



ORIGINAL ARTICLE

Received:2020/09/28

Accepted:2021/01/11

**A new Method for the Removal of Ammonium from Drinking Water Using Hybrid Method of Modified Zeolites / Catalytic Ozonation**

**Shaghayegh Mirzade Ahari(Ph.D.s)<sup>1</sup>, Amir Hossein Mahvi(Ph.D.)<sup>2</sup>, Reza Jalilzadeh Yangejeh(Ph.D.)<sup>3</sup>, Yousef Dadban Shahamat(Ph.D.)<sup>4</sup>, Afshin Takdastan(Ph.D.)<sup>5</sup>**

- 1.Ph.D.s, Department of Environmental Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.
2. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
- 3.Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran. Email: R.jalilzadeh@iauahvaz.ac.ir Tel: 09124794322
4. Associate Professor , Department of Environmental Health Engineering, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran.
5. Professor , Department of Environmental Health Engineering, Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Ahvaz, Iran.

**Abstract**

**Introduction:** Ammonia in form of ammonium ions is toxic and could decrease the dissolved oxygen in water and endanger the aquatic life. The aim of this study is the removal of ammonium using oxidation and adsorption by catalytic ozonation and clinoptilolite zeolite, respectively.

**Methods:** The research method is Experimental. First, optimal pH of ammonium adsorption on carbon catalyst (5 g/L), Garmsar and Firoozkooh zeolites and oxidation were determine. Then, in catalytic ozonation process, the effect of other variables on ammonium removal efficiency such as the concentration of carbonic catalyst (0.5- 50 g/L) and the reaction time were investigated. Then the effect of retention time and adsorbent concentration on adsorption of the remaining ammonium and nitrate produced by the oxidation process using zeolites and their modifications were determined.

**Results:** The results showed that optimum pH for the ammonium adsorption process by carbon catalyst, catalytic ozonation and zeolite was 8, 9 and 8, respectively. However, the optimum pH 4 was determined for nitrate removal. The highest ammonium absorption capacity was related to natural Firoozookh zeolite and 18.5 mg/g, and the effect of ligand and acid modification decreased 12 and 14% of absorbed capacity, respectively. It is also, the highest nitrate removal efficiency was related to Garmsar ligand modified zeolite (98%) and an absorption capacity of 11.2 mg/g. In the COP/absorption process the concentration of ammonium was decreased to 0.6 m/L.

**Conclusion:** This method effectively eliminates ammonium, and the modification of zeolite with cationic surfactant increases the efficiency of nitrate removal and the concentrates of all pollutants are brought below standards.

**Keywords:** Adsorption, Ammonium, Catalytic ozonation, Nitrate, Water, Zeolite, Clinoptilolite

**Conflict of interest:** The authors declared that there is no Conflict interest.



**This Paper Should be Cited as:**

Author : Shaghayegh Mirzade Ahari, Amir Hossein Mahvi, Reza Jalilzadeh Yangejeh, Yousef Dadban Shahamat, Afshin Takdastan.A new Method for the Removal of Ammonium from Drinking Wate .....Tolooebehdasht Journal.2021;20(2):89-104.[Persian]



## روشی جدید در حذف آمونیوم از آب آشامیدنی با استفاده از روش تلفیقی زئولیت های اصلاح شده به همراه ازن زنی کاتالیزوری

نویسندگان: سیده شقایق میرزاده اهری<sup>۱</sup>، امیر حسین محوی<sup>۲</sup>، رضا جلیل زاده ینگجه<sup>۳</sup>، یوسف دادبان شهامت<sup>۴</sup>، افشین تکدستان<sup>۵</sup>

۱. دانشجوی دکتری گروه مهندسی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

۲. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳. نویسنده مسئول: استادیار گروه مهندسی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

تلفن تماس: ۰۹۱۲۴۷۹۴۳۲۲ Email: R.jalilzadeh@iauhvaz.ac.ir

۴. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گلستان، گرگان، ایران.

۵. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران.

### طلوع بهداشت

#### چکیده

**مقدمه:** آمونیاک به شکل یون آمونیوم علاوه بر سمی بودن، قادر است اکسیژن محلول آب های پذیرنده را پایین آورده و حیات موجودات آبی را به خطر بیندازد. هدف از این تحقیق حذف آمونیوم به روش اکسیداسیون با روش ازن زنی کاتالیزوری و جذب با زئولیت کلینوپتیلولایت است.

**روش بررسی:** روش تحقیق به صورت آزمایشگاهی است. ابتدا PH بهینه جذب آمونیوم بر کاتالیست کربنی (g/L) (۵)، زئولیت های گرمسار و فیروزکوه و اکسیداسیون تعیین شد. سپس در فرایند ازناسیون کاتالیزوری اثر سایر متغیرهای بهره برداری مانند غلظت کاتالیست کربنی (۰/۵ تا ۵۰ گرم در لیتر) و زمان ماند بر راندمان حذف آمونیوم بررسی شد. سپس اثر پارامترهای زمان تماس، غلظت ماده جاذب بر جذب باقیمانده آمونیوم و نیترات تولید شده توسط فرایند اکسیداسیون با زئولیت ها و مدیفای های آن ها بررسی شد.

**یافته ها:** نتایج نشان داد PH بهینه برای فرایند جذب کربنی آمونیوم، ازناسیون کاتالیزوری و زئولیت به ترتیب ۸، ۹ است. این در حالی است که بیشترین راندمان حذف نیترات در PH 4 است. بیشترین ظرفیت جذب آمونیوم مربوط به زئولیت طبیعی فیروزکوه و معادل ۱۸/۵ mg/g بود و اثر لیگاند و اصلاح اسیدی سبب کاهش به ترتیب ۱۲ و ۱۴ درصدی ظرفیت جذب شده بود. بیشترین راندمان حذف نیترات توسط زئولیت اصلاح شده لیگاندی گرمسار معادل ۹۸٪ و ظرفیت جذب ۱۱/۲ mg/g است. در فرایند تلفیقی COP و جذب غلظت آمونیوم ۱۰ mg/L به ۰/۶ mg/L رسید.

**نتیجه گیری:** این روش سبب حذف مؤثر آمونیوم می گردد و اصلاح زئولیت با سورفاکتانت کاتیونی سبب افزایش راندمان حذف نیترات می شود و غلظت همه آلاینده ها را به زیر مقادیر استاندارد می رساند.

**واژه های کلیدی:** آمونیوم، جذب، آب، ازناسیون کاتالیزوری، نیترات، زئولیت، کلینوپتیلولایت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال بیستم

شماره دوم

خرداد و تیر ۱۴۰۰

شماره مسلسل: ۸۶

تاریخ وصول: ۱۳۹۹/۰۷/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۲۲

**مقدمه**

آلودگی آب های زیرزمینی و سطحی به آمونیوم در بسیاری از مناطق دنیا به صورت یک مشکل جدی مطرح است. محدودیت منابع آبی و خطر بحران آب در کشور از یک سو و افزایش آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی توسط یون های آمونیوم، نترات و سایر آلاینده های حاصل از فاضلاب های صنعتی و شهری از سوی دیگر، یافتن راه حل های قابل قبول زیست محیطی را برای حذف این مواد از منابع آبی و نیز بازیافت آب ضروری می سازد (۱). آمونیاک یکی از اشکال ازت است که در آب آشامیدنی یافت می شود که می تواند به صورت ازت آمونیاک، آمونیاک نمک دار و یا آمونیاک آزاد وجود داشته باشد. این آلاینده ممکن است از نفوذ فاضلاب های بهداشتی به آب های زیرزمینی، تجزیه گیاهان و یا در اثر احیاء نترات ها یا به وسیله باکتری ها و یا گذر آب از لایه های زمین به وجود آمده باشند. بر طبق استاندارد ملی ایران میزان استاندارد مقدار آمونیاک در آب  $1/5 \text{ mg/L}$  است (۲). مطابق رهنمودهای سازمان جهانی بهداشت (WHO) مقادیر مجاز نترات در آب آشامیدنی  $50 \text{ mg/L}$  است. دستورالعمل های مجمع اروپایی به عنوان راهنما، مقدار نترات را معادل  $5/6 \text{ mg/L}$  بر حسب ازت پیشنهاد می کند. بر این اساس EPA، حداکثر مقدار مجاز نترات در آب آشامیدنی را  $10 \text{ mg/L}$  نیتروژن نترات پیشنهاد کرده است (۳-۴). روش های حذف ترکیبات نیتروژنه از آب مشتمل بر فرآیندهای فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی است. این روش ها شامل تبادل یونی، اسمز معکوس، نیتروفیکاسیون بیولوژیکی و اکسیداسیون و احیاء شیمیایی و الکتروشیمیایی می باشد (۵-۶). فرآیندهای اسمز معکوس و تبادل یونی به صورت انتخابی در

حذف آمونیوم عمل نمی کنند و نیاز به بازیابی مداوم محیط دارند. این دو فرآیند تغییر فرم شیمیایی در نترات ایجاد نمی کنند و در نهایت پساب آلوده ای نیز تولید می گردد (۷). نیتروفیکاسیون بیولوژیکی نیز بیشتر در مورد فاضلاب ها انجام گرفته و در فرآیندهای تصفیه آب به دلیل نیاز به مواد آلی و همچنین نگهداری زیاد سیستم، نامطلوب است. به علاوه لجن بیولوژیکی حاصله، نیاز به تصفیه و دفع دارد. فرایند دنیتروفیکاسیون برای تصفیه فاضلاب های حاوی مواد معدنی مشکل است زیرا یک سری مواد آلی اضافی به عنوان گیرنده الکترون مورد نیاز است (۸). فرآیند تبادل یونی می تواند برای حذف آنیون ها و کاتیون های نامطلوب از فاضلاب و پساب مورد استفاده قرار گیرد (۷). تحقیقات نشان داده است که ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت مناسب برای حذف آمونیوم از آب است (۹). از طرفی می توان برای افزایش ظرفیت جذب آلاینده ها، زئولیت ها را اصلاح نمود (۵).

زئولیت ها آلومینوسیلیکات های معدنی کریستالین و هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با شبکه سه بعدی هستند. اسکلت باز آن ها شامل کانال ها و حفراتی از کاتیون ها و مولکول های آب است و به علت تحرک این کاتیون ها پدیده تبادل یونی، که یکی از ویژگی های زئولیت ها است، میسر می شود. از خصوصیات بارز زئولیت ها، قابلیت آن ها در دهیدراسیون برگشت پذیر و نیز تبادل کاتیون ها بدون تغییر ساختمانی است (۱۰) و کلینوپتیلولایت از فراوان ترین زئولیت ها طبیعی ایران است که در مناطق فیروزکوه، سمنان و میانه به فراوانی یافت می شود (۱۱). فرایند ازن زنی کاتالیزوری هتروژنیکی در واقع یک روش جدیدی از AOP است که با افزودن کاتالیست،



مولکولی  $Na_6 [(AlO_2)_6(SiO_2)_3O] \cdot 24H_2O$  و در رده بندی ترکیبات سیلیکات بلوری شکل تقریباً " صدفی و نیمه شفاف می باشد و دارای چگالی نسبی ۳.۵ تا ۴ است.

روش تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و بر اساس متد بهینه یابی One factor at a time برای حذف آمونیوم از منابع آبی است. راندمان حذف آمونیاک توسط زئولیت های طبیعی کلینوپتیلولایت منطقه گرمسار و فیروزکوه موردسنجش قرار گرفت و راندمان جذب و ظرفیت جذب آن ها قبل و پس از اصلاح سازی توسط لیگاند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) و اسید، به روش مرسوم اشباع سازی، تعیین شد و سپس نسبت کاربرد کربن فعال مغناطیسی به همراه ازناسیون برای حذف آمونیوم اقدام شد. همچنین برای اصلاح اسیدی سطح زئولیت ها، بر اساس مطالعات انجام گرفته، از اسید کلریدریک استفاده شد (۱۶، ۵). به طور کلی آزمایش ها در ۳ فاز مجزا انجام شد.

در فاز اول آزمایش جذب آمونیوم با غلظت اولیه  $10 \text{ mg/L}$ ، بر کاتالیست ( $5 \text{ g/L}$ ) برای تعیین pH، در محدوده ۴ تا ۱۰، بهینه بررسی شد. بدین صورت که با تحقیق بر روی فرایند ازناسیون کاتالیزوری نسبت به حذف آمونیاک از آب با مقدار دزازه کاتالیست کربن فعال مغناطیسی  $10 \text{ g/L}$ ، تأثیر pH اولیه بر راندمان حذف آمونیاک در فرایند اکسیداسیون پیشرفته به دست آمد.

در فاز دوم پس از تعیین pH بهینه در فرایند ازناسیون کاتالیزوری آمونیوم، در محدوده ۴ تا ۱۰، اثر سایر متغیرهای بهره برداری مانند غلظت کاتالیست کربنی (چهار سطح ۰/۵، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ گرم در لیتر) و زمان ماند (نه سطح صفر، ۵، ۱۰،

به طور مؤثرتر و زمان واکنش کمتر اکسیداسیون آلاینده ها را انجام داد (۱۲). اگرچه فلزات واسطه و اکسیدهای فلزی، کاتالیزورهای رایج در فرایند ازن زنی می باشند ولی اخیراً کربن فعال نیز به عنوان یک جایگزین جالب و مناسب برای اکسیداسیون آلاینده ها مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا ویژگی های شیمیایی سطح کربن فعال و گروه های سطحی اکسیژن دار نقش مهمی در مکانیسم واکنش دارند (۱۳-۱۴). کربن فعال به تجزیه ازن کمک می کند و منجر به تشکیل گونه های فعال اکسیژن دار که مسئول بهبود اکسیداسیون شیمیایی هستند، می شود. همچنین ازن می تواند مواد به دام افتاده در کربن فعال را پس از فرایند جذب، اکسید نماید. در نتیجه کاربرد هم زمان کربن فعال و ازن می تواند سبب افزایش راندمان حذف گردد (۱۵). در این تحقیق اکسیداسیون به روش ازن زنی کاتالیزوری با کاتالیست کربنی و جذب با زئولیت ها طبیعی و اصلاح شده کلینوپتیلولایت گرمسار و فیروزکوه باهدف حذف آمونیوم از آب در راکتورهای منقطع و پیوسته مورد بررسی قرار گرفت.

### روش بررسی

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این طرح از قبیل مینرال استابلایزر، پلی ونیل الکل، معرف نسلر، هیدروکسید سدیم، تیوسولفات سدیم، سولفیت سدیم، بافر دی هیدروژن سدیم فسفات، نترات آمونیوم (CAS:101187)، اسید استیک، لیگاند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید و اسید سولفوریک دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند می باشند.

زئولیت کلینوپتیلولایت به عنوان جاذب آمونیوم و نترات نیز از شرکت کیمیا گستر تهیه شد. جاذب کلینوپتیلولایت با فرمول



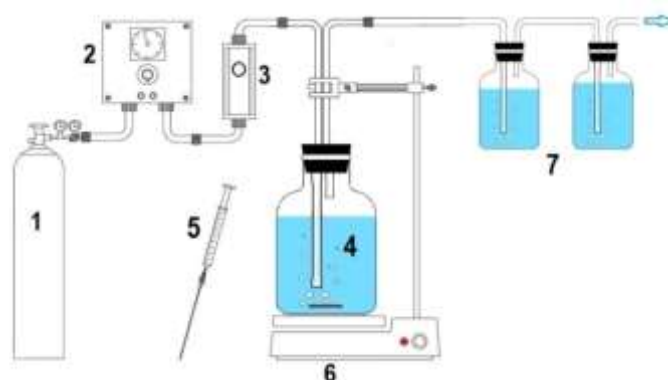
ظرفیت جذب هر کدام اقدام گردید. سپس در راکتور جریان مداوم تغییرات سایر پارامترهای فیزیکوشیمیایی از قبیل pH، TDS، آمونیم، نیترات و نیتريت با روش‌های استاندارد اشاره شده در کتاب "روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب"، سنجش شد (۱۷). شرایط آزمایشگاهی همه فازها در جدول ۱ نشان داده شده است.

برای تولید ازن از جریان اکسیژن خالص با فشار ۱ اتمسفر با دبی ۱ لیتر در دقیقه استفاده گردید که مقدار ازن معادل mg/min ۴۰ را تولید می‌کرد. راکتور مورد استفاده در این تحقیق از جنس ایمپینجر شیشه‌ای به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر ساخته شده بود. از آنجائی که سیستم راکتور به صورت Semi Batch طراحی شده است. نمای شماتیک و تصویر واقعی پایلوت و متعلقات آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) بر راندمان حذف آمونیوم بررسی شده و روند تغییرات غلظت آمونیوم باقیمانده، pH، نیترات و نیتريت تولیدی بررسی گردید.

طبق واکنش تعادلی ۱ و ۲ با افزایش pH معادله به سمت مصرف پروتون و تولید آمونیاک گازی و خروج آن از سیستم آبی نیز بیشتر رفته و راندمان حذف آمونیم بیشتر می‌گردد.

در فاز سوم ابتدا اثر pH بر فرایند جذب آمونیم توسط زئولیت‌های طبیعی انجام شد، سپس جذب باقیمانده آمونیم و نیترات تولید شده توسط فرایند اکسیداسیون با زئولیت‌های گرمسار و فیروزکوه و اصلاح شده‌های آن‌ها انجام گردید و اثر پارامترهای مختلف مانند زمان تماس (پنج سطح صرفاً ۲ ساعت)، غلظت ماده جاذب (چهار سطح ۰/۵، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ گرم در لیتر) تعیین شد و نسبت به تهیه ایزو ترم‌های آن‌ها و



شکل ۱- شماتیک راکتور ازن زنی به همراه کاتالیست زئولیت؛ ۱- کپسول اکسیژن خالص، ۲- ازن ژنراتور، ۳- روتامتر، ۴- راکتور، ۵- سرنگ نمونه‌برداری، ۶- میکسر، ۷- تخریب کننده گاز ازن (KI 20% v:v)



جدول ۱: شرایط و مراحل انجام آزمایش‌های جذب و اکسیداسیون آمونیم

زمان (دقیقه)	pH	غلظت کاتالیست (g/L)	غلظت اولیه آمونیم (mg/L)	اثر شرایط آزمایش بر راندمان حذف آمونیم
۰-۱۲۰	۴-۱۰	۵	۱۰	۱ تعیین اثر pH بر جذب آمونیم در کاتالیست
۱۲۰	۴-۱۰	۱۰	۵۰	۲ تعیین اثر pH بر اکسیداسیون آمونیم در COP
۱۲۰	۴-۱۰	<sup>b</sup> ۵	۱۰	۳ تعیین pH بهینه در فرایند جذب آمونیم توسط زئولیت فیروزکوه و گرمسار
۰-۱۲۰	۸	<sup>b</sup> ۵	۱۰	۴ اثر لیگاند و اصلاح اسیدی بر جذب NH <sub>4</sub> با زئولیت فیروزکوه و گرمسار
۰-۱۲۰	۸	<sup>b</sup> ۰٫۵-۵۰	۱۰	۵ اثر غلظت جاذب بر جذب NH <sub>4</sub> با زئولیت G و F اصلاح نشده
۱۲۰	۸	<sup>b</sup> ۰٫۵-۵۰	۵۰	۶ تعیین ظرفیت جذب NH <sub>4</sub> با زئولیت G و F اصلاح شده و نشده
۹۰	۴-۱۰	<sup>b</sup> ۵	۱۰	۷ تعیین pH بهینه در فرایند جذب نترات توسط زئولیت طبیعی و اصلاح شده فیروزکوه و گرمسار
۰-۹۰	۶	<sup>b</sup> ۱۰	۲۵	۸ اثر غلظت زئولیت گرمسار اصلاح شده لیگاندی بر جذب نترات و تعیین ظرفیت جذب
۰-۳۹۰	۸	۱۰	۱۰	۹ حذف آمونیم، نترات، نیتريت و TDS در فرایند تلفیقی COP و جذب زئولیت گرمسار لیگاندی

<sup>a</sup> انجام آزمایش در شرایط بدون کاتالیست (ازن زنی تنها) <sup>b</sup> استفاده از زئولیت

### یافته‌ها

در تشریح مکانیسم فرایند می‌توان گفت که  $pH_{zpc}$  یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های خصوصیات سطحی جاذب‌ها است و برای تعیین نوع بار الکتریکی سطح کاتالیست در pH های مختلف و تفسیر مکانیسم جذب بسیار مهم است. یا به عبارتی در pH بالاتر از این مقدار آمونیم به صورت آنیون آمونیم یا همان آمونیاک می‌گردد، بهترین pH برای اینکه آن جذب کاتالیست شود محدوده بین  $pH_{zpc}$  تا  $pK_a$  یا  $7/7$  تا  $9/25$  یا همان pH معادل ۸ است. به عبارت دیگر آمونیم به صورت خنثی و یا دارای

نتایج میزان راندمان حذف آمونیم در pH های مختلف در شکل (a) 2 نشان داده شده است. بیشترین راندمان حذف آمونیم معادل ۳۰٪ با غلظت اولیه ۱۰ mg/L و غلظت کاتالیست کربنی معادل ۵ g/L در pH معادل ۸ سنجش شد. درحالی‌که بیشترین راندمان حذف آمونیم در فرایند COP معادل ۵۰٪ با غلظت اولیه ۱۰ mg/L و غلظت کاتالیست کربنی معادل ۱۰ g/L در pH معادل ۹ سنجش شد.



راندمان حذف آمونیوم توسط زئولیت طبیعی گرمسار و معادل ۷۹٪ سنجش گردید؛ که برای اصلاح شده لیگاندی و اسیدی به ترتیب ۶۳٪ و ۶۱٪ اندازه گیری شد. به طور کلی نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف آمونیوم در نوع اصلاح نشده هر دو زئولیت صورت گرفت؛ و در مقایسه دو جاذب، نوع زئولیت طبیعی فیروزکوه دارای راندمان بالاتری بود.

نتایج میزان راندمان حذف آمونیوم در غلظت‌های مختلف زئولیت طبیعی فیروزکوه و در pH بهینه ۸ و با غلظت اولیه آمونیوم ۱۰ mg/L و حذف نیترات در غلظت‌های مختلف زئولیت اصلاح شده لیگاندی گرمسار؛ غلظت اولیه نیترات ۲۵ mg/L، pH=6 و دور همزن ۲۰۰rpm حاکی از آن است که بیشترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۹۰٪ در غلظت جاذب ۵۰ g/L و کمترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۳۹٪ در غلظت زئولیت ۰/۵ g/L با غلظت اولیه آمونیوم ۱۰ mg/L و در pH بهینه معادل ۸ سنجش شد. با توجه به این که راندمان حذف آمونیوم در غلظت زئولیت ۵ g/L تنها ۶ درصد از غلظت زئولیت ۵۰ g/L کمتر است، ولی ۴۵ درصد بیشتر از غلظت زئولیت ۰/۵ g/L است. لذا به عنوان غلظت بهینه جاذب انتخاب گردید.

هم چنین بیشترین راندمان حذف نیترات توسط زئولیت اصلاح شده لیگاندی گرمسار معادل ۹۸٪ در غلظت جاذب ۵۰ g/L و کمترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۲۲٪ در غلظت زئولیت ۰/۵ g/L با غلظت اولیه نیترات ۲۵ mg/L و در pH بهینه معادل ۶ سنجش شد.

نتایج ظرفیت جذب  $NH_4$  با زئولیت فیروزکوه و گرمسار اصلاح شده و اصلاح نشده در pH بهینه ۸ در جدول ۲ آمده است. نتایج

بار مثبت بوده و سطح کاتالیست دارای بار منفی است و این دو همدیگر را بشدت جذب می‌کنند. در فرایند جذب آمونیوم توسط زئولیت طبیعی فیروزکوه و گرمسار، مطابق شکل (b) 2، بیشترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۸۱٪ مربوطه به زئولیت فیروزکوه در pH معادل ۸ سنجش شد. با توجه به این که بهترین pH برای اینکه آمونیوم جذب زئولیت شود محدوده بین (pKa تا pHzpc) یا ۵/۳ تا ۹/۲۵ (۱۸) یا همان pH معادل ۸ است. به عبارت دیگر آمونیوم به صورت خنثی و یا دارای بار مثبت بوده و سطح زئولیت دارای بار منفی است و این دو همدیگر را به شدت جذب می‌کنند.

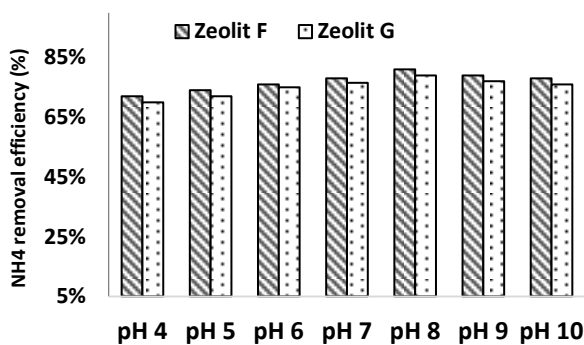
در بررسی تأثیر pH بر جذب نیترات با زئولیت طبیعی و اصلاح شده فیروزکوه و گرمسار بیشترین راندمان حذف نیترات معادل ۹۸٪ توسط زئولیت گرمسار اصلاح شده لیگاندی (HDTMA) در pH اسیدی معادل ۴ سنجش شد و کمترین راندمان جذب توسط زئولیت طبیعی فیروزکوه در pH 10 و معادل ۴۵٪ سنجش شد.

نتایج اثر لیگاند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) و اصلاح اسیدی زئولیت فیروزکوه و گرمسار بر جذب آمونیوم با غلظت اولیه آمونیوم ۱۰ mg/L، غلظت زئولیت ۵ g/L، دور همزن ۲۰۰rpm، زمان ۱۲۰ دقیقه و pH 8 بعنوان pH بهینه چنین ارائه نمود که بیشترین میزان راندمان حذف آمونیوم توسط زئولیت طبیعی فیروزکوه و معادل ۸۱٪ است؛ که البته برای اصلاح لیگاندی و اسیدی آن به ترتیب ۶۶٪ و ۶۲٪ است. همچنین نتایج نشان داد که در pH 4، اصلاح لیگاندی و اسیدی زئولیت گرمسار به ترتیب سبب افزایش به ترتیب ۲۴ و ۱۶ درصدی حذف نیترات گردید. هم چنین بیشترین میزان

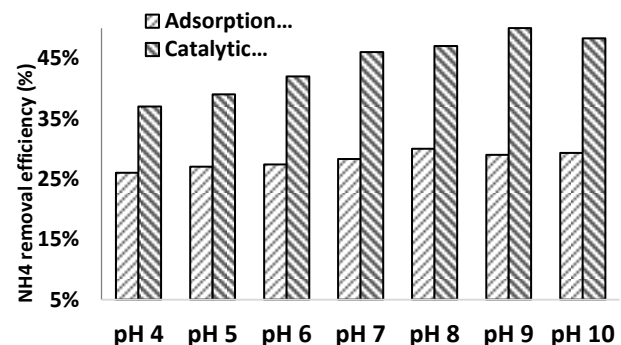


زئولیت اصلاح شده لیگاندی گرمسار با ظرفیت جذب‌های ۴/۹ و ۱۱/۲ میلی‌گرم در گرم است. نتایج نشان داد که در pH 4، اصلاح لیگاندی و اسیدی زئولیت گرمسار به ترتیب سبب افزایش به ترتیب ۲۴ و ۱۶ درصدی حذف نیترات گردید. نتایج نشان داد (جدول ۳) که فرایند جذب آمونیم و نیترات به ترتیب توسط زئولیت طبیعی فیروزکوه و زئولیت اصلاح شده لیگاندی گرمسار، با توجه به مقدار بیشتر توان دوم همبستگی داده‌ها ( $R^2=0.99$ )، از ایزوترم لانگموئر تبعیت می‌کند و حداکثر ظرفیت جذب آن‌ها نیز به ترتیب ۱۸/۵ mg/g و ۱۱/۲ mg/g است.

نشان داد کمترین و بیشترین ظرفیت جذب به ترتیب مربوط به زئولیت اصلاح شده اسیدی گرمسار و زئولیت طبیعی فیروزکوه با ظرفیت جذب‌های ۱۲/۷ و ۱۸/۵ میلی‌گرم در گرم است. این نتایج در مقایسه با ظرفیت جذب سایر جاذب‌ها رتبه خوبی را دارد. از طرفی دیگر، با توجه به این که بیشترین راندمان حذف نیترات مربوط به زئولیت اصلاح شده با لیگاند و در pH اسیدی است و همچنین اینکه pH بعد از فرایند ازناسیون آب ۶/۳ است، لذا نتایج در pH بهینه ۶ نشان داد که کمترین و بیشترین ظرفیت جذب نیترات به ترتیب مربوط به زئولیت طبیعی فیروزکوه و



(b)



(a)

شکل ۲: (a) مقایسه راندمان حذف آمونیم در pH های مختلف فرایند جذب کاتالیست و COP، دور همزن ۲۰۰ rpm، زمان فرایند ۱۲۰ دقیقه و جریان ازن ۴۰ mg/min. (b) مقایسه راندمان حذف آمونیم در pH های مختلف فرایند جذب آمونیم توسط زئولیت طبیعی فیروزکوه و گرمسار؛ غلظت اولیه آمونیم ۱۰ mg/L، غلظت زئولیت ۵ g/L، دور همزن ۲۰۰ rpm، زمان فرایند ۱۲۰ دقیقه.



جدول ۲: ظرفیت جذب آمونیم و نیترات توسط زئولیت طبیعی و اصلاح شده فیروز کوه و گرمسار

ظرفیت جذب (mg/g)	اصلاحات	pH	نوع زئولیت	آلاینده
۱۸/۵	طبیعی	۸	زئولیت فیروز کوه	NH <sub>4</sub>
۱۶/۲۸	Zeo./HDTMA			
۱۵/۹۱	Zeo./HCl			
۱۵/۲	طبیعی	۸	زئولیت گرمسار	
۱۳/۲۲	Zeo./HDTMA			
۱۲/۷۷	Zeo./HCl			
۴/۹۳	طبیعی	۶	زئولیت فیروز کوه	NO <sub>3</sub>
۹/۸	Zeo./HDTMA			
۷/۴	Zeo./HCl			
۵/۵	طبیعی	۶	زئولیت گرمسار	
۱۱/۲	Zeo./HDTMA			
۸/۳	Zeo./HCl			

جدول ۳: نتایج پارامترهای ایزوترم های لانگموئر و فروندلیچ برای جذب آمونیم و نیترات توسط زئولیت طبیعی فیروز کوه

آلاینده	پارامتر ایزوترم فروندلیچ				پارامتر ایزوترم لانگموئر			
	ln Kf	R <sup>2</sup>	n	Kf	1/ab	R <sup>2</sup>	b or KL (L/mg)	q <sub>m</sub> (mg/g)
NH <sub>4</sub>	0.33322	0.970	0.665	1.40	0.739	0.990	0.07	18.54
NO <sub>3</sub>	0.137	0.980	1.012	1.147	0.737	0.990	0.121	11.22

تعیین کننده مطلوبیت ایزوترم جذب است. اگر  $b < 1$  باشد، فرایند جذب نامطلوب،  $b = 1$ ، فرایند خطی،  $0 < b < 1$ ، فرایند مطلوب و اگر  $b$  معادل صفر باشد فرایند جذب غیرقابل برگشت خواهد بود. با توجه به اینکه  $b$  برای جذب آمونیم و نیترات به ترتیب  $0.07$  و  $0.121$  است، لذا فرایند مطلوب است.

نتایج حذف آمونیم، نیترات، نیتريت، TDS و تغییرات pH در فرایند تلفیقی COP و جذب زئولیت گرمسار لیگاندی نشان داد که غلظت اولیه آمونیم پس از فرایند COP و زمان واکنش ۱۲۰

با توجه تبعیت کردن مدل جذب آمونیم و نیترات از ایزوترم لانگموئر، این بدین معنی است که انرژی جذب آلاینده‌ها یکسان بوده و بستگی به مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب ندارد؛ به عبارت دیگر قابلیت جذب هر جایگاه فعال یکسان و حضور ماده جذب شده در هر جایگاه تأثیری در دیگری ندارد. هم چنین پیوندهای جذب برگشت پذیر بوده و ماده جذب شده به صورت یک لایه به ضخامت یک مولکول است و جذب یک لایه‌ای است. علاوه بر دو پارامتر  $q_{max}$  و  $b$ ، پارامتر  $b$



در اکسیداسیون آمونیم در فرایند COP، بیشترین راندمان حذف آمونیم معادل ۵۰٪ در pH قلیایی معادل ۹ سنجش شد. نتایج نشان داده است که با افزایش pH میزان اکسیداسیون آمونیم افزایش یافته است که این می‌تواند مربوط به اثر pH بر ضریب انتقال ازن از فاز گازی به فاز مایع (۲۰)، افزایش میزان تجزیه ازن و افزایش رادیکال‌های فعال در اثر افزایش میزان آنیون‌های OH<sup>-</sup> باشد (۲۱)، که دارای پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به ازن می‌باشند (۲۲). زیرا رادیکال‌های هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون بیشتری (۱/۳۴ برابر) نسبت به ازن دارند و سبب اکسیداسیون مؤثر آمونیم می‌گردند. هم چنین علت دیگر می‌تواند افزایش سرعت تجزیه ازن در آب مقطر با افزایش pH باشد، که از مهم‌ترین عوامل تجزیه خودبه‌خودی ازن در آب های خالص رادیکال هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) است که به‌عنوان آغازگر و پیش برنده واکنش تجزیه ازن مطرح است. بنابراین با افزایش pH و افزایش یون هیدروکساید، مقدار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر ازن زنی افزایش یافته و در نتیجه تجزیه ازن نیز افزایش خواهد یافت (۲۳). به‌طوری که سطح کاتالیست کربنی دارای عواملی از قبیل گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل است که نقش عمده‌ای در تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل دارند، که به دنبال آن افزایش سرعت تجزیه ازن را به دنبال خواهد داشت (۲۴).

در این زمینه، در سایر مطالعات نیز نتایج مشابه به‌دست آمده است. به‌طور مثال آقای Zhao و همکارانش (۲۵) دریافتند که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، در فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کریستال‌های منگنز، راندمان حذف نیترو بنزن افزایش می‌یافت. از طرفی دیگر بعضی مطالعات کاهش معدنی سازی ترکیبات

دقیقه و غلظت کاتالیست کربنی ۱۰ g/l با راندمان ۵۶٪ از ۱۰ mg/L به ۴/۴ mg/L رسید و سپس در انتهای فرایند جذب توسط زئولیت (۵g/L) و زمان ۹۰ دقیقه به ۰/۶ mg/L رسید، به‌طوری که راندمان کلی حذف آمونیم ۹۴٪ بود. در همین شرایط غلظت نترات پس از ۱۲۰ دقیقه ازن زنی کاتالیزوری از صفر به ۳/۹ mg/L رسید و در انتهای فرایند جذب به ۰/۱ کاهش یافت. غلظت نیتريت نیز به‌طور متغیر در فرایند اکسیداسیون تولید و کاهش یافت، به‌طوری که در فرایند جذب غلظتی سنجش نگردید. pH اولیه فرایند ۸ بود که در انتهای ازن زنی به ۶/۳ کاهش یافت و سپس در انتهای فرایند جذب به ۷/۳ افزایش یافت. همچنین مقدار TDS اولیه از ۹۸ mg/L پس از فرایند COP به ۱۵۶ mg/L رسید؛ سپس در انتهای فرایند جذب توسط زئولیت لیگاندی گرمسار به ۲۱۷ mg/L رسید. نتایج نشان دادند که حذف آمونیم توسط این فرایند تلفیقی به حدی بود که در نهایت به زیر حد استاندارد رسید و پارامتر TDS اولیه نیز با اندکی افزایش باز هم زیر حد استاندارد قرار گرفت.

### بحث و نتیجه‌گیری

در حالت طبیعی بار الکتریکی سطحی غالب در سطح انواع مختلف جاذب‌ها، با توجه به گروه‌های عامل سطحی و ترکیبات تشکیل‌دهنده آن، ممکن است به‌صورت مثبت یا منفی باشد. نقطه‌ای از pH که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیست به حالت تعادل می‌رسند را pH<sub>zpc</sub> می‌نامند. این کاتالیست کربنی مطابق نتایج محققان معادل ۷/۷ است (۱۹)، که در سایر مطالعات برای این جاذب مقادیر مشابه گزارش شده است. با توجه به اینکه ثابت اسید و باز (pKa) آمونیم معادل ۹/۲۵ است (۱۸).



سایت‌های فعال در سطح جاذب به ازای تعداد مولکول‌های آلاینده قابل جذب و هم چنین جذب سریع یون‌های آمونیوم موجود در آب به سطح کاتالیست زئولیت به علت اختلاف بار الکتریکی است (۳۳)؛ که در سایر مطالعات جذب نیز مشاهده شده است. این در حالی است که افزایش بیش‌ازحد غلظت جاذب سبب کاهش ظرفیت جذب می‌گردد (۳۴).

دیانتی و همکاران ظرفیت جذب آمونیوم توسط زئولیت را  $6 \text{ mg/g}$  سنجش نمودند (۳۰). Lin و همکارانش ظرفیت جذب آمونیم توسط رزین سنتتیک Dowex SAR با غلظت اولیه  $5 \text{ mg/L}$  معادل  $3/2 \text{ mg/g}$  محاسبه نمودند (۳۴).

به‌طورکلی استفاده از سورفاکتانت‌های کاتیونی سبب افزایش شدت و ظرفیت جذب آنیون‌ها می‌شود. در تحقیقات Guan و همکارانش (۲۰۱۰) نیز زئولیت‌های اصلاح‌شده با سورفاکتانت آلی نوع هگزا دسیل تری متیل آمونیوم سبب افزایش جذب نیترات شده بود (۱۶)؛ همچنین در تحقیقات فقیهیان و همکاران در سال ۲۰۰۱ با مطالعه جذب یون‌های نیتريت و نیترات به‌وسیله زئولیت کرمان به این نتیجه رسیدند که استفاده از ترکیبات تترامتیل آمونیوم و تتراتیل آمونیوم باعث افزایش جذب این یون‌ها توسط این کانی از آب‌های آلوده‌شده بود (۳۵). در مطالعات سلیمانی و همکارانش (۲۰۰۸) زئولیت‌های معادن سمنان و فیروزکوه به‌منظور حذف یون‌های نیترات و آمونیم استفاده شد. به‌منظور اصلاح خصوصیات جذبی، زئولیت‌های مورد استفاده با سورفاکتانت آلی نوع هگزا دسیل تری متیل آمونیم اصلاح شدند. نتایج نشان داد که بیشترین جذب آمونیم مربوط به زئولیت طبیعی سمنان و کمترین جذب مربوط به زئولیت

آلی را در COP با کاتالیست های Mn-Ce-O با افزایش pH از ۳ به ۱۰ گزارش نموده‌اند (۲۶). گزارش شده است که مناسب‌ترین pH برای رنگ‌زدایی و معدنی سازی یک رنگ آزو در COP با نانوذرات اکسید منیزیوم در شرایط قلیایی و pH بالای ۸ است (۲۷).

هرچند pH بهینه برای فرایند جذب منطبق با نتایج سایر تحقیقات است (۲۸) ولی از طرفی دیانتی و همکاران pH معادل ۷ را به‌عنوان بهینه تعیین نمودند (۲۹) و همچنین سلیمانی بیشترین راندمان جذب آمونیم را در pH 5.5 گزارش نمود (۱) و در تحقیقی دیگر pH مناسب برای جذب آمونیم توسط رزین طبیعی کلینوپتیلولایت معادل ۶ گزارش شده است (۲۵). در تحقیق Chabani در خصوص کارایی رزین آمبرلایت در حذف نیترات نیز حداکثر درصد حذف نیترات در pH بهینه اسیدی ۶/۸ حاصل شد (۳۰).

لیگاند و اصلاح اسیدی بر ظرفیت جذب آمونیم، بر هر دو جاذب فیروزکوه و گرمسار، اثر کاهشی داشتند. علت این پدیده را می‌توان در بار سطح جاذب اصلاح‌شده جستجو کرد. زیرا سورفاکتانت‌های کاتیونی مانند HDTMA معمولاً زنجیره بلند آلکیل با یک گروه کواترنری آمونیم در انتهای زنجیره خود دارند که تمایل آن‌ها را به تبادل با آنیون‌ها بیشتر می‌کند؛ که این پدیده با پوشش بارهای مثبت در سطح زئولیت در اصلاح اسیدی نیز مشاهده می‌شود. لذا تمایل برای جذب با کاتیون‌هایی نظیر آمونیم کاهش می‌یابد (۳۱-۳۲).

به‌طورکلی در فرآیندهای جذب، با افزایش غلظت جاذب راندمان فرایند جذب نیز افزایش می‌یابد که این به علت افزایش



کاتالیزوری نیترات، محصولات واسطه نیتريت، آمونیم و گاز نیتروژن به وجود آمده بود (۳۸). در تحقیقات مشابه به غیر از کاهش اولیه EC و TDS در شروع بهره‌برداری از ستون جذب، روند افزایشی آن‌ها در طول دوره بهره برای مشاهده شده است (۳۹). در مطالعه Mazeikiene و همکارانش (۲۰۰۸) نیز به ازای افزایش غلظت نیترات میزان هدایت الکتریکی آب نیز افزایش یافته بود و میزان EC و pH آب تصفیه شده توسط ستون جذب زئولیت کلینیتو لولایت افزایش یافته بود (۴۰). هم چنین میزان یون‌های کلرور و سولفات در دوره‌های بهره‌برداری بیشتر رو افزایش گذاشته بود (۴۱)، که این پدیده با یافته‌های این تحقیق همخوانی دارد. از طرفی دیگر بر اساس مطالعات تصفیه شیرابه با زئولیت، با افزایش غلظت جذب میزان TDS کاهش یافت. به طوری که نتایج نشان می‌دهد کاربرد زئولیت در تصفیه پساب نه تنها باعث شوری آن نمی‌شود بلکه سبب کاهش جامدات محلول آن نیز می‌گردد و کمک به بهبود کیفیت آن می‌نماید (۴۲).

در این تحقیق اکسیداسیون به روش ازن زنی کاتالیزوری با کاتالیست کربنی و جذب با زئولیت کلینوپتیلولایت باهدف حذف آمونیوم از آب در راکتورهای منقطع و پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. فرایند اکسیداسیون سبب حذف و تبدیل آمونیم به محصولات واسطه می‌گردد و اصلاح زئولیت با سورفاکتانت کاتیونی سبب افزایش راندمان حذف نیترات می‌شود. به طور کلی همان طوری که نتایج نشان می‌دهد، این فرایند روش مؤثری برای تصفیه آب های آلوده به آمونیوم از نظر راندمان حذف و زمان واکنش است. همچنین در این روش مشکلات سایر روش‌ها از قبیل مصرف بالای مواد، باقی ماندن

اصلاح شده فیروزکوه بوده است که مطابق با نتایج این تحقیق است. همچنین استفاده از سورفاکتانت سبب افزایش تقریباً دو برابری نیترات به میزان  $9/92 \text{ mg/g}$  شد (۱).

Sudipta Chatterjee و همکارانش (۲۰۰۹) تأثیر کیتوزان اصلاح شده با سدیم بی سولفات را در جذب نیترات مورد بررسی قرار دادند. مدل جذب داده‌های آزمایش از ایزوترم لانگموئر تبعیت کرده و ظرفیت جذب کیتوزان اصلاح شده از کیتوزان طبیعی بیشتر بوده است (۳۶). در مطالعه Ren و همکارانش (۲۰۱۶) نیز فرایند جذب فلزات سنگین بر زئولیت از هر دو ایزوترم فروندلیچ و لانگموئر تبعیت می‌کرد، ولی با ایزوترم فروندلیچ تطابق بیشتری داشت (۳۴)؛ این در حالی است که در مطالعه Demir و همکارانش ایزوترم لانگموئر در جذب آمونیم توسط زئولیت تطابق بیشتری داشت (۷). مطالعه علیدادی و همکارانش (۲۰۱۶) نیز فرایند جذب نیترات توسط زئولیت از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کرد و مقدار  $k_F$  و  $I/n$  به ترتیب  $4/8$  و  $0/43$  سنجش شد که در مقایسه با جذب نیترات و آمونیم در این تحقیق، پیوند جذب آن‌ها قوی تر است (۳۷).

طبق نتایج مطالعات مشابه از ناسیون تنها قادر است کل نیتريت را به نیترات تبدیل کند؛ ولی توانایی آن در حذف آمونیم محدود است؛ به طوری که راندمان برای زمان تماس ۲۰ دقیقه معادل ۲۵٪ گزارش شده است، و آمونیم به محصولات واسطه مانند نیترات تبدیل می‌شود. این در حالی است که در ستون ازن زنی نیتريت در زمان‌های اولیه واکنش به نیترات تبدیل می‌گردد (۳۴).

مطابق نتایج سایر مطالعات کاهش pH از ناسیون آمونیم می‌تواند تبدیل آمونیم یا نیتريت به اسید نیتريك، که یک اسید قوی است، باشد (۳۴). البته در تحقیقات دیگر در خصوص احیاء



### تضاد منافع

در مقاله حاضر هیچ تضاد منافی وجود ندارد.

### تشکر و قدر دانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند که از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز جهت حمایت های معنوی تشکر و قدردانی کنند.

ترکیبات جدید در پساب تصفیه شده و پیچیدگی های فرایند و بهره برداری وجود ندارد. به طور کلی نتایج نشان دادند که حذف آمونیم توسط این فرایند تلفیقی به حدی بود که در نهایت به زیر حد استاندارد رسید و سه پارامتر EC، TDS و کدورت اولیه با اندکی افزایش بازهم زیر حد استاندارد بودند.

### Reference

- 1-Soleimani M, Ansarie A, Haj Abassie M, Abedie J. Investigation of Nitrate and Ammonium Removal from Groundwater by Mineral Filters. *Journal of Water and Wastewater(parallel title )*; Ab va Fazilab .2008;19(3):18-26.[Persian]
- 2-Tekerlekopoulou AG ,Pavlou S, Vayenas DV. Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review. *J Chem Technol Biotechnol*. 2013;88(5):751-73.
- 3- Karimi M, Entezari MH, Chamsaz M. Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. *Ultrason Sonochem*. 2010;17(4):711-7.
- 4-Hassan Izanloo, Tayebah Rahimi, Mohammad Hassan Mahmoodian, Mohammad, Khazaei, Zeinab Yavari, et al. Nitrate Removal from Water Using Granules Ferric Hydroxide Absorbent . *Journal of Health System Research (jhsr)*. 2010;6.
- 5-Arora M, Eddy NK, Mumford KA, Baba Y, Perera JM, Stevens GW. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions. *Cold Regions Science and Technology*. 27-92:(2)62;010.
- 6- Cabeza A, Urtiaga A, Rivero M-J, Ortiz I. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *J Hazard Mater*. 2007;144(3):715-9.
- 7- Demir A, Gunay A, Debik E. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. *Water SA*. 2002;28(3):329-36.
- 8-Van Oostrom AJ, Russell JM. Denitrification in constructed wastewater wetlands receiving high concentrations of nitrate. *Water Sci Technol*. 1994;29(4):7-14.
- 9- Rahmani A, Mahvi A. Use of ion exchange for removal of ammonium: a biological regeneration of zeolite. *Global NEST Journal*. 2006;8(2):146-50.
- 10- Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Dominguez JR, Garcia J. Aerobic biological treatment of black table olive washing wastewaters: effect of an ozonation stage. *Process Biochem*. 2000;35(10): 1183-90.



- 11-Iran Zeolite. Iran and universe natural zeolite. Available on: <http://www.Iran-zeolite.ir>
- 12-Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalination Water Treat.* 2016;57(43):20447-56.
- 13-Valdes H, Zaror CA. Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: Influence of carbon chemical surface properties. *J Hazard Mater.* 2006;137(2):1042-8.
- 14-Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Nasserli S, Mahvi AH, Gholami M, Shahryari A. Catalytic Ozonation of Phenolic Wastewater: Identification and Toxicity of Intermediates. *Journal of Engineering.* 2014;2014:10.
- 15- Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B.* 2010;99(1):27-42.
- 16-Guan H, Bestland E, Zhu C, Zhu H, Albertsdottir D, Hutson J, et al. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *J Hazard Mater.* 2010;183(1):616-21.
- 17-Eaton AD, Franson MAH, Association AWW, Federation WE. Standard methods for the examination of water & wastewater: American Public Health Association; 2005.
- 18-Cha W, Meyerhoff ME. Enhancing the selectivity of amperometric nitric oxide sensor over ammonia and nitrite by modifying gas-permeable membrane with Teflon AF®. *Chem Anal (Warsaw).* 2006;51(6):949.
- 19-Dadban Shahamat Y ,Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carbonaceous Nanocomposite. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences.* 2016;25(133):49-138.
- 20-Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresour Technol.* 2012;119:66-71.
- 21-Valdes H, Farfan VJ, Manoli JA, Zaror CA. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. *Journal of Hazardous Materials.* 2009;165(1-3):915-22.
- 22- Rodriguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* 2002;36:1034-42.



- 23-Guzman Perez CA. Application of heterogeneous catalysts in ozonation of model compounds in water. Saskatchewan, Canada: University of Saskatchewan Saskatoon; 2010.
- 24-Valdes H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere*.2006;65(7):1131-6.
- 25-Zhao L, Ma J, Sun Zz, Zhai Xd. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Appl Catal B*. 2008;83(3):256-64.
- 26-Martins RC, Quinta-Ferreira RM. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn–Ce–O catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;90(1):268-77.
- 27- Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chem Eng J*. 2009;152(1):1-7.
- 28-Karadag D, Koc Y, Turan M, Ozturk M. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. *J Hazard Mater*. 2007;144(1):432-7.
- 29-Dianati Tilaki RA, Kahe D, Zazouli MA. Efficiency of Zeolite Clinoptilolite in Removal of Ammoniumion from Polluted Waters. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2013;22(97):250-6.
- 30- Chabani M, Amrane A, Bensmaili A. Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA 400. *J Hazard Mater*. 2009;165(1):27-33.
- 31-Mortazavi B, Rasuli L, Kazemian H. Reduction of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Modified Zeolite Cationic Surfactant. *ijhe*. 2010;3(1):37-46.
- 32-Li Z, Willms C, Roy S, Bowman RS. Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces. *Environmental Geosciences*. 2003;10(1):37-45.
- 33- Huang H, Xiaox X, Yana B, Yanga L. Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Using Natural Chinese (Chende)Zeolite as Adsorbent. *Hazardous Materials*. 2010;175:247–52.
- 34- Lin SH, Wu CL. Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange. *Water Res*. 1996;30(8):1851-7.
- 35- Faghihian H, Mostafavi A, Mohammadi A. Surface modification of analcime for removal of nitrite and nitrate from aqueous solutions. *JOURNAL OF Sciences ISL Amic Republic of Iran* . 2001;12(4):327-32.
- 35- Ren H, Jiang J, Wu D, Gao Z, Sun Y, Luo C. Selective adsorption of Pb (II) and Cr (VI) by surfactant-modified and unmodified natural zeolites: a comparative study on kinetics, equilibrium, and mechanism. *Water, Air, Soil Pollut*. 2016;227(4):101.



- 36- Chatterjee S, Woo SH. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *J Hazard Mater*. 2009;164(2):1012-8.
- 37- Alidadi H, Dolatabadi M, Mehrabpour M. Evaluation of Clinoptilolite Modified by Cationic Surfactant for Nitrate Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Research in Environmental Health*. 2017;3(1):21-9.
- 38- Zhao W, Zhu X, Wang Y, Ai Z, Zhao D. Catalytic reduction of aqueous nitrates by metal supported catalysts on Al particles. *Chem Eng J*. 2014;254:410-7.
- 39-Jafarpour M, Foolad A, Mansouri M, Nikbakhsh Z, Saedizade H. Ammonia removal from nitrogenous industrial waste water using iranian natural zeolite of clinoptilolite type. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2010;70(2010):939-45.
- 40-Mazeikiene A, Valentukevičienė M, Rimeika M, Matuzevičius AB, Dauknys R. Removal of nitrates and ammonium ions from water using natural sorbent zeolite (clinoptilolite). *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. 2008;16(1):38-44.
- 41-Hekmatzadeh A, Karimi-Jashani A, Talebbeydokhti N, Kløve B. Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. *Desalination*. 2012;284:22-31.
- 42-VILASRAO BR. Influence Of Zeolite On Sewage Irrigated Soils In Periurban Areas Of Hyderabad, AP: Acharya N. G. Ranga Agricultural University; 2011.