

## بررسی کاربرد زئولیت کلینویتی لولایت منطقه سمنان در حذف ازت آمونیاکی از آبهای آلوده

دکتر علی رضا رحمانی\*، دکتر امیر حسین محوی\*\*، دکتر علیرضا مصداقی\*\*، دکتر سیمین ناصری\*\*  
دکتر محمود شریعت\*\*، دکتر فروغ واعظی\*\*

### چکیده:

در میان ترکیبات پیچیده و متنوعی که در فاضلابها و پسابهای صنعتی موجود می باشد مواد ازته بدلیل مشکلات خاصی که در منابع آب ایجاد می نمایند از اهمیت ویژه ای برخوردارند. از روشهای متداولی که جهت حذف آمونیوم از فاضلاب و پساب مطرح می باشد روش تبادل یون با استفاده از زئولیتها می باشد. در این تحقیق که یک مطالعه کاربردی است لولایت کلینویتی لولایت منطقه سمنان با هدف حذف آمونیوم از پساب در دو سیستم ناپیوسته و پیوسته مورد بررسی قرار گرفت.

نمونه های جمع آوری شده ابتدا آسیاب شده و سپس بکمک الک های استاندارد در مش های ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ دانه بندی شدند. بمنظور حالت دادن به زئولیت نمونه ها ابتدا در محلول سولفات آمونیوم و در ادامه در محلول کلرور سدیم قرار داده شد.

نتایج حاصله از آزمونهای ناپیوسته بر روی نمونه های حالت داده شده ظرفیت تبادل یون را برای ذرات با مش ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بطور متوسط بین ۶/۶۵ تا ۱۶ میلی گرم آمونیوم در گرم وزن زئولیت نشان میدهد. در بررسی الگوی جذب نیز مشخص گردید که تمایل تبادل نمونه با کاتیون آمونیوم از ایزوترم فرندلیخ پیروی می نماید. در آزمونهای انتخاب پذیری زئولیت کلینویتی لولایت برای کاتیونها تمایل جذب این ماده نیز به ترتیب برای کاتیونهای پتاسیم - آمونیوم - سدیم - کلسیم و منیزیم بدست آمد. در آزمونهای پیوسته برای دانه بندی های انتخاب شده ظرفیت تبادل کل و تا نقطه شکست زئولیت برای آمونیوم به ترتیب ۱۶/۳۱ تا ۱۹/۵ و ۷/۶۱ تا ۱۱/۲۳ میلی گرم در گرم وزن زئولیت بدست آمد. نتایج حاصل از احیای شیمیایی ستون اشباع با استفاده از محلول کلرور سدیم نیز راندمان بین ۹۵ تا ۹۸ درصد را نشان می دهد.

از آنجائیکه در غالب موارد تصفیه خانه های فاضلاب موجود در کشور تنها برای جداسازی مواد آلی کربناته طراحی شده اند و آمونیوم در پساب کماکان وجود دارد، بکارگیری روش تبادل یون با استفاده از زئولیت کلینویتی لولایت می تواند با حداقل هزینه باعث حذف کامل آمونیوم از پساب گردد.

کلیدواژه ها: آمونیوم / تبادل یون / تصفیه فاضلاب / زئولیت / کلینویتی لولایت

## مقدمه:

در میان ترکیبات پیچیده و متنوعی که در فاضلابها موجود است مواد از ته از اهمیت ویژه ای برخوردارند. نیتروژن بشکل یسوز آمونیوم از ترکیبات موجود در فاضلاب صنایع مختلف از جمله صنایع غذایی، نفت، پتروشیمی، کشتارگاههای دام و طیور، پساب خروجی تصفیه خانه های فاضلاب و برکه های پرورش ماهی است. این مواد قادرند اکسیژن محلول آبهای پذیرنده را پایین آورده و حیات ماهیها را به خطر اندازند. همچنین در شرایط خاص نیز باعث رشد بی حد و حصر گیاهان آبیزی شده و اثرات نامطلوبی از جمله اتروفیکاسیون دریاچه ها را ایجاد می نمایند. آمونیوم همچنین در واکنش با کلر تولید کلرآمین می نماید که علاوه بر داشتن اثرات گندزدایی برای آبیان در آبهای پذیرنده سمی می باشد. لذا حذف این مواد از آب و لزوم کنترل آن امری اجتناب ناپذیر است (۱).

سه روش متداول که جهت حذف آمونیوم از فاضلاب و پساب مطرح می باشد بر مبنای هزینه و قابلیت استفاده به روشهای زدایش توسط هوا، نیتروفیکاسیون و تبادل یون تقسیم بندی میگردند (۲). در میان روشهای فوق بدلیل حذف نسبتا کامل ازت آمونیاکی از پساب و سادگی راهبری عملیات استفاده از ژئولیتها بعنوان مواد مبادله کننده طبیعی با توجه به هزینه های نسبتا پایین رو به رونق می باشد. در میان این دسته از مواد طبیعی ژئولیت کلینوپتی لولایت<sup>۱</sup> بدلیل دارا بودن خاصیت تبادل از اهمیت ویژه ای برخوردار است (۲،۳).

ژئولیت کلینوپتی لولایت یک مبادله کننده یونی با ترکیبی از آلومینوسیلیکاتها همراه با فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می باشد. این ماده بخاطر قابلیت خیلی خوبی که در حذف آمونیوم از فاضلاب و برکه های پرورش ماهی دارد بخوبی شناخته شده و کاربرد پیدا نموده است. در این روش ژئولیت به عنوان عامل مبادله کننده استفاده شده و یون آمونیوم طی واکنش های بینابینی در ساختمان ژئولیت جذب و یون سدیم در پساب آزاد می گردد (۴). معمولا سیکل عملیات کاربردی این ماده بصورت یک ستون با جریان پایین رونده و در ادامه احیای شیمیایی ستون با آب نمک میباشد. رابطه ۱



تا کنون مطالعات زیادی بر روی حذف آمونیوم از پساب توسط ژئولیت کلینوپتی لولایت انجام شده است. اعتقاد بر این است که ژئولیت کلینوپتی لولایت یکی از بهترین مبادله کننده های یونی طبیعی در حذف آمونیوم از فاضلاب می باشد. تمایل نسبی تبادل یون کلینوپتی لولایت با کاتیونهای مختلف نشان دهنده این مطلب می باشد که این ماده مناسب برای جداسازی یون آمونیوم در تصفیه فاضلاب می باشد. ژئولیت کلینوپتی لولایت به شرح زیر و بصورت انتخابی کاتیونها را جذب می نماید (۵،۶).



با توجه به مقادیر غلظتی یون پتاسیم نسبت به یون آمونیوم در فاضلاب، ایمز<sup>۲</sup> در ۱۹۶۷ و مرسر<sup>۳</sup> در ۱۹۷۰ استفاده از ژئولیت کلینوپتی لولایت را برای خارج ساختن ازت آمونیاکی از فاضلاب را پیشنهاد نمودند. در این مطالعات آزمایشگاهی پساب ته نشینی حاوی ۱۰ تا ۱۹ میلی گرم در لیتر آمونیوم مورد تصفیه قرار گرفته و راندمان حذف ۹۳ تا ۹۸ درصد بدست آمد (۹-۷). مطالعات انجام شده در مقیاس پایلوت در سال ۱۹۸۱ توسط لیبرتی<sup>۴</sup> و همکاران بر روی ستون تبادل یونی کلینوپتی لولایت همراه با یک رزین آنیونی قوی نشان می دهد که سیستم حاضر توانایی حذف آمونیوم و فسفر را بطور همزمان دارد. در این تحقیق جهت احیا مبادله کننده ها از آب دریا استفاده شده است. این تحقیق در ۵۰۰ سیکل جذب و احیا مورد استفاده قرار گرفته است (۱۰). مطالعه دیگری نیز در سال ۱۹۸۳ توسط گاسپارد<sup>۵</sup> و همکاران جهت بکارگیری ژئولیت کلینوپتی لولایت در جداسازی آمونیوم از آب صورت گرفته است (۱۱). ارشو<sup>۶</sup> و همکاران نیز در سال ۱۹۸۴ تحقیقاتی را در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی جهت حذف آمونیوم با استفاده از ژئولیت انجام دادند. در این مطالعات جهت احیای ستون تبادل یون از محلول کلوروسدیم ۱۰ درصد استفاده شده است (۱۲). مطالعات انجام شده در سال ۱۹۸۴ توسط لین و سیمنز<sup>۷</sup> نیز نشان دهنده گزینش پذیری بالای ژئولیت کلینوپتی لولایت در جذب آمونیوم است. در این مطالعات افزایش راندمان سیستم را منوط به مطالعه در سه بخش لزوم پیش تصفیه آب - شرایط احیا - و موارد کاربرد گسترده

کلرور سدیم (NaCl) در PH خنثی می باشد. عیب عمده ای که روش احیا در PH بالا دارد رسوب هیدروکسید منیزیم و کربنات کلسیم می باشد که باعث گرفتگی بستر مبادله کننده شده و در نتیجه ظرفیت تبادل کاهش می یابد. عیب استفاده از روش احیا با PH خنثی نیز نیاز به افزایش حجم بستر و افزایش زمان احیا می باشد. مهمترین مزیت روش با PH بالا، کاهش تعداد حجم های بستر مورد نیاز برای احیا می باشد و مهمترین مزیت روش با PH خنثی نیز کاهش پدیده گرفتگی است (۱۵).

مطالعات کوفمن<sup>۵</sup> در سال ۱۹۷۱ نیز مشخص نمود که نمکهای سدیم موثرتر از نمکهای کلسیم در احیا می باشند. همچنین این مطالعات PH بهینه احیا را ۴ تا ۸ و PH عملیات تبادل را ۶ تا ۷ گزارش می نماید (۱۶).

تحقیقات و مطالعات انجام شده نشان می دهد که منابع عظیم زئولیتی در ایران وجود دارد (۱۷). یکی از این منابع مهم در منطقه سمنان واقع شده است. در این تحقیق زئولیت کلینویتی لولایت این منطقه در دو سیستم ناپیوسته<sup>۶</sup> و پیوسته<sup>۷</sup> در حذف ازت آمونیاکی از پسابها مورد بررسی قرار گرفته است. از آنجاییکه در غالب موارد تصفیه خانه های فاضلاب شهری و صنعتی موجود در کشور تنها برای جداسازی مواد آلی کربناته طراحی شده اند و آمونیم با غلظت بالا در پساب کماکان وجود دارد، لذا در صورت حصول نتایج مطلوب بکار گیری روش فوق می تواند در تکمیل مراحل عملیاتی این تصفیه خانه ها موثر باشد.

### روش کار:

در جدول ۱ روشهای آزمایش بکار گرفته شده در این بررسی آورده شده است.

کلینویتی لولایت پیشنهاد می نمایند (۱۳). در تحقیق دیگری که در سال ۱۹۹۲ توسط هارالامبوس<sup>۱</sup> و همکاران انجام شده است، زئولیت طبیعی کلینویتی لولایت بعنوان یک ماده موثر در حذف آمونیم مطالعه شده است. این مطالعات نشان می دهد که کلینویتی لولایت نسبت به گرفتن یون آمونیم بسیار انتخاب پذیر است. مطالعات تکرار پذیر نشان می دهد که پیش تصفیه فاضلاب در ظرفیت تبادل یون و حذف یون آمونیم موثر است. همچنین مشخص گردید که ساختمان کلینویتی لولایت در طی دوره بارگیری و احیا بدون تغییر باقی می ماند (۱۴).

مناسبترین اندازه ذرات زئولیت کلینویتی لولایت برای حداکثر توان جابجایی یونی حدود مش<sup>۲</sup> ۵۰-۲۰ (۰/۳ تا ۰/۸۵ میلیمتر) و با میزان جریان ۱۵ - ۷.۵ BV/hr<sup>۳</sup> توصیه شده است. میزان حذف یون آمونیم در محدوده ۰/۲۵ تا ۰/۳۲ میلی اکی والان آمونیم بر گرم وزن کلینویتی لولایت برای عمق بستر ۰/۹۱ تا ۱/۸۳ متر گزارش گردیده است (۱۵). همچنین در مطالعات ساموخین<sup>۴</sup> در سال ۱۹۸۶ انجام حذف آمونیم توسط زئولیت کلینویتی لولایت را منوط به فیلتراسیون پساب قبل از عمل تبادل یون دانسته و ظرفیت تبادل بستر را ۷ گرم آمونیم در کیلوگرم وزن زئولیت و سرعت جریان بالارونده پساب در بستر را نیز ۵ تا ۷ متر بر ساعت در نظر گرفته است. او همچنین معتقد است که غلظت قابل قبول آمونیم در پساب ورودی نیابستی از ۵۰ میلی گرم در لیتر تجاوز نماید (۳).

روشهای بکار گرفته شده جهت احیای زئولیت کلینویتی لولایت شامل استفاده از آهک (Ca(OH)<sub>2</sub>) یا هیدروکسید سدیم (NaOH) در PH بالا و یا احیا توسط

جدول شماره ۱: روشهای آزمایش بکار گرفته شده

ردیف	نام آزمایش	واحد	روش آزمایش	شماره آزمایش	مرجع
۱	آمونیم	میلی گرم در لیتر	اسپکتروفتومتری	4500 - NH <sub>3</sub> C	۱۸
۲	آمونیم	میلی گرم در لیتر	اسپکتروفتومتری	8038	۱۹
۳	قلیانیت	میلی گرم در لیتر	تیتراسیون	2320 B	۱۸
۴	PH	-	الکترومتری	4500 - H <sup>+</sup> B	۱۸
۵	سدیم	میلی گرم در لیتر	فلیم فتومتری	3500 - Na D	۱۸
۶	کلسیم	میلی گرم در لیتر	تیتراسیون	3500 - Ca D	۱۸
۷	منیزیم	میلی گرم در لیتر	محاسباتی	3500 - Mg E	۱۸
۸	پتاسیم	میلی گرم در لیتر	فلیم فتومتری	3500 - K D	۱۸
۹	سختی کل	میلی گرم در لیتر	تیتراسیون	2340 - C	۱۸

می گردید. در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه نسبت به برداشت نمونه از هر بشر اقدام می گردید و میزان آمونیوم باقیمانده در فاز مایع توسط روش نسلر اندازه گیری می شد. با رسم منحنی غلظت آمونیوم باقیمانده در زمان نقطه تعادلی برای هر غلظت بدست آمد. با توجه به نقاط تعادلی بدست آمده و انجام محاسبات لازم نسبت به رسم ایزوترمهای جذب به روش لانگمیر<sup>۲</sup> و فرندلیخ<sup>۳</sup> اقدام گردید.

در سری سوم آزمایشات بمنظور تعیین انتخاب پذیری زئولیت کلینویتی لولایت برای آمونیوم نسبت به کاتیونهای کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم ابتدا ۱ گرم از زئولیت احیاء شده با مش ۳۰ در مجاورت ۱ لیتر محلول کلرور آمونیوم ۱ مولار قرار داده شده و بمنظور اطمینان از حصول شرایط تعادلی به مدت ۲۴ ساعت مخلوط گردید. بعد از این مدت غلظت آمونیوم در فاز مایع اندازه گیری گردید. با تفاضل مقادیر اولیه و نهایی آمونیوم در فاز مایع، مقدار جذب شده آمونیوم در فاز جامد در حالت تعادلی تعیین مقدار گردید.

بطور مشابه غلظتهای تعادلی آمونیوم با اضافه نمودن نمکهای کلسیم، منیزیم و پتاسیم ۱ مولار مشابه با حالت قبل و در مراحل جداگانه اندازه گیری گردیدند. سپس با استفاده از رابطه زیر نسبت توزیع یون A و یون B بین دو فاز محلول و جامد برای کاتیونهای مورد بحث نسبت به آمونیوم محاسبه و انتخاب پذیری زئولیت کلینویتی لولایت مورد بررسی برای کاتیونها نتیجه گیری شد (۲۰).

$$\alpha_a^1 = \frac{qA * CB}{qB * CA}$$

qA - میزان یون A جذب شده به زئولیت ( meq/gr Zeo. )

qB - میزان یون B جذب شده به زئولیت ( meq/ gr Zeo. )

CA - غلظت یون A در محلول ( meq / lit. )

CB - غلظت یون B در محلول ( meq / lit. )

روش پیوسته:

آزمایشات با استفاده از سه وزن ۱۰، ۳۰ و ۶۰ گرم با مش ذرات ۲۰، ۳۰ و ۴۰ انجام گرفت. اوزان فوق از نمونه های حالت داده شده به داخل ستونهای شفاف انتقال داده شد. در هر مورد از نمونه ها حجم آن به دقت اندازه گیری شد. محلول کلرور آمونیوم با غلظت

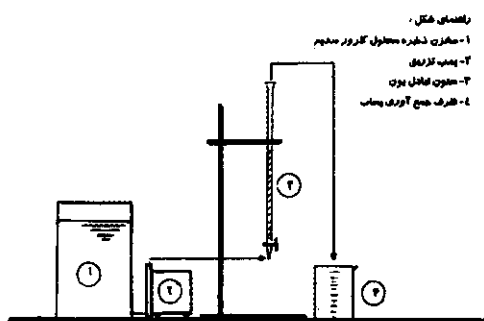
نمونه های مورد تحقیق از معادن زئولیت منطقه سمنان تهیه گردید. این نمونه های تا مرز رسیدن به اندازه ذرات مطلوب برای ادامه کار آسیاب شده و سپس به کمک الک های استاندارد در سه محدوده اندازه ذرات با مش های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دانه بندی شدند. محدوده اندازه ذرات ۳۰ بعنوان نمونه اصلی برای انجام آزمایشات انتخاب شده و از دو محدوده ذرات کوچکتر و بزرگتر نیز در مراحل مختلف تحقیق جهت بررسی اندازه ذرات بر روی فرآیندهای تبادل استفاده گردید. نمونه های آماده شده در مرحله اول به مدت ۴۸ ساعت در محلول سولفات آمونیوم ۰/۲۵ مولار قرار گرفته و بعد از آبکشی با آب مقطر بمدت ۴۸ ساعت در محلول ۱ مولار نمک طعام قرار گرفت. زئولیت سپس آبکشی شده و بعد از خشک نمودن جهت انجام آزمایشات نگهداری گردید. بمنظور تعیین ظرفیت جذب، نمونه زئولیت حالت داده شده در طی دو روش کاری جداگانه مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت.

۱- روش ناپیوسته:

در سری اول آزمایشات ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۱</sup> نمونه با توجه به گزینش پذیری بسیار مطلوب آنها نسبت به یون آمونیوم مورد سنجش قرار گرفت. به همین منظور حجمهای ۵۰۰ میلی لیتر از محلول کلرید آمونیوم با غلظت ۱۰۰۰ میلیگرم در لیتر با وزن های مختلفی از نمونه زئولیت به مدت ۴۸ ساعت مجاورت داده شد. دمای عملیات ۲۰ درجه سانتیگراد بوده و در این مدت مخلوط ها بطور دائم بهم زده می شد. بعد از این مدت فاز جامد از فاز محلول جدا شده و مقدار آمونیوم باقیمانده در محلول اندازه گیری و در نتیجه مقدار آمونیوم تبادل شده با فاز جامد بدست آمد. در این آزمایشات تاثیر اندازه ذرات زئولیت نیز در تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی مورد بررسی قرار گرفت.

در سری دوم آزمایشات بمنظور تعیین ایزوترم جذب نمونه در ۱۲ بشر حاوی ۳۰ گرم از زئولیت آماده سازی شده با مش ۳۰، با ۵۰۰ میلی لیتر از محلول کلرید آمونیوم در دامنه غلظتهای ۵۰ تا ۱۴۰۰ میلی گرم در لیتر به منظور دستیابی به نقاط تعادلی مجاورت داده شد. در طی این مدت درجه حرارت در ۲۰ درجه سانتیگراد ثابت بوده و سیستم بطور دایم توسط همزن مخلوط

مورد سستشو قرار گرفته و در ادامه محلول آب نمک با دبی 10 BV/hr و بصورت جریان بالا رونده به ستون تزریق گردید. غلظت آمونیوم آزاد شده به ازای حجمهای معینی در جریان خروجی به روش نسلر تا رسیدن غلظت آمونیوم به حدود صفر میلی گرم در لیتر مورد اندازه گیری قرار گرفت. با توجه به مقدار آمونیوم آزاد شده راندمان احیای ستون و همچنین حجم محلول آب نمک با غلظت ۱ مولار محاسبه گردید (شکل ۲).



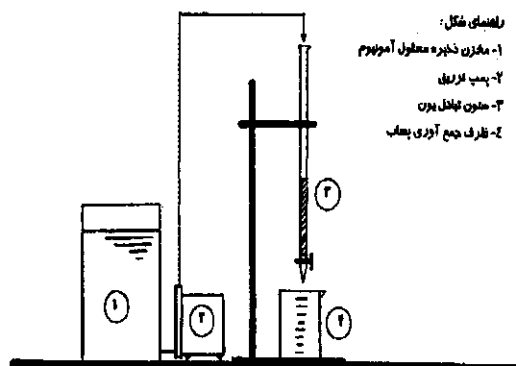
شکل ۲: راکتور احیای شیمیایی ستون با محلول آب نمک ۱ مولار

**نتایج:**

تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه در سیستم ناپیوسته: نتایج حاصل از تعیین CEC نمونه در روش ناپیوسته، ظرفیت تبادل یون آمونیوم را برای ذرات با دانه بندی و وزن های مختلف بطور متوسط ۶/۶۵ تا ۱۶ میلی گرم آمونیوم در گرم وزن زئولیت نشان می دهد (جدول ۲). ارتباط بین وزن نمونه و غلظت آمونیوم باقیمانده نیز افزایش ظرفیت زئولیت با کاهش اندازه دانه زئولیت را نشان می دهد (نمودار ۱).

حدود ۱۰۰ میلی گرم در لیتر برای تمام نمونه ها و یک نمونه با مش ۴۰ و با غلظت ۲۱۰ میلی گرم در لیتر با استفاده از پمپ تزریق دیافراگمی و بصورت جریان پایین رونده با میانگین جریان 10 BV/hr به داخل ستونها تزریق گردید. دمای محیط انجام واکنش برابر با ۲۲ درجه سانتیگراد حفظ گردید. غلظت آمونیوم موجود در محلول خروجی در فواصل زمانی معین (حجمهای معین) مورد اندازه گیری قرار گرفته و بدین ترتیب نقطه شکست منحنی بدست آمد.

با استفاده از منحنی های بدست آمده ظرفیت تبادل یونی کل و همچنین ظرفیت تبادل یونی تا نقطه شکست حدود 2 mg/l محاسبه گردید (شکل ۱).



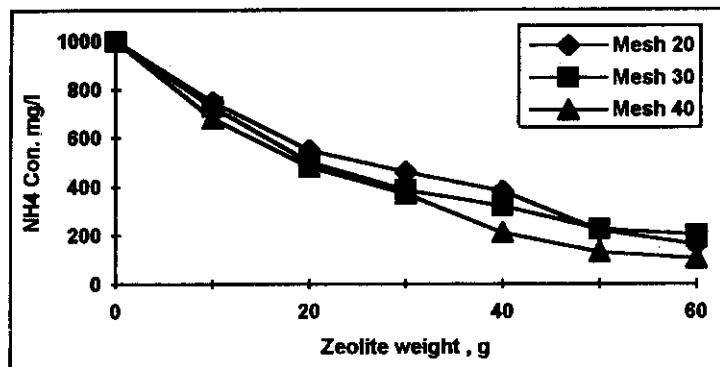
شکل ۱: راکتور تبادل یون

در ادامه بمنظور تعیین واجذب و سستشوی آمونیوم جذب شده در ستون، ستونهای اشباع شده در بخش قبل توسط محلول آب نمک با غلظت ۱ مولار مورد بررسی قرار گرفتند. ابتدا ستونها با 25 BV<sup>۱</sup> از آب مقطر

جدول ۲: نتایج حاصل از آزمایشات تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه زئولیت کلینوبیتی لولایت

در سیستم ناپیوسته با دانه بندیهای مختلف

شماره ظرف	وزن زئولیت gr	حجم نمونه ml	مش ۲۰		مش ۳۰		مش ۴۰	
			غلظت باقیمانده mg/l	مقدار جذب شده mg/gr	غلظت باقیمانده mg/l	مقدار جذب شده mg/gr	غلظت باقیمانده mg/l	مقدار جذب شده mg/gr
۱	۰	۵۰۰	۱۰۰۰	-	۱۰۰۰	-	۱۰۰۰	
۲	۱۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۱۲/۵	۷۵۰	۱۲/۵	۶۸۰	
۳	۲۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۱۱/۲۵	۵۵۰	۱۲/۵	۴۸۰	
۴	۳۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۹	۴۶۰	۱۰/۲۵	۳۷۰	
۵	۴۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۷/۷۵	۳۸۰	۸/۵	۲۱۰	
۶	۵۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۷/۸	۲۲۰	۷/۷۵	۱۳۰	
۷	۶۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۷	۱۶۰	۶/۶۵	۱۰۵	

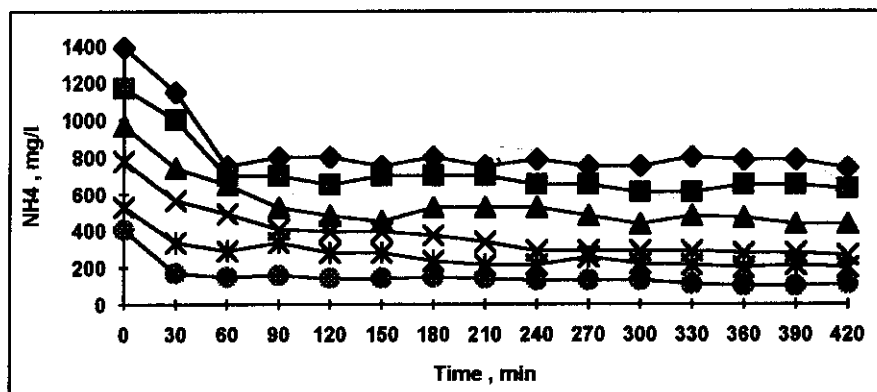


نمودار ۱: منحنی های تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه زئولیت کلینوبیتی لولایت در سیستم ناپیوسته با مش های ۲۰، ۳۰ و ۴۰

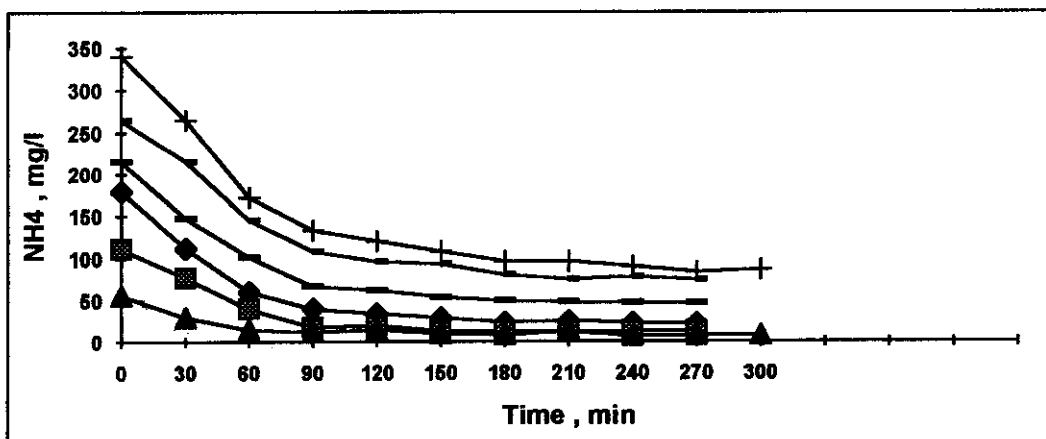
تعیین ایزوترم جذب نمونه:

نقاط تعادلی برای غلظت های استفاده شده بترتیب ۷۵۰، ۶۱۰، ۴۳۵، ۲۹۰، ۲۰۰، ۱۱۰، ۹۰، ۷۵، ۴۷، ۲۴، ۱۳ و ۹ میلی گرم در لیتر بدست آمد. در جدول ۳ محاسبات لازم برروی نقاط تعادلی جهت رسم این ایزوترمها آورده شده است (نمودار ۳ و ۴).

تمایل نسبی نمونه ها به جذب یون آمونیوم با رسم ایزوترمهای تبادل یون به روش شرح داده شده مورد بررسی قرار گرفت. منحنی های نشان داده شده در نمودار ۲ (الف، ب) ارتباط غلظت آمونیوم باقیمانده نسبت به زمانرا برای غلظت های آمونیوم تحت بررسی نشان میدهد.



الف: غلظت های ۴۰۵، ۵۲۰، ۷۸۰، ۹۷۰، ۱۱۷۰، ۱۳۹۲ میلی گرم در لیتر

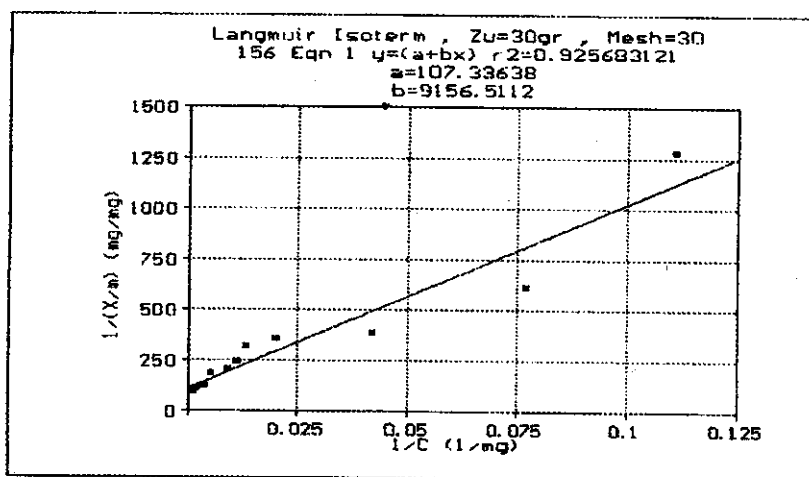


ب: غلظت های ۵۶، ۱۱۱، ۱۸۰، ۲۱۵، ۲۶۵، ۳۴۰ میلی گرم در لیتر

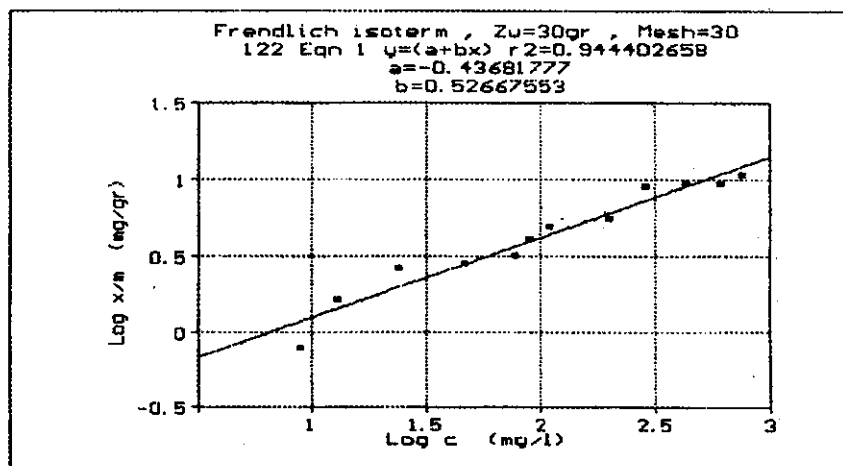
نمودار ۲: منحنی های تعیین نقاط تعادلی در سیستم ناپیوسته، وزن زئولیت ۳۰ گرم، مش ۳۰ با غلظت های مختلف آمونیوم

جدول ۳: نتایج بدست آمده از آزمونهای تعادلی در سیستم منقطع جهت رسم ایزوترمهای لانگمیر و فرندلیخ

C. (mg/l)	C (mg/l)	ΔC (mg/l)	X (mg)	X/m (mg/mg)	1/X/m (mg/mg)	1/C (1/mg)	Log X/m (mg/gr)	Log C (mg/l)
۱۳۹۳	۷۵۰	۶۴۳	۳۲۱/۵	۰/۰۱۱	۹۳/۳۱	۰/۰۰۱۳۳	۱/۰۳	۲/۸۸
۱۱۷۰	۶۱۰	۵۶۰	۲۸۰	۰/۰۰۹۳	۱۰۷/۱۴	۰/۰۰۱۶۴	۰/۹۷	۲/۷۹
۹۷۰	۴۳۵	۵۳۵	۲۶۷/۵	۰/۰۰۸۹	۱۱۲/۱۵	۰/۰۰۲۳	۰/۹۵	۲/۶۴
۷۸۰	۲۹۰	۴۹۰	۲۴۵	۰/۰۰۸۲	۱۲۲/۴۵	۰/۰۰۳۵	۰/۹۱	۲/۴۶
۵۳۰	۲۰۰	۳۳۰	۱۶۵	۰/۰۰۵۵	۱۸۱/۸۲	۰/۰۰۰۵	۰/۷۴	۲/۳
۴۰۵	۱۱۰	۲۹۵	۱۴۷/۵	۰/۰۰۴۹	۲۰۳/۳۹	۰/۰۰۹۱	۰/۶۹	۲/۰۴
۳۴۰	۹۰	۲۵۰	۱۲۵	۰/۰۰۴۲	۲۴۰	۰/۰۰۱۱	۰/۶۱	۱/۹۵
۲۶۵	۷۵	۱۹۰	۹۵	۰/۰۰۳۲	۳۱۵/۴۶	۰/۰۰۱۳	۰/۵	۱/۸۹
۲۱۵	۴۷	۱۶۸	۸۴	۰/۰۰۲۸	۳۵۷/۱۴	۰/۰۰۲۰	۰/۴۵	۱/۶۷
۱۸۰	۲۴	۱۵۶	۷۸	۰/۰۰۲۶	۳۸۴/۶۲	۰/۰۰۴۲	۰/۴۲	۱/۳۸
۱۱۱	۱۳	۹۸	۴۹	۰/۰۰۱۶	۶۱۲/۲۵	۰/۰۰۷۷	۰/۳۱	۱/۱۱
۵۶	۹	۴۷	۲۳/۵	۰/۰۰۰۷۸	۱۲۷۶/۶	۰/۱۱۱	۰/۱۱	۰/۹۵



نمودار ۳: ایزوترم جذب نمونه زئولیت کلینویتی لولایت به روش لانگمیر



نمودار ۴: ایزوترم جذب نمونه زئولیت کلینویتی لولایت به روش فرندلیخ

کاتیونهای تعادل جذب این ماده را بترتیب برای کاتیونهای پتاسیم، آمونیوم، کلسیم، سدیم و منیزیم نشان می دهد (جدول ۴).

تعیین انتخاب پذیری زئولیت کلینویتی لولایت برای آمونیوم نسبت به سایر کاتیونها:

نتایج حاصل از آزمونهای تعیین انتخاب پذیری زئولیت کلینویتی لولایت برای آمونیوم نسبت به سایر

جدول ۴: نتایج حاصل از آزمونهای انتخاب پذیری زئولیت کلینویتی لولایت برای آمونیوم

ردیف	کاتیون	غلظت اولیه mg/l	غلظت اولیه meq/l	غلظت باقیمانده mg/l	مقدار جذب شده در زئولیت meq/gr	$NH_4$ $a_x$
۱	$NH_4$	۱۸	۱	۴	۰/۷۸	۱
	$NH_4$	۱۸	۱	۴	۰/۷۸	
۲	$NH_4$	۱۸	۱	۴/۳۲	۰/۷۶	۴/۷۱
	Ca	۲۰	۱	۱۶/۷۷	۰/۱۶	
۳	$NH_4$	۱۸	۱	۴/۳۲	۰/۷۶	۸/۱۷
	Mg	۱۲	۱	۱۰/۸۹	۰/۰۹۳	
۴	$NH_4$	۱۸	۱	۵/۲۲	۰/۷۱	۲/۳
	Na	۲۳	۱	۱۵/۹	۰/۳۱	
۵	$NH_4$	۱۸	۱	۶/۸۴	۰/۶۲	۰/۸۵
	K	۳۹/۱	۱	۱۰/۵۸	۰/۷۳	

مورد مطالعه بین ۱۶/۳۱ تا ۱۹/۵ و تا نقطه شکست ۷/۶۱ تا ۱۱/۲۳ میلی گرم در لیتر نشان می دهد (جدول ۵).

- تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه در سیستم بیوسته: نتایج حاصل از مطالعات جذب در ستون، ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت را برای دانه بندی های

جدول ۵: اطلاعات مربوط به ظرفیت کل و ظرفیت تا نقطه شکست (غلظت آمونیوم باقیمانده 2 mg/l) زئولیت کلینویتی لولایت تحت بررسی با دانه بندی های ۲۰، ۳۰ و ۴۰

شماره آزمایش	وزن زئولیت gr	دانه بندی ذرات، مش	غلظت آمونیوم mg/l	ظرفیت تا نقطه شکست mg/g	ظرفیت کل ستون mg/g	آمونیم جذب شده در ستون mg	آمونیم آزاد شده از ستون در احیا mg
۱	۶۰	۲۰	۱۰۲	۷/۶۱	۱۶/۳۱	۹۷۸/۱۸	۹۶۸/۲۱
۲	۶۰	۳۰	۱۰۴	۸/۶۴	۱۸/۲۸	۱۰۹۶/۹۶	۱۰۴۰/۸۷
۳	۶۰	۴۰	۱۰۴	۱۱/۲۳	۱۹/۵	۱۹۷۰/۱۲	۱۱۵۹/۶۹
۴	۳۰	۳۰	۱۰۱	۱۰/۰۶	۱۸/۹۸	۵۶۹/۲۵	۵۶۳/۳۷
۵	۳۰	۴۰	۲۱۰	۱۱/۱۷	۱۸/۸۸	۵۶۶/۴	۵۵۴
۶	۱۰	۳۰	۱۰۲	۱۰/۱۶	۱۹/۰۹	۱۹۰/۸۸	۱۸۶/۴۸



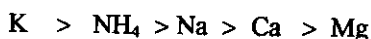
بحث:

کننده در سیکل های متعددی قابل استفاده می باشد. اطلاعات بدست آمده نشان می دهد که یون آمونیوم به راحتی از داخل فاز مبادله کننده خارج می شود که این موضوع برای بررسی امکان جداسازی و تخلیص این ماده به کمک زئولیتها قابل تامل می باشد.

در طی سالیان اخیر نیز بر روی زئولیت کلینوپتی لولایت موجود در معادن کشورمان نیز مطالعاتی انجام شده است. کاظمیان در مطالعه خود ضمن شناسایی و مطالعه زئولیت سه منطقه سمنان، میانه و فیروز کوه، کاربرد زئولیتهای طبیعی ایران را در آمایش پسمانهای رادیو اکتیو حاصل از محصولات شکافت اورانیوم پرتودیده مورد بررسی قرار داده است. در این مطالعات ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیتهای منطقه سمنان، میانه و فیروز کوه در حذف آمونیوم از پساب با استفاده از محلول ۱ نرمال آمونیوم بترتیب ۱/۵۷، ۱/۵ و ۱/۷۶ میلی اکی والان در گرم بدست آمده است (۴).

در مطالعه دیگری که توسط ترابیان و آریان نژاد با عنوان حذف آمونیوم از پساب مزارع پرورش ماهی قزل آلا با استفاده از زئولیت انجام شده است، زئولیت طبیعی منطقه سمنان مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعات گزارش شده است که ایزوترم جذب آمونیوم توسط این زئولیت از مدل فرندلیخ پیروی کرده و میزان جذب آمونیوم به ازای هر گرم زئولیت ۰/۹۱ میلی گرم آمونیوم و میزان جذب کل به ازای هر گرم زئولیت ۴/۷۵ میلی گرم می باشد (۲۱).

معصوم پور نیز در مقاله تحقیقی خود با عنوان کاربرد های صنعتی زئولیت و تعیین میزان حذف آمونیوم به روش تبادل یونی توسط زئولیت کلینوپتی لولایت ضمن بیان مصارف کاربردی آن در صنعت، به بررسی کاربرد زئولیت در تصفیه فاضلاب شهری پرداخته است. در این مطالعات جهت افزایش کارایی احیا بستر زئولیتی، اثر حجم و غلظت محلول احیا کننده بررسی گردیده است. در این مطالعات انتخاب پذیری زئولیت کلینوپتی لولایت برای کاتیونهای موجود در نمونه به شکل زیر بدست آمده است (۲۲).



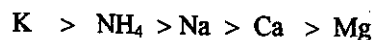
نتایج حاصل از این مطالعه نیز با نتایج تحقیقات انجام شده مطابقت دارد. اطلاعات بدست آمده در مجموع مشخص می سازد که استفاده از روش تبادل یون با

نتایج بدست آمده از آزمونهای ناپیوسته مشخص می سازد که میزان حذف آمونیوم از پساب دارای نسبت عکس با اندازه ذرات می باشد. بنابراین در استفاده از دانه های با مش بزرگتر راندمان سیستم افزایش می یابد. همچنین نتایج حاصله نشان می دهد که برای ذرات با مش ثابت، افزایش وزن زئولیت کاهش میزان جذب را به همراه دارد. این نکته نشان دهنده افزایش سطح مبادله کننده و تغییر نقطه تعادل آن می باشد. ظرفیت تبادل این زئولیت برای ذرات با مش ۲۰، ۳۰ و ۴۰ به ترتیب ۷ الی ۱۲/۵، ۶/۴۵ الی ۱۳/۵ و ۷/۴۶ الی ۱۶ میلی گرم آمونیوم در گرم وزن زئولیت می باشد.

با توجه به نتایج حاصل از رسم منحنی های تعادلی و محاسبات لازم، ایزوترمهای جذب لانگمیر و فرندلیخ برای نمونه رسم و فرمول خطی آن محاسبه گردید. با توجه به منحنی های بدست آمده مشخص می گردد که ایزوترم حاصل با در نظر گرفتن ضریب تعیین بالاتر ( $R^2$ ) با مدل ایزوترم جذب فرندلیخ تطابق دارد. بنابراین معادله فرندلیخ برای زئولیت تحت بررسی به صورت زیر بدست آمد:

$$X/m = 0.53C^{0.44}$$

نتایج حاصله از آزمونهای انتخاب پذیری زئولیت کلینوپتی لولایت برای آمونیوم نسبت به سایر کاتیونها تمایل جذب این ماده را به شکل زیر نشان می دهد:



از آنجائیکه مقدار یون پتاسیم در فاضلابها و پسابهای شهری ناچیز می باشد بنابراین در محیط های آبی به صورت انتخابی آمونیوم بیش از سایر کاتیونها در زئولیت جذب می گردد.

نتایج بدست آمده از آزمونهای پیوسته نیز نشان دهنده افزایش ظرفیت زئولیت با کاهش اندازه ذرات می باشد. ظرفیت این ماده در تبادل تا نقطه شکست برای دانه بندی های با مش ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بین ۷/۶۱ تا ۱۱/۲۳ و ظرفیت کل آن ۱۶/۳۱ تا ۱۹/۵ میلی گرم آمونیوم در گرم وزن خشک ماده مبادله کننده بدست آمد. نتایج حاصله از احیای شیمیایی زئولیت اشباع با استفاده از کلرورسدیم ۱ نرمال نیز راندمان احیا را بین ۹۵ تا ۹۹ درصد نشان می دهد. بنابر این ستون مبادله

- water for NH<sub>4</sub> removal. *Water Res J* 1983 ;17 :279-288.
12. Ershov AV. Use of transcarpathin clinoptilotic rock to remove ammonium-nitrogen from municipal sewage. *Khim Tekhnol Vody* 1984; 6:71-75 .
  13. Linne SR. Studies on the ammonium removal and filtration, Proceeding of the 39th industrial waste conf. Purdue UN, 1984.
  14. Haralambous A. The use of zeolite for ammonium uptake . *Water Science Tech* 1992 ; 25 :139-145.
  15. Reynolds R. Unit operation and processes in envi. eng. New York: PWS , 1995 .
  16. Koon JH, Koffman W J. Optimization of ammonia removal by ion exchange using clino. California: UN of California , 1971.
  17. Kazemian H. Chemical analysis. Characterization , and determination of ion-exchange properties of an Iranian natural zeolite. M.Sc thesis. Chem Dep Sci Fac Isfahan UN, Iran, 1993.
  18. American Public Health Agency. WWA , WEF , Standard methods for the examination of water & wastewater. 18th ed. Washington DC: APHA , 1992 .
  19. DR/2000 . Spectrophotometer , procedures manual. Colorado: Hach, 1993.
  20. Clifford DA. Ion exchange and inorganic adsorption ,In water quality and treatment . Washington DC: AWWA , 1990 .

۲۱. ترابیانی علی ، آریان نژاد غلامرضا. حذف آمونیوم از پساب مزارع پرورش ماهی قزل آلا با استفاده از زئولیت. مجله آب و فاضلاب ، شماره ۳۲ ، ۱۳۷۸: ۴۳ .

۲۲. معصوم پور غلامرضا. کاربردهای صنعتی زئولیت و تعیین میزان حذف آمونیوم به روش تبادل یونی توسط زئولیت کلینوپتی لولایت . مجله آب و محیط زیست ، شماره ۳۵ ، ۱۳۷۸: ۸ .

استفاده از این زئولیت روش مناسبی جهت حذف آمونیوم از پسابهای حاوی آمونیوم می باشد . از آنجائیکه در غالب موارد تصفیه خانه های فاضلاب موجود در کشور تنها برای جداسازی مواد آلی کربناته طراحی شده اند و آمونیوم در پساب کماکان وجود دارد ، بکارگیری روش تبادل یون با استفاده از زئولیت کلینوپتی لولایت می تواند با حداقل هزینه باعث حذف کامل آمونیوم از پساب گردد.

#### منابع:

1. Environmental Protection Agency. Process design manual for nitrogen control. Washington D.C: U.S.EPA Technology Transfer , 1975.
2. Tchobanoglous G. Wastewater engineering. 3rd ed. New York : McGraw Hill , 1991.
3. Samokhin VN. Design handbook of wastewater system . New York : Allerton press ink, 1986.
۴. کاظمیان حسین. آمایش پسمانهای رادیو اکتیو حاصل از محصولات شکافت اورانیوم طبیعی پرتو دیده بوسیله زئولیت‌های طبیعی ایران. پایان نامه دکتری تخصصی شیمی ، دانشکده علوم ، دانشگاه اصفهان ، ۱۳۷۸ .
5. Water Pollution Control Federation. Nutreint control , Manual of practice. Washington D.C : WPCF , 1983 .
6. Ames LL. The cation sieve properties of clinoptilolite. *Am Mineral J* 1960 ; 45 : 689.
7. Walter J , Weber JR. Physicochemical process for water quality control. New York : John Wiley & Sons , 1972.
8. Mercer BW. Ammonium removal from secondary effluent by selective Ion Exchange , *Water Pollution J* 1970 ; 42 : 95 .
9. Ames LL. Zeolite removal of ammonium ions from agriculture wastewater , Proc. 13th Pacific Northwest indus. waste conf. Washington State UN , 1967.
10. Liberti L. Nutrient removal and recovery by ion exchange. *Water Res J* 1981;15: 337-342.
11. Gaspard M. Clinoptilolite in drinking