

## بررسی اثر عوامل محیطی و هیدرولیکی بر میزان حذف فسفر پساب کشاورزی توسط سنگ آهک

فرشته زادجانعلی چوبری<sup>۱</sup>، مریم نوایان<sup>۲\*</sup>، مجید وظیفه دوست<sup>۳</sup> و مهدی اسمعیلی ورکی<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی آب دانشکده علوم کشاورزی دانشگاه گیلان

۲. استادیار، گروه مهندسی آب دانشکده علوم کشاورزی دانشگاه گیلان

۳. استادیار، گروه مهندسی آب دانشکده علوم کشاورزی دانشگاه گیلان

۴. استادیار، گروه مهندسی آب دانشکده علوم کشاورزی دانشگاه گیلان

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۵/۲۲ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۷/۲۲)

### چکیده

با توجه به افزایش جمعیت و حادث شدن بحران کمبود آب در سال‌های اخیر، استفاده مجدد از پساب کشاورزی به عنوان یک راهکار مد نظر قرار گرفته است. فسفر یکی از آلاینده‌های پساب کشاورزی است که حد غیر مجاز آن باعث تخریب اکوسیستم آبیان، کاهش کیفیت و خوراکوری منابع آبی می‌شود. در پژوهش حاضر، روند حذف فسفر توسط سنگ آهک و اثر برخی از عوامل مانند اندازه ذرات آهک، دما، pH بر میزان حذف فسفر و همچنین اثر هیدرولیک جریان بر ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا آزمایش‌های سینتیک جذب سنگ آهک، استخراج ایزوترم جذب تحت معادله لانگمیر و فرندلیچ در مقیاس آزمایشگاهی و ساخت مدل فیزیکی کانال زهکش در ابعاد ۱۵×۱۵×۲۰ (طول× ارتفاع× عرض) سانتی‌متر در دانشگاه گیلان به منظور بررسی اثر هیدرولیک جریان در دو دبی ۰/۰۵ و ۰/۱ لیتر بر ثانیه بر ایزوترم جذب انجام شد. آزمایش سینتیک نشان داد که میزان حذف فسفر توسط سنگ آهک بعد از ۳۰ ساعت ثابت شد. در دو اندازه سنگ آهک (۱-۰/۵ میلی‌متر و ۵-۳ میلی‌متر) تفاوت معنی‌داری از نظر درصد حذف فسفر دیده نشد. تغییر pH از ۲ به ۶ منجر به کاهش درصد حذف فسفر گردید و افزایش آن از ۶ تا ۱۱ روند افزایشی درصد حذف را نشان داد. حد مطلوب pH برای حذف فسفر توسط سنگ آهک در حالت کلیایی به دست آمد. افزایش دما از ۲۲ به ۳۰ درجه سانتی‌گراد روند نزولی درصد حذف فسفر را در پی داشت به طوری که با هر یک درجه افزایش دما، حذف فسفر حدود ۳ درصد کاهش یافت. بررسی ایزوترم، تطابق خوب معادله فرندلیچ را توسط سنگ آهک نشان داد. در آزمایش‌های مدل فیزیکی کانال زهکش، دبی کمتر نتایج بهتری در حذف فسفر به همراه داشت. مقایسه آماری ایزوترم جذب (شرایط کنترل شده آزمایشگاهی) و مدل فیزیکی کانال زهکش، تفاوت معنی‌دار نتایج حذف فسفر در دو مقیاس و بسنده نکردن به نتایج آزمایشگاهی جهت طراحی و کاربرد حوضچه‌های حذف فسفر را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: ارتوفسفات، ایزوترم، دما، سینتیک جذب، pH.

### مقدمه

(Hasanoghli et al., 2002; Abedi and Najafi, 2001). به طور

حتم یکی از ره‌یافت‌های دستیابی به این مهم، به‌کارگیری پساب کشاورزی در جهت اصلاح الگوی مصرف آب زراعی و کمک به استقرار نظام پایدار توسعه کشاورزی می‌باشد. پساب‌ها در گذشته عموماً نه برای حفظ منابع آبی و بحث کمبود آب، بلکه به علت وجود مواد مغذی حیوانی- انسانی موجود در پساب و نقش آن در بهبود کیفیت محصولات زراعی مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند. یکی از مسائلی که در هنگام استفاده مجدد پساب کشاورزی در آبیاری و یا تخلیه به منابع آب باید مورد توجه قرار گیرد رعایت غلظت استاندارد آلاینده‌های موجود در پساب است. فسفر یکی از آلاینده‌های اصلی پساب کشاورزی محسوب می‌شود که منشاء آن رسوبات غنی‌شده از فسفات آلی و غیرآلی

رشد روز افزون جمعیت، همگام با گسترش فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی برای تأمین مواد غذایی از یک سو و خشکسالی‌های پی‌درپی در سال‌های اخیر از سوی دیگر، موجب شده است که منابع موجود آب‌های شیرین سطحی در اکثر کشورهای واقع در کمربند مناطق خشک به اوج بهره‌برداری خود برسد و در نتیجه فشار بیش از اندازه به منابع آب وارد آید. یکی از راهکارهای اصلی برای مقابله با مسئله بحران آب، استفاده بهینه از آب‌های نامتعارف موجود و کاربرد زنجیره‌های متناسب با تغییر کیفیت آن در بخش‌های متنوع مصرف می‌باشد

روی موادی با ظرفیت بالای جذب فسفر صورت گرفته است (Sakadevan and Bavor, 1998; Angel, 1999; Johansson, 2006; Johansson Westholm, 1999). پژوهش‌های بسیاری به منظور بررسی میزان تاثیر جاذب‌های آهک، آهک و زاج سفید، سولفات فریک، منیزی سوخته یا ذغال حیوانی<sup>۱</sup> و کلرید فریک بر حذف فسفر صورت گرفته است (EPA, 1976; Convery, 1970; Jenkins, 1971; Wiechers, 1979; Summary Report, 1982).

Vassos *et al.* (1987) نشان دادند در کلونا و کانادا (در آب و هوای معتدل سرد)، عملکرد حذف فسفر در دمای زیر ۱۵ درجه سانتی‌گراد از ۹۰ درصد به ۶۰ درصد کاهش یافت. Gray and Schwab (1993) نشان دادند که مؤثرترین میزان حذف فسفر توسط سنگ آهک در pH مساوی ۱۰/۵ رخ داد. Metcalf and Eddy (2003) نشان دادند که در فرآیند رسوب شیمیایی؛ آلومینیم، آهک و نمک‌های آهن به‌عنوان منعقدکننده، برای حذف فسفات و آمونیوم از پساب‌ها قابل استفاده هستند. همچنین پژوهش‌ها نشان داد که یک همبستگی مثبت و معنی‌داری بین جذب فسفر و مقدار Ca و CaO موجود در فیلترها وجود دارد (Vohla *et al.*, 2011). ارزیابی چهار ماده معدنی طبیعی و محلی بوکسیت<sup>۲</sup>، کائولین سوخته<sup>۳</sup>، پورسلانیت<sup>۴</sup> و سنگ آهک نشان دادند که سنگ آهک در حذف فسفر بهتر عمل می‌کند (Abdul Wahab *et al.*, 2011). Sabir *et al.* (2011) نشان دادند که سنگ آهک در شرایط بهینه، توانایی حذف فسفر به شکل ارتوفسفات تا ۹۰ درصد را داشته و به‌عنوان یک جاذب موثر و دارای پتانسیل قوی برای حذف این عنصر می‌باشد. آن‌ها نشان دادند که با افزایش غلظت فسفر (۱۰۰-۲/۵ میلی‌گرم فسفر فسفاتی)، قابلیت حذف فسفر به شکل ارتوفسفات توسط ترکیبی که ۲۵ درصد آن سنگ آهک است از ۹۴ به ۸۰ درصد کاهش می‌یابد.

Takdastan *et al.* (2013) در مقیاس آزمایشگاهی، میزان بازدهی حذف ارتوفسفات توسط فرآیند ترسیب شیمیایی با استفاده از آهک و بنتونیت از فاضلاب شهری، در تصفیه خانه فاضلاب غرب اهواز را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش pH و میزان ماده منعقد کننده، بازدهی حذف ارتوفسفات افزایش یافت و آهک نسبت به بنتونیت، بازدهی بالایی در حذف ارتوفسفات در pH طبیعی فاضلاب از خود نشان

رواناب مزرعه است و حد غیر مجاز این ماده باعث خوراک‌وری منابع آبی می‌شود (Vollenweider, 1968). غلظت ۰/۰۵ تا ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر فسفر فسفاتی ( $PO_4 - P$ ) خوراک‌وری را ایجاد می‌کند. همچنین استاندارد تخلیه پساب به آب‌های سطحی برابر ۶ میلی‌گرم در لیتر فسفر فسفاتی می‌باشد (Chapra, 1997; Park *et al.* 1997). در حال حاضر غالب شکل فسفر موجود در آب‌های طبیعی و پساب، به صورت ارتوفسفات (فسفات تغلیظ شده یا پلی فسفات) است که این مسئله لزوم بررسی این شکل از فسفر در پساب کشاورزی را نشان می‌دهد (APHA, 2005).

در شرایطی که پساب دارای مقدار غیر مجاز فسفر است، فرآیند تصفیه به‌عنوان یک راهکار برای دستیابی به غلظت استاندارد فسفر می‌باشد. روش‌های متعددی برای تصفیه فسفر از پساب ارائه شده است که می‌توان به روش شیمیایی، فیزیکی و زیستی اشاره کرد (Opoku, 2007). متداول‌ترین روش حذف فسفر استفاده از مواد شیمیایی و روش‌های زیستی است. از معایب روش‌های شیمیایی می‌توان به گران بودن مواد شیمیایی، تولید لجن مازاد، آب‌گیری بسیار سخت لجن موجود و کارایی پایین آن اشاره نمود. همچنین از معایب روش‌های زیستی که باید به‌صورت همراه با یکی از روش‌های فوق به‌کار گرفته شود، می‌توان به دشوار بودن کنترل فرآیند و امکان برگشت مجدد فسفر به پساب اشاره نمود (Bekta, 2004; Zhao *et al.*, 2009). حذف شیمیایی فسفر از طریق فرآیندهای ته‌نشینی و جذب سطحی رخ می‌دهد. ترکیب فسفر با کلسیم در pH قلیایی و با آهن و آلومینیم در pH اسیدی، موجب ته‌نشینی و رسوب فسفر می‌شود ( $AL^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow ALPO_4(S)$  و  $Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4(S)$ ) (Tavakoli and Tabatabaei, 2009). در مقیاس مزرعه و در بخش کشاورزی حذف فسفر از عوامل و فرآیندهای بیش‌تری تاثیر می‌پذیرد به طوری که در اغلب موارد از روش تبادل یونی در خاک و فیلتراسیون و ته‌نشینی در پساب توسط مواد حاوی آهن، آلومینیم و کلسیم جهت حذف فسفر استفاده شده است (De-Bashan and Bashan, 2004; Bellier *et al.*, 2006). مواد تولید شده از مواد طبیعی که در مقادیر زیاد در دسترس باشند و مواد زائد حاصل از عملیات صنعتی یا کشاورزی می‌توانند به‌عنوان مواد ارزان قیمت برای حذف فسفر استفاده شوند. در این میان انتخاب ماده ارزان و دسترس با بالاترین ظرفیت جذب فسفر اهمیت زیادی دارد. برآورد ظرفیت جذب جاذب به خواص شیمیایی و فیزیکی آن بستگی دارد که طی آزمایش تعیین می‌شوند (Zhu *et al.*, 1997; Drizo, 1998). در راستای حذف فسفر از منابع آبی، پژوهش‌های گسترده‌ای بر

1. Burnt magnesia or animal charcoal

۲. هیدروکسید آلومینیم

۳. خاک رس سفید رنگ که ماده اصلی متشکله آن سیلیکات آلومینیم هیدراته است.

4. Porcelanite

دسترس (به دلیل وجود معادن آهک در استان گیلان) در حذف فسفر از پساب‌های کشاورزی استان گیلان (با توجه به نوع کود فسفره مورد استفاده در منطقه) و همچنین ارزیابی اثر برخی از عوامل محیطی بر میزان حذف فسفر به وسیله سنگ آهک در نظر گرفته شد.

## مواد و روش‌ها

### مشخصات سنگ آهک

به جهت سهولت کاربری و کاهش هزینه فرآیند حذف فسفر از پساب کشاورزی استان گیلان، سنگ آهک مورد استفاده در این پژوهش از معادن استان گیلان (کارخانه سیمان لوشان) تهیه شد. از آنجا که اجزاء تشکیل دهنده سنگ آهک بر رفتار آن در حذف فسفر تأثیرگذار است، خواص شیمیایی آن در جدول (۱) آمده است (به نقل از کارخانه سیمان لوشان). سنگ آهک پس از انتقال به آزمایشگاه در دو اندازه ۰/۵ تا ۱ و ۳ تا ۵ میلی‌متر دانه‌بندی شده و در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. برای آماده سازی سنگ آهک ابتدا هر ۱۰۰ گرم سنگ آهک با ۳۰۰ سی‌سی آب دو بار یونیزه، ۱۰ بار شستشو و در هوای آزاد به مدت ۴۸-۲۴ ساعت خشک شد (Nair et al., 1984).

جدول ۱- مواد شیمیایی موجود در سنگ آهک

ترکیبات	*L.O.I	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
مقدار(%)	۳۹/۱۲	۰/۵۱	۴۷/۲۵	۱/۵	۷/۷۲	۱/۵	۰/۷

\*Loss of ignition

زده شدند. پس از ۲ ساعت هم‌زدن، pH و سپس میزان ارتوفسفات نمونه‌ها تعیین گردید.

### بررسی اثر تغییرات دما

به منظور بررسی اثر تغییرات دما بر میزان حذف فسفر به شکل ارتوفسفات، محلولی با غلظت ۲/۸۹ میلی‌گرم بر لیتر فسفر (۰/۰۹۳mM) فسفر با نمک KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> در محلول ۰/۰۱M (CaCl<sub>2</sub>) ساخته شد. نمونه‌ها (pH=۶/۵) در ۳ تکرار در ۴ دمای ۳۰، ۲۷، ۲۶/۵، ۲۴/۵ سانتی‌گراد در داخل شیکر و مدت ۲ ساعت قرار داده شدند و در نهایت میزان ارتوفسفات ۱۲ نمونه تعیین گردید.

### بررسی سینیتیک جذب

برای بررسی نحوه تغییرات زمانی جذب فسفر توسط سنگ آهک و تعیین زمان رسیدن به تعادل، مجموعه آزمایش‌های سینیتیک جذب در pH ۶/۶ و بازه زمانی ۲ تا ۵۳ ساعت بر روی ۲۴ نمونه صورت گرفت (Zadjanali et al., 2012).

داد و توانست در غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفر فسفاتی و pH خنثی، مقدار ارتوفسفات را به ۰/۴۰۴ میلی‌گرم بر لیتر برساند.

استان گیلان در شمال کشور با برخورداری از اراضی شالیزاری، شیوه آبیاری غرقاب و رواناب فراوان خروجی از اراضی، باران فراوان و پتانسیل بالای فرسایش خاک و همچنین کاربرد کودهای فسفره برای رشد بهینه گیاه برنج، شرایط مساعدی برای حرکت فسفر به همراه ذرات فرسایش یافته خاک به درون زهکش‌های سطحی، رودخانه‌ها و در نتیجه اثرگذاری بر اکوسیستم تالاب‌ها دارد به طوری که برای مثال گزارش‌هایی در خصوص مشاهده پدیده خوراک‌وری و مقادیر فراتر از حد مجاز فسفر کل در تالاب انزلی ارائه شده است (JICA, 2005). طبق این گزارش تا سال ۲۰۱۹ می‌بایست به ترتیب ۱۲ و ۳۴ درصد فسفر کل مشاهده شده در بخش‌های شرقی و غربی تالاب انزلی کاهش داده شود. همچنین در این مطالعه ۱۰ رودخانه از میان ۱۴ رودخانه منتهی به تالاب انزلی دارای مقادیر غیر مجاز فسفر کل گزارش شدند. با توجه به نیاز به کنترل و کاهش آلاینده فسفر در منابع آبی استان به خصوص پساب زهکش‌ها که در نهایت به تالاب‌ها راه پیدا می‌کنند، هدف از پژوهش حاضر، بررسی توانایی سنگ آهک به عنوان یک جاذب ارزان و در

### بررسی اثر اندازه ذرات سنگ آهک بر حذف فسفر

مطالعه اثر اندازه ذرات سنگ آهک بر میزان حذف فسفر به شکل ارتوفسفات با نسبت ۱:۲۵ (محلول: جامد) و غلظت اولیه ۱/۸۵ میلی‌گرم بر لیتر فسفر (Nair et al., 1984) (۰/۰۶ mM) فسفر با نمک KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> در محلول ۰/۰۱M (CaCl<sub>2</sub>) در pH اولیه ۶/۶ و دمای ۲۴ تا ۲۶ درجه سانتی‌گراد در ۳ تکرار (۴۸ نمونه) به مدت ۲ ساعت در دو اندازه ۰/۵ تا ۱ و ۳ تا ۵ میلی‌متر ذرات و سرعت ۶۰ دور بر دقیقه انجام شد. پس از عبور نمونه‌ها از صافی واتمن ۴۲ میزان ارتوفسفات موجود در هر نمونه به کمک دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری گردید.

### بررسی اثر تغییرات pH

pH محلول حاوی فسفر با غلظت اولیه ۱/۴۴ میلی‌گرم بر لیتر (۰/۰۴۶mM) فسفر با نمک KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> در محلول ۰/۰۱M (CaCl<sub>2</sub>) به کمک محلول ۰/۱ نرمال NaOH و HCl در pH های ۱۱، ۹/۶۸، ۶/۱۴، ۴/۰۶، ۲/۷۳ تنظیم شد. نمونه‌ها در دمای ۲۱ درجه سانتی‌گراد در ۳ تکرار (۱۵ نمونه) به مدت ۲ ساعت هم

## مطالعه ایزوترم جذب فسفر

مطالعه ایزوترم جذب با غلظت‌های اولیه متفاوت از محلول فسفر و به منظور به‌دست آوردن بیش‌ترین میزان جذب فسفر و همچنین تجزیه و تحلیل نتایج و توصیف رفتار جذب فسفر توسط سنگ آهک انجام گرفت. تمام آزمایش‌ها در این مرحله در ۲ ساعت، pH ۷/۵، سرعت ۶۰ دور بر دقیقه، ۳ تکرار (۱۵ نمونه) و دمای ۲۵ درجه برای ۵ غلظت متفاوت از فسفر (۴-۰/۵ میلی‌گرم فسفر بر لیتر) انجام شد. به منظور تعیین جرم فسفر حذف شده به ازای واحد جرم ماده جاذب از معادله ۱ استفاده شد (Onyango, 2010).

$$q_e = \frac{(C_e - C_0) \times V}{M} \quad (\text{رابطه ۱})$$

که  $q_e$  غلظت ماده در واحد جرم سنگ آهک پس از رسیدن به تعادل (میلی‌گرم بر گرم)،  $C_0$  غلظت اولیه محلول (میلی‌گرم بر لیتر)،  $C_e$  غلظت تعادلی نهایی بعد از برقراری تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)،  $V$  حجم مایع در داخل فلاسک (لیتر) و  $M$  جرم سنگ آهک (گرم) هستند. رابطه خطی معادله فرنرندلیچ (معادله ۲) و غیر خطی معادله لانگمیر (معادله ۳) به صورت زیر تعریف می‌شوند (Sabir et al., 2011).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{رابطه ۳})$$

که در آن‌ها  $a$  مقدار ظرفیت تک لایه‌ای در مدل لانگمیر (میلی‌گرم بر گرم)،  $b$  مقدار ثابت لانگمیر (میلی‌گرم بر لیتر)،  $K_f$  فاکتور ظرفیت فرنرندلیچ و  $n$  فاکتور شدت فرنرندلیچ می‌باشند. مناسب‌ترین مدل ایزوترم جذب با محاسبه آماره ضریب تبیین ( $R^2$ ) و میانگین مجموع مربعات خطا (RMSE) با کمک معادله (۴) تعیین شد. در این معادله  $q_{i, \text{mean}}$  و  $q_{i, \text{cal}}$  به ترتیب مقادیر جذب اندازه‌گیری شده و محاسبه شده و  $n$  تعداد داده‌ها هستند.

$$\text{RMSE} = \left( \frac{\sum (q_{i, \text{mean}} - q_{i, \text{cal}})^2}{n} \right)^{0.5} \quad (\text{رابطه ۴})$$

## بررسی اثر هیدرولیک جریان بر ایزوترم جذب فسفر

به منظور بررسی رفتار سنگ آهک بر حذف فسفر در زهکش کشاورزی و بررسی اثر هیدرولیک جریان بر ایزوترم جذب، مدل فیزیکی کانال زهکش همراه با حوضچه فیلتر از جنس پلاکسی گلاس به صورت فلومی با ابعاد ۱۵×۱۵×۲۰۰ (طول×ارتفاع×عرض) سانتی‌متر در دانشگاه گیلان در سال ۱۳۹۱ ساخته شد. حوضچه فیلتری با عرض ۱۵ سانتی‌متر (هم‌عرض کانال)، ارتفاع

۱۴ سانتی‌متر و ضخامت نصف عرض کانال زهکش در فلوم نصب شد. شکل (۱) شمای دید از جانب مدل فیزیکی فلوم آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. در این راستا، با توجه به نتایج ایزوترم جذب و حجم پساب انتخابی ۲۰ لیتر، ۷۶۷ گرم سنگ آهک در حوضچه‌های فیلتر به‌کار گرفته و عملکرد آن در مدل فیزیکی بررسی شد. پساب کشاورزی مورد استفاده در آزمایش‌ها با توجه به کودهای فسفردار متداول در استان گیلان (سوپر فسفات تریپل<sup>۱</sup>) در غلظت ۸ میلی‌گرم بر لیتر فسفر فسفاتی تهیه و مقدار جاذب با توجه به آزمایش‌های ایزوترم جذب برای دستیابی به غلظت مطلوب ۵ میلی‌گرم بر لیتر فسفر فسفاتی در پساب (در جهت اطمینان برای دستیابی به پسایی با کیفیت مناسب‌تر برای تخلیه به محیط زیست به جای حد مجاز ۶ میلی‌گرم (Chapra, 1997; Park et al., 1997) تعیین شد. مدت زمان آزمایش‌ها با توجه به مطالعات در بخش بررسی سینیتیک جذب، ۲ ساعت و اندازه ذرات در این آزمایش ۵-۳ میلی‌متر در نظر گرفته شد. تغییرات دما از ابتدای تا انتهای انجام آزمایش (در مدت زمان ۲ ساعت انجام آزمایش‌ها) بطور متوسط ۱۵ تا ۲۲ درجه اندازه‌گیری شد. در مدل فیزیکی به طور چرخشی پساب توسط پمپ به کانال زهکش منتقل و بعد از عبور از محفظه (حوضچه فیلتر) مجدد به مخزن پساب تخلیه می‌شد. به منظور بررسی تأثیر هیدرولیک جریان عبوری از حوضچه فیلتر و با در نظر گرفتن هدایت هیدرولیکی مواد فیلتری (سنگ آهک)، دبی‌های ۰/۰۵ و ۰/۱ لیتر بر ثانیه اعمال شدند. تعداد نمونه در این مرحله از آزمایش با در نظر گرفتن ۳ تکرار، جمعا ۴۸ عدد بود. لازم به ذکر است که به جهت اطمینان از عدم تأثیرپذیری نتایج آزمایش‌ها از عوامل غیر قابل پیش‌بینی در روند حذف فسفر، آزمایشی به عنوان شاهد با شرایط یکسان اما بدون حضور سنگ آهک انجام شد.

## نتایج و بحث

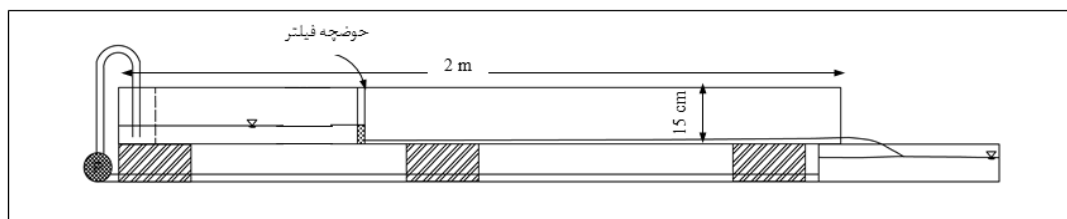
## اثر اندازه ذرات سنگ آهک بر میزان حذف فسفر

نتایج نشان می‌دهد درصد حذف فسفر در هر دو اندازه ذرات سنگ آهک، با افزایش زمان افزایش یافت (شکل ۲). با بررسی داده‌ها و مقایسه دو اندازه ذرات سنگ آهک در سطح احتمال ۵ درصد با روش Independent-Samples T Test، اختلاف غیرمعنی‌دار (سطح معنی‌داری مساوی ۰/۷۴۶ و بزرگ‌تر از ۰/۰۵) دو اندازه ذرات تشخیص داده شد. همان‌طور که در

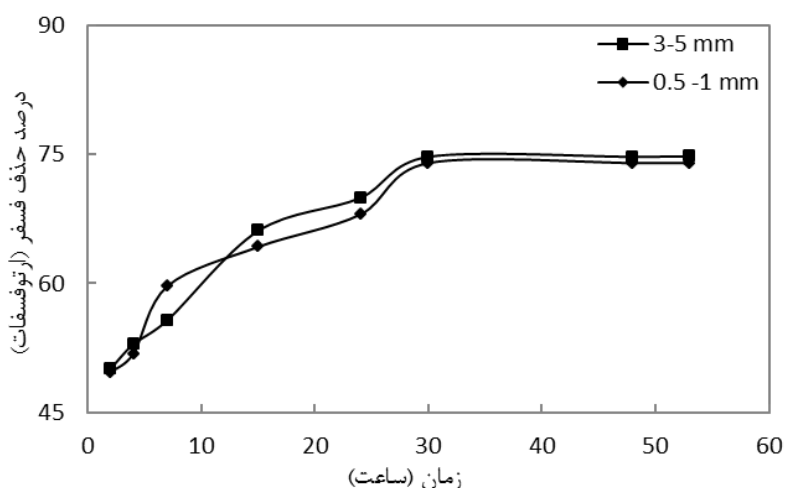
1.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

می‌کنند اگرچه مساحت سطح آن‌ها برای جذب محدودتر است. Garcia *et al.*, (2004) و Davies and Cottingham (1993) مشاهده کردند که اندازه ذرات به صورت معنی‌داری در جذب فسفر تأثیر گذار نیست و به عنوان یک عامل محدود کننده در طراحی ستون جذب محسوب نمی‌شود. بنابراین در ادامه آزمایش‌ها همان‌طور که در مواد و روش‌ها نیز توضیح داده شد، از اندازه ذرات ۳ تا ۵ میلی‌متر سنگ آهک استفاده گردید.

مقدمه نیز ذکر شد قابلیت جذب فسفر توسط یک جاذب، وابسته به خواص شیمیایی و خواص فیزیکی (نفوذ پذیری متوسط و اندازه ذرات) است. پژوهش‌ها نشان داده است که نمونه ریز دانه به دلیل سطح ویژه موجود در آن، فسفر بیشتری را نسبت به یک نمونه درشت دانه جذب می‌کند (Seo *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2003; Reed and Brown, 1995) درشت نسبت به ذرات ریز از نظر هدایت هیدرولیکی بهتر عمل



شکل ۱- شمای کلی و دید از جانب مدل فیزیکی کانال زهکش و حوضچه فیلتر



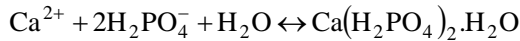
شکل ۲- درصد حذف فسفر توسط سنگ آهک در دو اندازه ۱-۰/۵ و ۳-۵ میلی‌متر نسبت به زمان

مطالعات دیگران هم تأیید شده است. Hoffman *et al.*, (2007) نشان دادند که حد مطلوب pH برای حذف فسفر توسط سنگ آهک در حالت قلیایی (pH برابر ۱۰/۵) اتفاق می‌افتد. Arias *et al.*, (2001) بر این باورند که مواد با محتوای کلسیم، فسفات را در شرایط حتی اندکی قلیایی رسوب می‌دهند در حالی که آلومینیم و آهن به عنوان عوامل تثبیت فسفات تحت شرایط اسیدی عمل می‌کنند. Bastin *et al.*, (1999) معتقدند که عامل این پدیده، رسوب فسفات کلسیم است که در محدوده pH بالا رخ می‌دهد. Vohla *et al.*, (2011) با پژوهش بر روی دسته‌ای از مواد و تأثیر آن‌ها بر میزان حذف فسفر نشان دادند که با افزایش میزان محتوای Ca و CaO و همچنین افزایش pH در مقادیر بالاتر از ۷، مقدار حذف فسفر افزایش می‌یابد.

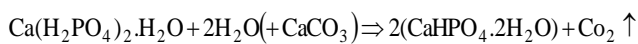
**اثر pH محلول بر حذف فسفر توسط سنگ آهک**  
 شکل (۳) اثر pH بر حذف فسفر توسط سنگ آهک را نشان می‌دهد. آزمون One Way Anova اختلاف معنی‌دار میانگین بین گروه‌ها (سطح معنی‌داری مساوی صفر و کوچکتر از ۰/۰۵) در سطح احتمال ۵ درصد را نشان داد. نتایج آزمون‌های دانکن اختلاف معنی‌دار همه pH های آزمایش شده را نسبت به هم اعلام کرد که به معنی تأثیر شدید pH بر میزان حذف فسفر توسط سنگ آهک بود. همان‌طور که در شکل (۳) دیده می‌شود با افزایش pH از مقدار ۲/۷۳ تا ۶، درصد حذف فسفر از توفسفات از ۴۸ به ۳۵ کاهش و سپس تا pH برابر ۱۱، درصد حذف بطور قابل ملاحظه‌ای تا مقدار ۷۹ درصد افزایش یافت. این روند وابستگی میزان حذف فسفر نسبت به pH، توسط

در نتیجه واکنش فقط موجب خنثی‌سازی محلول اسیدی شد و یا به عبارتی سنگ آهک در خنثی‌سازی محلول‌های قلیایی موثر نبود و در خنثی‌سازی محلول قلیایی شرکت نداشت. نتایج پژوهش‌های Sabir *et al.*, (2006) نیز تأییدی بر این مطلب بود به طوری که تغییرات pH از ۴ قبل از آزمایش به ۸/۲۴ در پایان آزمایش رسید.

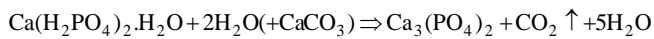
(رابطه ۵)



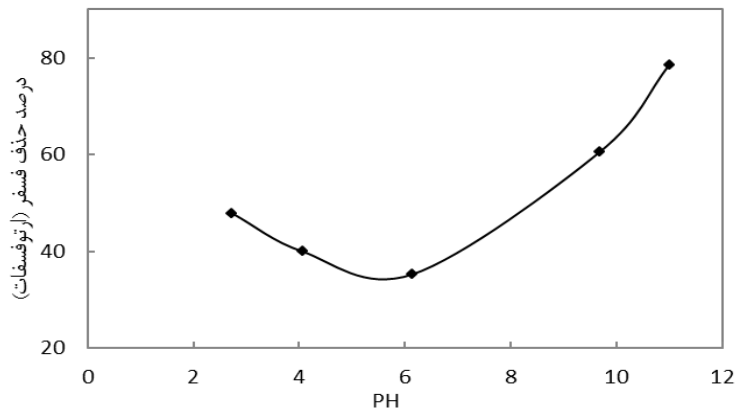
(رابطه ۶)



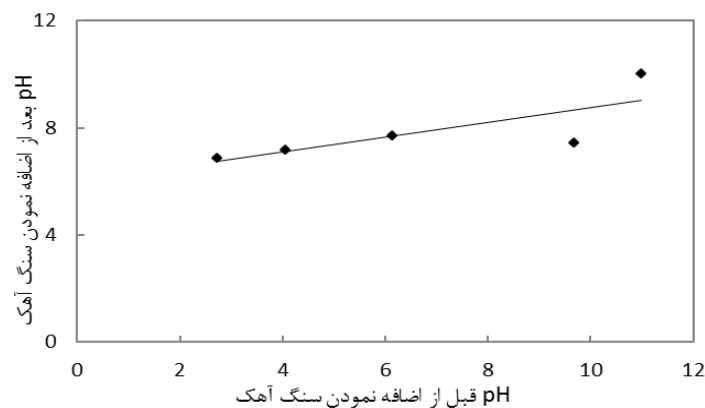
(رابطه ۷)



شکل (۴) تغییرات pH در قبل و بعد از اضافه نمودن سنگ آهک به محلول حاوی فسفر را توصیف می‌کند. بررسی تغییرات pH نشان داد که سنگ آهک به عنوان یک عامل قلیایی قوی، توانایی خنثی کردن اسیدهای قوی را دارد. به طوری که طبق شکل، تغییرات pH پس از اضافه نمودن سنگ آهک به محلول از ۲/۷۳ به ۶/۸۶ رسید. طی واکنش کلی فسفات با کلسیم به ترتیب ترکیباتی چون فسفات مونو کلسیم شده با قابلیت انحلال بالا (معادله ۵)، دی کلسیم فسفات و پس از آن تری کلسیم فسفات (غیر قابل حل) (معادله ۶ و ۷) و در نهایت ترکیب غیر قابل حل هیدروکسید آپاتیت را تولید می‌کند (Molle *et al.*, 2003; Brady and Weil, 1999). با توجه به آزادسازی CO<sub>2</sub> (حاصل از واکنش فسفات با کلسیم)، سنگ آهک توانایی بالا بردن pH جریان پساب به بالاتر از ۷ را نداشت.



شکل ۳- ارتباط بین تغییرات pH و درصد حذف توسط سنگ آهک



شکل ۴- تغییرات pH محلول قبل و بعد از اضافه نمودن سنگ آهک در روند حذف فسفر

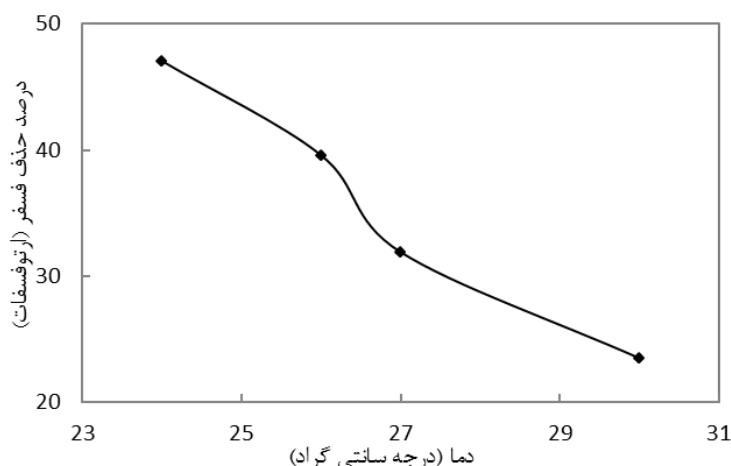
کاهش یافت. فرآیند جذب فسفر در دمای مختلف ممکن است به شرایط و دلایل مختلفی وابسته باشد. در منابع، نتایج متفاوتی از اثر دما بر روی حذف فسفر توسط مواد مختلف گزارش شده است که وابسته به فرآیند و مواد تشکیل دهنده جاذب است. Jenssen *et al.*, (1993) نشان دادند که مکانیسم‌های بیولوژیکی ممکن است به حذف فسفر در دمای بسیار کم کمک کند، با این

#### اثر دما بر حذف فسفر توسط سنگ آهک

در شکل (۵) کاهش شدید درصد حذف فسفر توسط سنگ آهک در اثر افزایش دما و گرمازا بودن فرآیند نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد با افزایش دما از ۲۲ به ۳۰ درجه سانتی‌گراد، میزان حذف فسفر ۲۴ درصد کاهش یافت. به طوری که با هر یک درجه افزایش دما، حذف فسفر حدود ۳ درصد

وسيله‌ای برای بهبود عملکرد حذف فسفر توسط Shilton *et al.*, (2006) بیان شد. (1987, Vassos *et al.*) نشان دادند در کلونا و کانادا (در آب و هوای معتدل سرد)، عملکرد حذف فسفر در دمای زیر ۱۵ درجه سانتی‌گراد از ۹۰ درصد به ۶۰ درصد کاهش یافت. با این حال، پراکندگی زیادی در داده‌ها مانع از هر گونه نتیجه‌گیری قطعی می‌شود.

حال، اطلاعات کافی در مورد میزان تاثیر مکانیسم‌های بیولوژیکی بر حذف فسفر وجود ندارد. (1998, Dahab and Vanier) با انجام تجزیه و تحلیل رگرسیون حذف فسفر نسبت به دما، کاهش عملکرد در شرایط زمستان را نشان دادند. (1996, Kadlec and Knight) گزارش کردند که از دیدگاه کلی هیچ تفاوت معنی‌داری در حذف فسفر تحت شرایط درجه حرارت متفاوت مشاهده نمی‌شود. در حالی که درجه حرارت بالا



شکل ۵- تغییرات درصد حذف فسفر توسط آهک بر اثر تغییر دما

احتمال ۵ درصد، برای هر دو اندازه ذرات سنگ آهک، زمان رسیدن به تعادل را ۳۰ ساعت نشان داد. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها در جدول (۲) آورده شده است.

#### بررسی ایزوترم‌های جذب فسفر توسط سنگ آهک

برای انتخاب بهترین مدل ایزوترم جذب، با توجه به معادله‌های (۲) و (۳)، پارامترهای هریک از ایزوترم‌ها (جدول ۳، شکل‌های ۶ و ۷) تعیین شد. با مقایسه ضرایب تبیین و میانگین مجموع مربعات خطای مدل‌های فرندلیچ و لانگمیر، مدل فرندلیچ جواب بهتری برای بیان ویژگی‌های جذب در سنگ آهک را نشان داد. نتایج پژوهش‌های پیشین نیز نشان داده است که ایزوترم جذب فسفر توسط سنگ آهک می‌تواند به خوبی توسط مدل فرندلیچ توصیف شود (Abdul Wahab *et al.*, 2011). همان‌طور که شکل (۸) نشان می‌دهد با افزایش غلظت، درصد حذف فسفر توسط سنگ آهک کاهش یافت. دلیل کاهش حذف در غلظت‌های بالاتر به دلیل افزایش تعداد اولیه مول فسفر نسبت به سطح قابل دسترس است. به دلیل این‌که کسر جذب وابسته به غلظت اولیه است و با توجه به مقدار یکسان آهک در آزمایش‌ها، در نتیجه تعداد کل سایت‌های قابل دسترس دارای قابلیت ایجاد کمپلکس ثابت بود و افزایش غلظت اولیه منجر به کاهش میزان حذف شد.

#### نتایج بررسی سینتیک جذب فسفر توسط سنگ آهک

شکل (۲) درصد حذف ارتوفسفات توسط سنگ آهک با اندازه ۵-۳ میلی‌متر و ۱-۰/۵ میلی‌متر نسبت به زمان ۲ تا ۵۳ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است تقریباً با افزایش زمان درصد حذف افزایش و سپس ثابت شد. برای اندازه‌های ۱-۰/۵ و ۵-۳ میلی‌متر ذرات حداکثر درصد حذف به ترتیب مقادیر ۷۴ و ۷۵ درصد حاصل شد. با توجه به این حقیقت که در ابتدا همه سایت‌ها بر روی سطح آهک توانایی ایجاد کمپلکس کلسیم را داشت، گرادیان غلظت جزء منتقل شونده (شیب مماس بر نمودار) نسبتاً بالا بود. در نتیجه با افزایش زمان تماس و کاهش سایت‌های دارای قابلیت ایجاد کمپلکس، سرعت حذف فسفر در بازه‌های زمانی یکسان، کاهش یافت. پژوهش‌های (Abdul Wahab *et al.*, 2011) نیز نشان دادند که به ازای یک غلظت ثابت از فسفر، با گذشت زمان درصد حذف فسفر افزایش و سپس ثابت می‌گردد. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، نرمال بودن داده‌ها با آزمون شپیرو و غیر معنی‌دار بودن واریانس بین گروه‌ها (سطح معنی‌داری برای اندازه ۱-۰/۵ و ۵-۳ میلی‌متر به ترتیب ۰/۸۵۶ و ۰/۱۳۱) در سطح احتمال ۵ درصد را نشان داد. آزمون One Way Anova (سطح معنی‌داری صفر) و آزمون متداول دانکن در سطح

جدول ۲- تجزیه آماری آزمایش داده‌های سینتیک جذب فسفر توسط سنگ آهک (الف تا ج)

الف- آزمون برابری واریانس‌ها

درصد حذف اندازه ذرات ۰/۵ تا ۱			
آماره لون	درجه آزادی ۱	درجه آزادی ۲	سطح معنی‌دار
۰/۴۴۹	۷	۱۶	۰/۸۵۲

درصد حذف اندازه ذرات ۳ تا ۵ میلی‌متر

آماره لون	درجه آزادی ۱	درجه آزادی ۲	سطح معنی‌دار
۱/۹۲	۷	۱۶	۰/۱۳۱

ب- آزمون anova way One

مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره F	سطح معنی‌دار	مقایسه درصد حذف
۱۴۵/۲۱۸۳	۷	۸۷۸/۳۱۱	۴۷۳/۲۰۱۶	۰/۰۰	مقایسه درصد حذف بین گروه‌ها
۴۷۵/۲	۱۶	۱۵۵/۰			در اندازه ذرات ۰/۵ تا ۱ میلی‌متر
۶۲۰/۲۱۸۵	۲۳				کل
۷۰۸/۲۳۰۳	۷	۱۰۱/۳۲۹	۴۶۶/۴۲۴۷	۰/۰۰	مقایسه درصد حذف بین گروه‌ها
۲۴۰/۱	۱۶	۰۷۷/۰			در اندازه ذرات ۳ تا ۵ میلی‌متر
۹۴۸/۲۳۰۴	۲۳				کل

ج- آزمون دانکن (تعیین زمان تعادل اندازه ذرات ۳ تا ۵ میلی‌متر سنگ آهک)

مقدار آلفا = ۰/۰۵

زمان (ساعت)	تعداد تکرار	۱	۲	۳
۲	۳	۲۴۲/۵۰		
۴	۳		۱۷۷/۵۳	
۶	۳			۷۱۸/۵۵
۸	۳			۳۹۸/۵۸
۱۵	۳			۱۸۳۰/۶۶
۳۰	۳			۹۲۸/۷۴
۴۸	۳			۹۲۸/۷۴
۵۳	۳			۹۲۸/۷۴
سطح معنی‌دار	۳	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰

جدول ۳- پارامترهای برآورد شده هریک از ایزوترم‌های فرن‌دلیج و لانگمیر

ثابت‌های فرن‌دلیج				
معادله خطی فرن‌دلیج	$K_f$	n	$R^2$	RMSE
$Y=۰/۷۹۷۹ X-۳/۸۲۸۱$	۰/۰۲۱۷	۰/۷۹۷۹	۰/۹۹۳۲	۰/۰۰۴۱
ثابت‌های لانگمیر				
معادله خطی لانگمیر	a	b	$R^2$	RMSE
$Y=۳/۸۰۰۹ X+۴۳/۷۸۷$	۰/۲۶۳۰	۰/۰۸۶۸	۰/۷۷۳۷	۰/۰۰۱۶

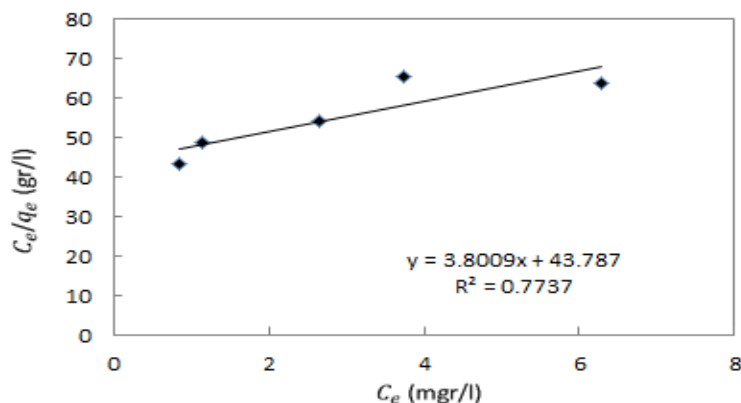
فسفر توسط سنگ آهک افزایش یافت. با توجه به اینکه فرآیند مربوط به حذف فسفر توسط سنگ آهک رسوب فسفات کلسیم می‌باشد، درصد حذف فسفر نسبت به تعداد دور عبوری پساب از

نتایج اثر هیدرولیک جریان بر ایزوترم جذب فسفر همان‌طور که شکل (۹) نشان می‌دهد، در هر دو دبی (۰/۰۵ و ۰/۱ لیتر بر ثانیه) با افزایش تعداد دور عبوری، درصد حذف

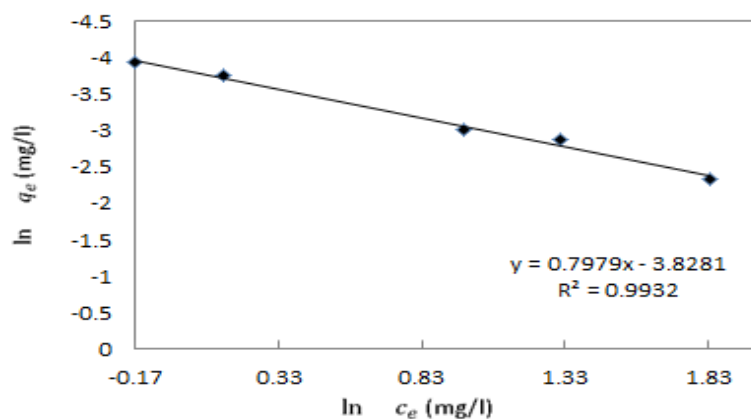


(۹) درصد حذف فسفر در دبی ۰/۰۵ لیتر بر ثانیه با افزایش تعداد دور عبوری تا ۱۸ دور، بیشتر از دبی ۰/۱ لیتر بر ثانیه می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان با توجه به نوع فرآیند حذف فسفر توسط سنگ آهک که تشکیل رسوب بود و اینکه سرعت کم‌تر به ته‌نشینی رسوب و حذف فسفر کمک می‌کند، بیان نمود.

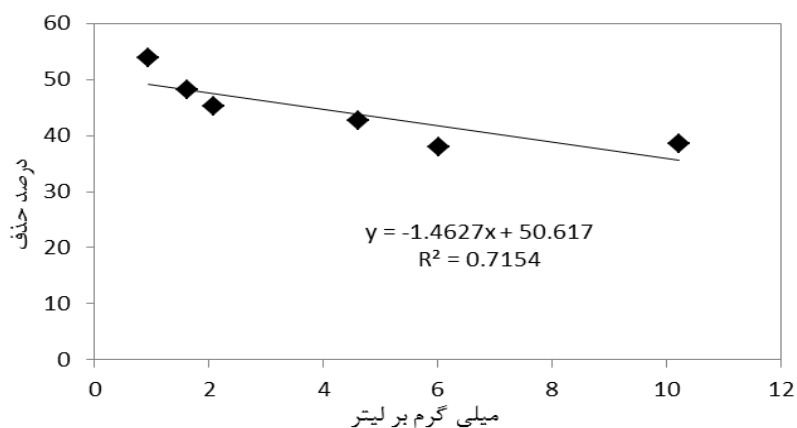
حوضچه سنگ آهک را می‌توان به تعداد سایت‌های موجود بر سطح سنگ آهک که توانایی ایجاد کمپلکس کلسیم را دارند، نسبت داد. با گذشت زمان به دلیل کاهش تعداد سایت‌های مذکور، شیب افزایش درصد حذف فسفر کاهش یافت و به تدریج ثابت گردید. پس از ثابت شدن درصد حذف نسبت به افزایش دور عبوری، می‌توان بیان نمود که سنگ آهک توانایی خود را برای حذف بیشتر فسفر از دست داد. با توجه به شکل



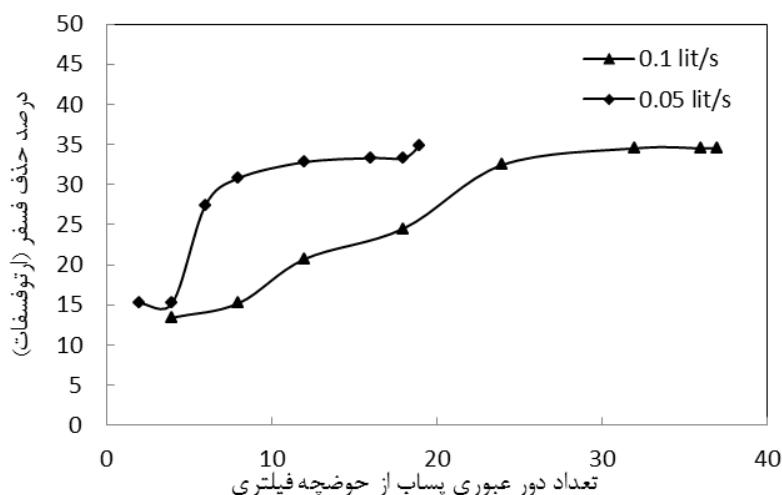
شکل ۶- خطی‌سازی ایزوترم لانگمیر برای جذب فسفر توسط سنگ آهک



شکل ۷- خطی‌سازی ایزوترم فرنلینچ برای جذب فسفر توسط سنگ آهک



شکل ۸- خطی‌سازی درصد حذف فسفر توسط سنگ آهک بر اساس غلظت اولیه فسفر و غلظت تعادلی



شکل ۹- درصد حذف فسفر (ارتوفسفات) توسط سنگ آهک در حوضچه فیلتری در دو دبی ۰/۱ و ۰/۰۵ لیتر بر ثانیه

آزمون نرمال بودن داده‌ها، روش One-sample t test (آزمون میانگین نمونه در مقابل یک مقدار شناخته شده) معنی‌دار بودن مقایسه را در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد (جدول ۴). بنابراین نوع و هیدرولیک جریان بر عملکرد سنگ آهک در حوضچه جذب تأثیرگذار بوده و جهت طراحی این حوضچه‌ها نمی‌توان به نتایج آزمایشگاهی بسنده کرد.

مطابق شکل (۸) و براساس آزمایش ایزوترم جذب میزان حذف فسفر (ارتوفسفات) در غلظت ۸ میلی‌گرم بر لیتر برای سنگ آهک ۳۹ درصد در مقیاس آزمایشگاهی برآورد شد. در شرایط مشابه غلظت اولیه فسفر، pH و دما، نتایج آزمایش ایزوترم جذب با ساختار مدل فیزیکی زهکش در مدت ۲ ساعت با درصد حذف مورد انتظار (۳۹) مقایسه آماری شد. پس از

جدول ۴- مقایسه آماری درصد حذف فسفر در حوضچه فیلتری سنگ آهک (در ۲ دبی) با ایزوترم جذب سنگ آهک در شرایط یکسان محیطی

One-Sample Test						
39= Value Test						
.Sig			Confidence Interval of the Difference 95%			
t	df	(-2 tailed)	Mean Difference	Lower	Upper	
-۵/۲۲۵	۲۳	۰	-۱۳/۰۳۷	-۱۶/۷۷۰	-۹/۳۰۴	دبی ۰/۱ لیتر بر ثانیه
-۶/۶۰۰	۲۳	۰	-۱۱/۶۹۳	-۱۴/۸۷۶	-۸/۵۱۰	دبی ۰/۰۵ لیتر بر ثانیه

از ۲۲ به ۳۰ درجه سانتی‌گراد، ۲۴ درصد کاهش یافت. بررسی اثر pH بر میزان حذف فسفر نشان داد که در حالت قلیایی، به دلیل انجام فرآیند رسوب فسفات کلسیم، درصد حذف فسفر تا ۷۹ درصد افزایش رسید. مقایسه ایزوترم‌های جذبی نشان داد که جذب ارتوفسفات توسط سنگ آهک مطلوب و ایزوترم فرندلیج برای توصیف ویژگی‌های جذب سنگ آهک مناسب بود. با توجه به درصد حذف فسفر در شرایط مختلف، هزینه کم و در دسترس بودن سنگ آهک، استفاده از آن در جهت حذف فسفر پساب توصیه می‌شود. نتایج مقایسه مدل فیزیکی و ایزوترم جذب، اثر معنی‌دار هیدرولیک جریان بر میزان حذف فسفر را نشان داد. این مسئله لزوم بررسی‌های ایزوترم جذب و درصد حذف فسفر توسط سنگ آهک در مدل فیزیکی کانال زهکش و

## نتیجه‌گیری

درصد حذف فسفر از پساب در آزمایش‌های انجام شده توسط سنگ آهک نشان داد که این ماده معدنی توانایی مناسبی را برای حذف فسفر (تا ۷۵ درصد) داشت. مقایسه فسفر در دو اندازه مختلف سنگ آهک (۰/۵-۱ و ۳-۵ میلی‌متر) نشان داد که دو اندازه از نظر درصد حذف ارتوفسفات تفاوت معنی‌داری نداشتند. با بررسی سینتیک جذب سنگ آهک و تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، زمان تعادل برای هر دو اندازه ذرات به ترتیب ۳۰ ساعت و درصد حذف در ۲ ساعت اول حدود ۵۰ درصد بدست آمد. افزایش دما موجب کاهش شدید درصد حذف فسفر توسط آهک شد. این روند به دلیل گرمازا بودن فرآیند جذب فسفر بود به طوری که میزان حذف فسفر توسط سنگ آهک با افزایش دما

کافی برای شناخت ویژگی‌های حذف فسفر توسط سنگ آهک در حوضچه‌های فیلتری در کانال زهکش است.

حوضچه جذب قبل از اجرای چنین طرح‌هایی را تأیید می‌کند. بنابراین انجام آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی شرط لازم و نه

## REFERENCES

- Abdul Wahab, M. I., Alsaqqar, A. S., Ali, S. K. (2011). Removal of phosphorus from wastewater by adsorption onto natural IRAGI materials, *Journal of Engineering*, 17(1): 395- 411.
- Abedi M. J. and Najafi P. (2001). Using treated waste water in irrigation, *Iranian Irrigation and Drainage Committee Publishing*. Tehran. (In Farsi).
- Angel, R. (1999), "Removal of phosphate from sewage as amorphous calcium phosphate", *Environ. Technology*. 20 (7): 709-720.
- APHA, A.W.W.A., WPCF. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. (20th Ed). *American Public Health Association, Washington DC*.
- Arias, C.A., Del Bubba, M., Brix, H. (2001). "Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds", *Water Res Researcher*, 35(5), 1159-1168.
- Bastin, O., Janssens, F., Dufey, J., Peeter, A. (1999). Phosphorus removal by a synthetic iron oxide-gypsum compound, *Ecology Engineering*, 12, 339-351.
- Brady, N.C., Weil, R.R. (1999). The nature and properties of soil, 12th edition, *Prentice Hall Publications, New Jersey, NJ*.
- Bekta, N., Akbulut, H., Inan, H., Dimoglo, A. (2004). Removal of phosphate from aqueous solutions by electro coagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 106:101-105.
- Bellier, N., Chazarenc, F. and Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite, *Water Research*, 40: 2965- 2971.
- Chapra, SC. (1997). Surface water-quality modeling. Singapore, *McGraw-Hill Inc*.
- Convery, J.J. (1970). Treatment techniques for removing phosphorus from municipal wastewaters, *Water Pollution Control Research Series*, EPA, Water Quality Office.
- Davies, T.H., Cottingham, P.D. (1993). Phosphorus removal from wastewater in a constructed wetland, In Moshiri G.A. (eds), *Constructed Wetlands for water quality improvement*, *Lewis Publishers, Boca Raton, Fl.*, p: 315-320.
- Dahab, M.F., Vanier, S.M. (1998). Temperature effects on subsurface flow constructed wetlands, *Wetlands Engineering River Restoration Conference, American Society of Civil Engineer*.
- De- Bashan, L. E. and Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003), *Water Research*, 38: 4222- 4246.
- Drizo, A. (1998). Phosphate and ammonium removal from waste water, using constructed wetland systems, *Ph.D. thesis, University of Edinburgh*.
- Environmental Protection Agency (1976). Process design manual for phosphorus removal, *US EPA Proceedings* 625/1-76-001a.
- Garcia, J., Aguirre, P., Mujeriego, R., Huang, Y., Ortiz, L., Bayona, J. (2004). Initial contaminant removal performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater, *Water Research*, 38 (7), p: 1669-1678.
- Gray, C.A., Schwab, A.P. (1993). Phosphorus fixing ability of high pH, high calcium, coal-combustion, waste materials, *Water, Air, & Soil Pollution*, 69 (3-4): 309-320.
- Hasanoghli A., Liaghat A, Mirabzadeh M. (2002). Soil organic matter changes cause by irrigation with waste water and its remediation. *Journal of Water and Waste Water*. 42: 2-11. (In Farsi)
- Hoffman, D., Srinivasan R. and Wolfe, J. (2007). Demonstration of an above-ground permeable reactive barrier system for removing nutrients from rainfall runoff in the North Bosque River watershed, *Texas Agricultural Experiment Station / Blackland Research and Extension Center, 720 East Blackland Road, Temple, Texas 76502*.
- Jenssen, P.D., Maehlum, T., Krogstad, T. (1993). Potential use of constructed wetlands for wastewater treatment in northern environments, *Water Science and Technology*, 28(10): 149-157.
- Jenkins, D., Ferguson, J.F and Menar, A.B. (1971). Chemical process for phosphate removal. *Water Research*. 5: 369-389.
- JICA. (2005). The study on integrated management for ecosystem conservation of the Anzali wetland in Islamic Republic of Iran. *Final report, Volume I: EXECUTIVE SUMMARY*.
- Johansson, L. (1999). Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents, *Environmental Technology*. 20: 309-316.
- Johansson Westholm, L. (2006). Substrates for phosphorus removal- potential benefits for on-site wastewater treatment, *Water Researcher*. 40: 23-36.
- Kadlec, R. H., Knight. L. (1996). *Treatment Wetlands*, *Lewis Publishers, Boca Raton, FL*.
- Metcalf and Eddy Inc. (2003). *Wastewater engineering: treatment, Disposal and Reuse*, 4th ed., *McGraw-Hill Co., New York*.
- Molle, A., Lienard, A., Grasmick, A., Iwema, A., Kabbabi, A. (2003). Phosphorus retention in subsurface constructed wetlands: Investigations focused on calcareous materials and their chemical reactions, *Water Science and Technology*, 48(5): 75-83.
- Nair, P.S., Logan, T.J., Sharpley, A.N., Sommers, L.E, Tabatabai, M.A., and Yuan, T.L. 1984. Inter laboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. *J.*

- Environment. Quality.*, 13, 591±595.
- Onyango, m. S., M. Masukume, A. Ochieng and F. Otieno. 2010. Functionalized natural zeolite and its potential for treating drinking water containing excess amount of nitrate. *Water SA*. 36(5). Revised form 3 September 2010. Available on website <http://www.wrc.org.za>
- Opoku, b. (2007). Suitability of different reactive filter media for onsite wastewater treatment. *TRITA Water Research*, 40: 2965- 2971.
- Park, J. K., Wang, J., Novotny, G. (1997). Wastewater characterization for evaluation of biological phosphorus removal. *Final report, WI: Department of Natural Resources, Aug, Report No.: 174*
- Reed, S.C., Brown, D.S. (1995). Subsurface flow wetlands – A performance evaluation, *Water Environment Research*, 67 (2): 244-248.
- Sabir, H., Hamidi, A.A., Mohamed, H.I., Faridah, A.H., Mohd, N.A. (2006). Domestic Wastewater Nutrients Removal Using GAC and Limestone by Physico-Chemical Treatment, In: *Asia Water Conference*, The Malaysian Water Association, March, Kuala Lumpur, Malaysia.
- Sabir, H., Hamidi, A.A., Mohamed, H.I., Anees, A., John Van, L., Linda, Z., Simon, B., Muhammad, U. (2011). Orthophosphate removal from domestic wastewater using limestone and granular activated carbon, *Desalination*. 271: 265–272
- Sakadevan, K., Bavor, H. (1998). Phosphate adsorption characteristics of soils, slugs and Zeolites to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Researcher.*, 22 (2): 393–399.
- Seo, D.C., Cho, J.S., Lee, H.J., Heo, J.S. (2005). Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland, *Water Research*, 39(11): 2445-2457.
- Shilton, A.N., Elmetri, I., Drizo, A., Pratt, S., Haverkamp, R.G., Bilby, S.C. (2006). Phosphorus removal by an 'active' slag filter: a decade of full scale experience, *Water Research*, 40(1): 113-118.
- Tavakoli M. and Tabatabaei, M. (1999). Irrigation with treated waste water, *Technical workshop of environmental view of wast water usage*, 11 Nov. Tehran. PP 1-26. (In Farsi)
- Takdastan, A., Jaafarzadeh, N., Hormozi Nejad, M., AhmadiMogadam, M., Mengeli Zadeh, N. (2012). Comparison of Lime and Bentonite Efficiency in Orthophosphate Removal from Influent of Secondary Clarifier in West Wastewater Treatment Plant of Ahvaz. *Journal of Health*. Number 1. P: 68-76. (In Farsi)
- Vassos, T.D. (1987). The influence of low temperature on biological phosphorus removal at Kelowna Canada. *Proc.of IAWPRC Specialized Conference. Biological Phosphate Removal from Wastewaters*, p: 343-347.
- Vohla, Ch., Margit, K., Bavor, H. J., Chazarenc, F., Mander, U. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands-A review, *Ecological Engineering*. 37: 70–89
- Vollenweider, R.A. (1968). The scientific basis of lake and stream eutrophication with particular reference to phosphorus and nitrogen as eutrophication factors, *Technical Report OECD, DAS/C81/68*, Paris, France.
- Wiechers, H.N.S and Vuuren van, L.R.J. (1979). A review of applied technology for nutrient removal from municipal effluents, *Proceedings of Technology Transfer Seminar Nutrient removal from municipal effluents*, Pretoria, South Africa.
- Zadjanali Chobari, F., Navabian, M., Esmaeili varaki, M. and Vazifehdost, M. (2012). The efficiency of limestone in the phosphorus removal from surface waters resources, 6<sup>th</sup> *National Conference and Exhibition of Environmental Engineering*. 27 Dec. University of Tehran. (In Farsi)
- Zhao, Y., Wang, J., Luan, Z., Peng, X., Liang, Z., Shi, L. (2009), Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 1193-99.
- Zhu, T., Jenssen, P.D., Maehlum, T. and Krogstad, T. (1997). Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA): potential media in treatment wetlands, *Water Science. Technol.* 35(5): 103- 108.
- Zhu, T., Maehlum, T., Jenssen, P.D., Krogstad, T. (2003). Phosphorus sorption characteristics of a lightweight aggregate, *Water Science and Technology*, 48(5): 93-100.