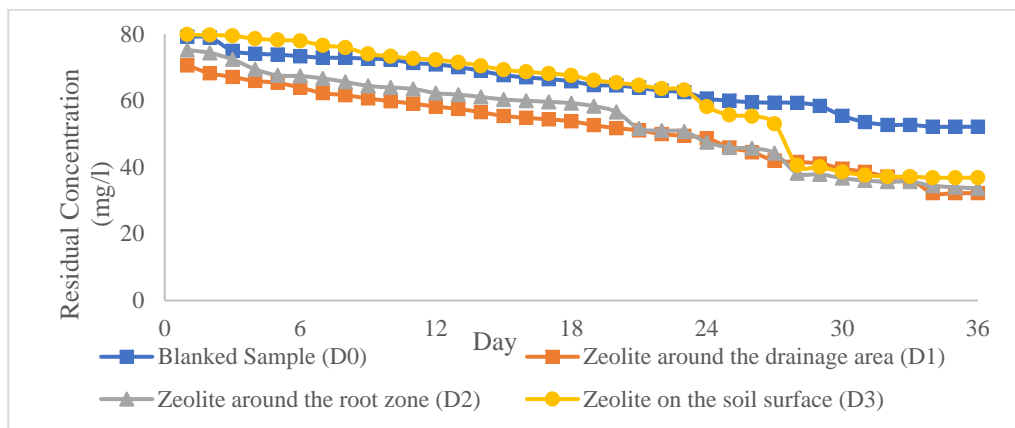


Fig. 15- The process of nitrate removal from drainage water in different models

شکل ۱۵- مقایسه روند حذف نیترات از زهاب در مدل های مختلف مورد بررسی

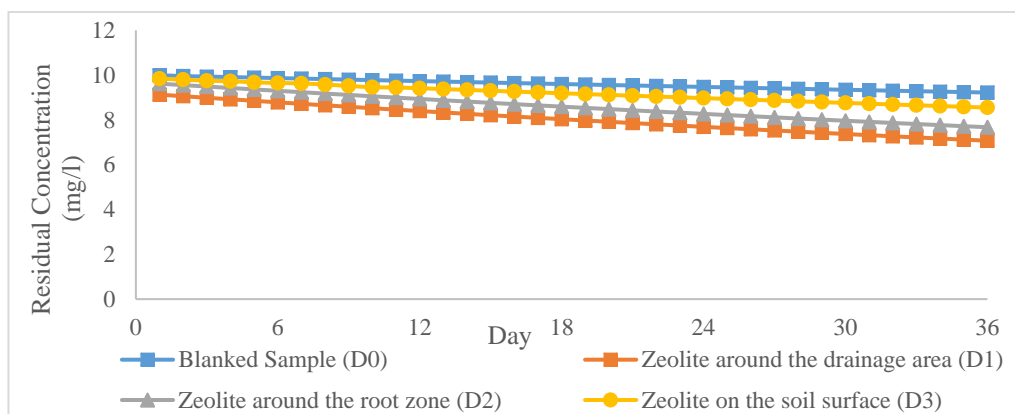


Fig. 16- The process of phosphate removal from drainage water in different models

شکل ۱۶- مقایسه روند حذف فسفات از زهاب در مدل های مختلف مورد بررسی

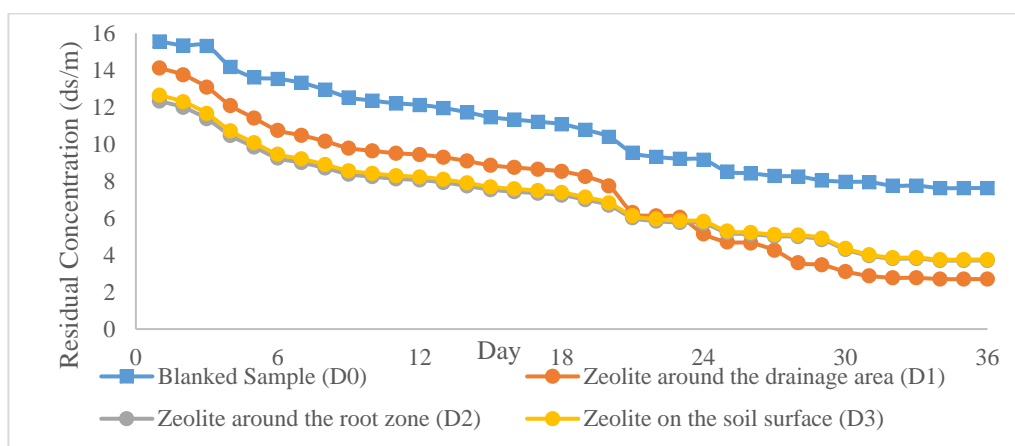


Fig. 17- The process of EC reduction from drainage water in different models

شکل ۱۷- مقایسه روند کاهش EC از زهاب در مدل های مختلف مورد بررسی

نتیجه گیری

در این مطالعه به منظور بررسی اثر پارامترهای تأثیرگذار بر حذف آلاینده های نیترات، فسفات و شوری توسط جاذب کلینوپتیلولیت، در شرایطی که قطر ذرات جاذب برابر ۱۰۰۰

روندهای حذف فسفات را می توان در جذب سطحی توسط ذرات بستر، ترسیب شیمیایی، فعالیت های میکروبی و برداشت توسط گیاهان و میکروارگانیسم های موجود در محیط کشت خلاصه نمود.

به ترتیب در حذف نیترات، فسفات و شوری از خود نشان می‌دهد و پس از آن به ترتیب در حالتی که جاذب در محیط ریشه گیاه و سطح زمین حضور داشته باشد، با عملکرد مناسب برخوردار خواهیم بود. این بدان معنا است که جاذب کلینوپتیلولیت در شرایطی که در اطراف محیط زهکش کارگذاری شود، علاوه بر اینکه می‌تواند به عنوان فیلتر طبیعی مورد استفاده قرار گیرد، قادر به حذف حداکثری و قابل قبول آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری می‌باشد. تأثیر وجود گیاه نی (*Phragmites australis*) بر حذف آلاینده‌ها و شوری، در مدل‌های مورد بررسی نشان داد که در صورت وجود گیاه در مدل، راندمان حذف نهایی بالاتر بوده و مقدار تأثیر این پارامتر در حذف نیترات بیشتر است به طوری که راندمان حذف نیترات هنگام وجود گیاه نی، به طور متوسط ۲۰-۱۰ درصد افزایش می‌یابد. روندهای حذف فسفات را می‌توان در جذب سطحی توسط ذرات بستر، ترسیب شیمیایی، فعالیت‌های میکروبی و برداشت توسط گیاهان و میکروارگانیسم‌های موجود در محیط کشت خلاصه نمود.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه دوره دکتری تخصصی در دانشکده مهندسی آب و محیط زیست دانشگاه شهید چمران اهواز استخراج شده است. بدین وسیله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه N:SCU.WI98.280 تشکر و قدردانی می‌گردد. همچنین نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از کارکنان آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران اهواز و جناب آقای مهندس رجبی مدیریت محترم شرکت افرازند زئولیت که ما را در انجام و ارتقاء کیفی این پژوهش یاری دادند، اعلام نمایند.

میکرومتر، غلظت جاذب برابر ۳۰ گرم بر لیتر، pH برابر پنج، غلظت آلاینده‌های ورودی دارای مقادیر، ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفات و شوری ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر، زمان ماند برابر ۹۰ دقیقه و دمای محیط برابر ۵۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شود، با بازدهی حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری به ترتیب برابر ۶۳ درصد، ۳۹ درصد و ۷۹ درصد مواجه خواهیم شد. بر اساس تحلیل‌های آماری نرم‌افزار Minitab، اثر هشت پارامتر مورد بررسی برای حذف آلاینده‌های نیترات، فسفات و شوری توسط زئولیت کلینوپتیلولیت نشان داد که غلظت نیترات و فسفات اولیه محلول، دما و زمان ماند مورد مطالعه در سطح پنج درصد اثر معنی‌دار بر بازدهی حذف داشته است.

به منظور بررسی راندمان حذف نیترات، در تمام مدل‌های مورد بررسی، درصد‌های حذف نیترات، با غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، بیشترین راندمان حذف در مدل D1 برابر ۵۹/۷۲ درصد و پس از آن به ترتیب در مدل‌های D3، D2 و D0 برابر با ۵۷/۹۴ درصد، ۵۳/۹۱ درصد و ۳۴/۷۸ درصد مشاهده گردید. در مدل‌های مورد بررسی، درصد‌های حذف فسفات، با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، بیشترین راندمان حذف در مدل D1 برابر ۲۹/۲۸ درصد و پس از آن به ترتیب در مدل‌های D3، D2 و D0 برابر با ۲۳/۲۶ درصد، ۱۴/۴۸ درصد و ۷/۷۷ درصد مشاهده گردید. میزان کاهش شوری (EC)، با مقدار ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر، در مدل‌های مورد بررسی، بیشترین راندمان حذف در مدل D1 برابر ۷۷/۴۷ درصد و پس از آن به ترتیب در مدل‌های D3، D2 و D0 برابر با ۶۹/۰۷ درصد، ۶۸/۶۶ درصد و ۳۶/۴۵ درصد مشاهده گردید.

با استفاده از این سطح پارامترها در مدل‌های زهکشی مورد مطالعه، مدل زهکشی در حالتی که جاذب کلینوپتیلولیت در اطراف محیط زهکش قرار داشت (D1) مطابق جداول (۸) الی (۱۰) با راندمان حذفی برابر ۵۹/۷۲ درصد، ۲۹/۲۸ درصد و ۷۷/۴۷ درصد

References

- 1- Adinehvand, J., Shokuhi Rad, A. and Tehrani, A.S., 2016. Acid-treated zeolite (clinoptilolite) and its potential to zinc removal from water sample. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(11), pp.2705-2712.
- 2- Bhatnagar, A. and Sillanpää, M., 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*. 168(2), pp.493-504.
- 3- Bibiano-Cruz, L., Garfias, J., Salas-García, J., Martel, R. and Llanos, H., 2016. Batch and column test analyses for hardness removal using natural and homoionic clinoptilolite: breakthrough experiments and modeling. *Sustainable Water Resources Management*, 2(2), pp.183-197.
- 4- Bish, D.L. and Boak, J.M., 2001. Clinoptilolite-heulandite nomenclature. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), pp.207-216.
- 5- Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vu, T. and Lohi, A., 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Bioresource technology*, 100(1), pp.211-219.
- 6- EPA, (2012). 2012 Edition of the drinking water standards and Health Advisors. *United States Environmental Protection Agency*, EPA822-S-12-001, USA.

- 7- Eshraghi, F. and Nezamzadeh-Ejhih, A., 2018. EDTA-functionalized clinoptilolite nanoparticles as an effective adsorbent for Pb (II) removal *Environmental Science and Pollution Research*. 11, pp.127-133.
- 8- Farzad, N., 2017. Using Natural Zeolite in Planting Bed to Retain Water and Prevent Fertilizer Leaching. in *1st National Conference on Water Management Approach to Optimize Water Use in Agriculture, Hamedan, Permanent Secretariat*. (In Persian).
- 9- Gupta, V.K., Agarwal, S.h., Fakhri, A.M. and Sadeghi, A.N., 2017. Application of response surface methodology to optimize the adsorption performance of a magnetic graphene oxide nanocomposite adsorbent for removal of methadone from the environment. *J Colloid Interf Sci*, 497, pp.193–200.
- 10- Habibollahi, S. and Hajjalizadeh, A., 2014. TDS Reduction of Industrial Effluent Using Natural Zeolite. in *1st National Conference on the Environment, Dehaghan, Payame Nour University of Dehaghan*. (In Persian).
- 11- He, K., Chen, Y., Tang, Z. and Hu, Y., 2016. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), pp.2778–2788.
- 12- Hii, S.L., Yong, S.Y. and Wong, C.L., 2009. Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on *Turbinaria conoides* (Phaeophyta). *Journal of applied phycology*, 21(5), pp.625-631.
- 13- Kashefiolasl, M., Hasani, A. and Naserkhaki, E., 2017. Removal of Nitrate Anion from Water by Surfactant Modified Carbonate Cancrinite Zeolite. in *International Symposium on Chemical Engineering and Materials Research, Tehran. Farzin Sustainable Scientific and Industry Development Center*. (In Persian).
- 14- Moslemi Kouchesfahani, M., Navabian, M. and Ismaili Varki, M., 2012, Comparison of the efficiency of natural zeolite and modified zeolite in reducing nitrate from polluted waters, in *6th National Conference and Specialized Exhibition of Environmental Engineering, Tehran, Iran*. (In Persian).
- 15- Pandey, P.K., Sharma, S.K. and Sambhi, S.S., 2015. Removal of lead (II) from waste water on zeolite-NaX. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), pp.2604-2610.
- 16- Physical and Chemical Properties of Drinking Water, in ISIRI 1053 Standard. (In Persian).
- 17- Saadat, M. and Nezamzadeh-Ejhih, A., 2016. Clinoptilolite nanoparticles containing HDTMA and Arsenazo III as a sensitive carbon paste electrode modifier for indirect voltammetric measurement of Cesium ions. *Electrochimica Acta*, 217, pp.163-170.
- 18- Sharma, S.K. and Sobti, R.C., 2012. Nitrate removal from ground water: a review. *Journal of Chemistry*, 9(4), pp.1667-1675.
- 19- Taghdisian, H., Tasharofi, S. and Hosseinnia, A., 2018. Nitrate Reduction Using Zeolite Clinoptilolite: Kinetic Investigation and Evaluation of Effective Process Parameters. in *5th International Conference on Applied Research in Chemistry and Chemical Engineering with an emphasis on indigenous technology in Iran, Tehran. The Society of Indigenous Technologies of Iran*. (In Persian).
- 20- Tangsir, S., Naseri, A., Moazed, H., Hashemi Garm Darreh, S. and Boroumand Nasab, S., 2018. Investigation of the effect of salinity on the performance of denitrification substrates obtained from soil and sugarcane bagasse for nitrate removal. *Iranian Journal of Water Research*, 12 (3), pp.51-60. (In Persian).
- 21- Yargholi, B. and Azarneshan, S., 2014. Water and wastewater sampling and analysis instructions. *Agricultural Technical and Engineering Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization, Ministry of Jihad Agriculture*. (In Persian).