

بررسی حذف نیترات و آمونیم از آبهای زیرزمینی با استفاده از فیلترهای کانساری

محسن سلیمانی^۱ آرش انصاری^۲ محمدعلی حاج عباسی^۳ جهانگیر عابدی^۴

(دریافت ۸۶/۵/۱۱ پذیرش ۸۷/۱/۲۵)

چکیده

افزایش آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی توسط نیترات و آمونیم، یافتن راه حلهایی با حداقل اثرات زیست‌محیطی را برای حذف آنها ضروری می‌سازد. در این رابطه استفاده از کانیهایی خاک با توجه به فراوانی و قدرت جذب بالای آنها، از نظر اقتصادی به صرفه و از لحاظ زیست‌محیطی شایان توجه است. در این تحقیق از زئولیت‌های معادن سمنان و فیروزکوه به منظور حذف یون‌های نیترات و آمونیم از محلولهای آزمایشگاهی و آبهای زیرزمینی (حوضچه‌های ثابت) استفاده شد. به منظور اصلاح خصوصیات جذبی، زئولیت‌های مورد استفاده با سورفکتانت آلی نوع هگزا دسیل تری متیل آمونیم اصلاح شدند. جذب در سوسپانسیون‌های ۱ به ۱۰ جاذب به محلول انجام گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین جذب آمونیم مربوط به تیمار زئولیت طبیعی سمنان و کمترین جذب مربوط به تیمار اصلاح شده زئولیت فیروزکوه بوده است. بیشترین مقدار جذب نیترات در تیمار اصلاح شده فیروزکوه و کمترین مقدار جذب مربوط به زئولیت طبیعی سمنان بود. در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌اکی‌والان بر لیتر و $pH=5/5$ ، بیشترین مقدار جذب برای آمونیم برابر با ۰/۹۶ میلی‌اکی‌والان بر گرم مربوط به تیمار زئولیت طبیعی سمنان و بیشترین مقدار جذب یون نیترات ۰/۸ میلی‌اکی‌والان بر گرم مربوط به زئولیت اصلاح شده فیروزکوه به دست آمد. بررسی هم‌دماهای جذب سطحی یون‌های نیترات و آمونیم نشان داد که در حالت‌های خام و تیمار شده برای هر دو جاذب، داده‌ها با مدل خطی و فروندلیخ تطابق دارند.

واژه‌های کلیدی: زئولیت، مدل فروندلیخ، مدل لانگمویر، سورفکتانت، هگزا دسیل تری متیل آمونیم.

Investigation of Nitrate and Ammonium Removal from Groundwater by Mineral Filters

Mohsen Soleimani¹ Arash Ansarie² Mohammadali Haj Abassie³ Jahangir Abedie⁴

(Received Aug. 2, 2007 Accepted Apr. 13, 2008)

Abstract

Increasing surface and groundwater pollution by ammonium and nitrate makes it necessary to find solutions with minimal environmental impacts. For this purpose, using abundant and high sorption potential soil minerals offers cost-effective and environmentally sound remediation techniques. In this study, Firoozkough and Semnan zeolites were used for removal of nitrate and ammonium from laboratory solutions and groundwater (Batch method). Zeolite minerals were modified by using the organic surfactant hexadecyltrimethylammonium. A one to tenth ratio of absorbent to solution was used. Results showed that the Semnan natural zeolite and the Firoozkough modified zeolite treatments, respectively, had the highest and the lowest ammonium sorption levels. The Firoozkough modified zeolite had the highest nitrate sorption while Semnan natural zeolite had the lowest ammonium sorption. The highest sorption level for ammonium was found to be 0.96 meq g^{-1} for the Semnan

1. Ph.D. Student of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, soleimani57@yahoo.com

2. Researcher, Safir Sabz Co., Isfahan Science & Technology Town

3. Assoc. Prof. of Soil Science, Isfahan University of Technology

4. Assoc. Prof. of Irrigation, Isfahan University of Technology

۱- دانشجوی دکتری خاکشناسی، دانشگاه صنعتی اصفهان، Soleimani57@yahoo.com

۲- محقق شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان، مؤسسه سفیر سبز

۳- دانشیار گروه خاکشناسی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۴- دانشیار گروه آبیاری، دانشگاه صنعتی اصفهان

natural zeolite treatment at a concentration of 10 meq l^{-1} and $\text{pH}=5.5$ while the highest sorption for nitrate was found to be 0.8 meq g^{-1} for the Firoozkough modified zeolite. Isotherms of nitrate and ammonium sorption levels by natural and modified zeolites showed to match with those of the linear and Freundlich models.

Keywords: Zeolite, Freundlich, Langmuir, Surfactant, Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA).

۱- مقدمه

فاضلابها یا پسابها، روش تبادل یونی می‌باشد که توسط رزین‌های آنیونی و یا کاتیونی انجام می‌گیرد. سنتز مصنوعی این گونه رزین‌ها و عملیات تصفیه مقدماتی بر روی آنها به منظور افزایش راندمان حذف، هزینه فوق العاده بالایی را برای استفاده از این مواد دارد. بعلاوه کارخانه‌های تولید این رزین‌ها، خود عامل آلوده کننده هوا به شمار می‌روند. در همین رابطه مطالعات زیادی در دنیا برای جایگزینی مواد ارزان تر از رزین‌ها انجام شده است که در برخی موارد سودمند بوده است و می‌تواند با رزین‌ها رقابت کند [۴]. یکی از این مواد، کانیهای زئولیت است. کانیهای زئولیت طبیعی در گروه کانیهای ثانویه قرار می‌گیرند. با توجه به فراوانی معادن این کانی در ایران، قیمت بسیار پایین و بازدهی بالا در حذف یون‌هایی مانند آمونیم و نیترات، استفاده از این کانیها در ساخت فیلترهایی به منظور تصفیه منابع آبی آلوده مفید به نظر می‌رسد.

سلیک و همکاران مقدار جذب و تبادل کاتیونی یون آمونیم را به وسیله کانیهای زئولیت از گروه کلینوپتیولایت و سیپولایت در روش ستونی مورد بررسی قرار دادند [۴]. آنها نشان دادند که "ظرفیت تبادل کاتیونی" در رس کلینوپتیولایت بالاتر از سیپولایت می‌باشد. آزمایش‌ها در آب مقطر و آب معمولی انجام گرفت و در هر دو حالت رس کلینوپتیولایت مقدار زیادی از یون‌های آمونیم را جذب کرد. وانگ و همکاران میزان جذب یون آمونیم از محلول ۱۰ میلی‌گرم در لیتر این یون را $1/21$ میلی مول به ازای هر گرم رس از نوع موردنایت سدیمی گزارش کردند [۵].

نتایج تحقیقات رحمانی و همکاران نشان داد که ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت کلینوپتیولایت سمنان برابر با $18/38$ میلی‌گرم آمونیم به ازای هر گرم از این رس است [۶]. همچنین آنها گزارش کردند که امکان بازیابی کانیهای اشباع از آمونیم برای استفاده مجدد با استفاده از باکتری‌های نیتریفایر وجود دارد. نتایج حاصل از آزمایش‌های ظرفیت تبادل آمونیم بر روی کانی زئولیت با دانه‌بندی‌های مختلف $6/65$ تا 16 میلی‌گرم آمونیم به ازای هر گرم رس به دست آمده است [۷]. عمادی و همکاران میزان جذب آمونیم و اثر زمان را در جذب این یون توسط فیلترهای کانساری با کانی غالب زئولیت کلینوپتیولایت بررسی کردند. نتایج نشان داد پس از ۲۴ ساعت تماس کانی با محلولهایی با غلظتهای ۱، ۳ و ۵ میلی‌گرم

محدودیت منابع آبی و خطر بحران آب در کشور از یک سو و افزایش آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی توسط یون‌های نیترات و آمونیم و سایر آلاینده‌های حاصل از فاضلابهای صنعتی و شهری از سوی دیگر، یافتن راه‌های قابل قبول زیست‌محیطی را برای حذف این مواد از منابع آبی و نیز بازیافت آب ضروری می‌سازد. در چند دهه اخیر، مصرف کودهای نیتروژن دار (حاوی یون‌های آمونیم و نیترات) و رشد سریع صنعت بدون توجه به اثرات آنها بر خصوصیات خاک و آب باعث افزایش آلودگی محیط زیست شده است. نیترات به عنوان عمده‌ترین شکل نیتروژن و به دلیل بار منفی، به راحتی توسط آب آبیاری یا بارندگی از خاک شسته شده و به آبهای زیرزمینی منتقل و باعث آلودگی آنها می‌شود [۱]. از دیگر پیامدهای زیانبار نیترات، ورود آن به منابع آبهای سطحی مانند دریاها و دریاچه‌ها می‌باشد. در اثر آلودگی محیط‌های آبی به نیترات اختلالات اکولوژیکی ظهور پیدا می‌کند که پیامد آن حذف زندگی آبزیان به دلیل کمبود اکسیژن است [۱، ۲ و ۳]. از آنجایی که مقدار بالای نیترات و آمونیم در آبهای آشامیدنی و یا کشاورزی به طور مستقیم وارد چرخه زندگی انسانی شده و باعث بروز مشکلات و بیماریهایی از جمله مت‌هموگلوبینیا می‌شود، لذا به کارگیری روشها و تدابیری برای حذف این مواد از منابع آب ضروری به نظر می‌رسد.

روشهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متداولی در حذف یون‌های آمونیم و نیترات و یا کاهش آنها در آبهای سطحی و زیرزمینی وجود دارد [۱]. اما به دلیل هزینه سنگین و یا کارایی محدود، در سالهای اخیر استفاده از روشهای تصفیه طبیعی و کاربرد جاذبهای ارزان قیمت مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. این گونه روشهای طبیعی که تا حد امکان نیاز به استفاده از ابزارها و دستگاههای پیچیده و هزینه احداث سیستم‌های تصفیه‌ای را کاهش می‌دهند، می‌توانند مقرون به صرفه و مؤثر باشند. اولین بار استفاده از سیستم‌های طبیعی در تصفیه در دهه ۱۹۵۰ میلادی در کشور آلمان غربی ارائه شد که بعدها در کشورهای مختلف ادامه پیدا کرد [۱].

یکی از راههای کاهش و یا حذف میزان آلودگی منابع آبی آلوده

¹ Cation Exchange Capacity, CEC

استفاده شد که علاوه بر مشبک بودن دارای خصوصیت خنثی بوده و با مواد شیمیایی واکنش نمی‌دهد.

برای اصلاح خصوصیات جذبی رسها از سورفاکتانت‌های آلی استفاده شد. نمونه‌های رس ابتدا در مجاورت اسید هیدروکلریک ۲ نرمال به مدت ۴ تا ۵ ساعت قرار گرفتند و سپس با آب مقطر شسته شده و در کوره خشک گردیدند. بعد از این مرحله، رسها به نسبت ۱:۳ با سورفاکتانت HDTMA^+ مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در همزن با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و سپس به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شدند. پس از سانتریفوژ، محلول رویی دور ریخته شد و زئولیت اصلاح شده در دمای ۴۰ درجه در داخل کوره خشک گردید [۳ و ۱۳]. در تمام جاذبه‌های به کار برده شده برای اینکه واکنش‌های رسوب به حداقل ممکن برسد و حداکثر مقدار جذب یون‌های نیترات و آمونیم مربوط به فرایند تبادل کاتیونی باشد، مواد آلی و آهک اندازه‌گیری شده و این ترکیبات از نمونه‌ها حذف شدند [۱۴].

۲-۲- تهیه محلولهای آزمایشگاهی

برای تهیه محلولهای نیترات و آمونیم از نمکهای نیترات پتاسیم و کلرید آمونیم و برای انجام آزمایش‌های پیمانهای (حوضچه‌های ثابت) از غلظت اولیه ۱۰ میلی اکی والان بر لیتر نمکهای فوق استفاده شد.

۲-۳- تهیه هم‌دماهای جذب سطحی

برای این منظور محلولهای حاوی غلظتهای ۰، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی اکی والان بر لیتر به صورت تک یونی و دو یونی (به صورت همزمان از یون‌های نیترات و آمونیم) با pH اولیه برابر ۵/۵ به کار برده شد. عمل تنظیم pH با کمک دستگاه pH متر سری ۳۳۱۰ شرکت Jen Woy انجام گرفت. علت استفاده از pH برابر ۵/۵ این است که اکثر فاضلابهای صنعتی که دارای منابع آلاینده نیترات و آمونیم هستند و یکی از منابع مهم آلاینده آبهای سطحی و زیرزمینی به شمار می‌روند، دارای این pH می‌باشند. از اینرو در اکثر تحقیقات در این زمینه این pH لحاظ می‌شود. بعد از تنظیم pH های مورد نظر، ۱ گرم از هر یک از جاذبها (زئولیت سمنان و فیروزکوه) به ۱۰ میلی لیتر محلول افزوده شد. این کار برای هر دو یون و در pH=۵/۵ با سه تکرار انجام گرفت.

سوپانسیون‌های آزمایشی با pH معین در بطریهای پلاستیکی در بسته، به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه توسط دستگاه همزن دورانی مدل So1 ساخت ایران به هم زده شد. سپس ۲۰ دقیقه در سانتریفوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه رسوب داده

در لیتر میزان جذب به ترتیب ۵۸/۸ درصد، ۶۵/۴ درصد و ۸۰/۸ درصد بود [۸]. لی مقدار جذب و رها سازی نیترات را در کودهای ساخته شده از زئولیت‌های اصلاح شده با سورفاکتانت مورد بررسی قرار داد [۹]. در این آزمایش ابتدا نمونه‌های زئولیت با استفاده از هگزا دسیل تری متیل آمونیم^۱ اصلاح شدند. آزمایش‌های ستونی نشان داد که مقدار جذب یون نیترات در حالت اصلاح شده با سورفاکتانت حدود ۴۰ درصد بیشتر از زئولیت طبیعی است. در حالی که فقط دو حجم منفذی^۲ از خروجی ستون گذشته بود، مقدار جذب بسیار زیاد بوده است. لی و همکاران [۱۰] نشان دادند که برای جذب آنیون‌ها نیاز است تا بار سطح زئولیت‌ها به بار مثبت تغییر یابد و برای این عمل از سورفاکتانت‌های آلی مانند $\text{HDTMA} - \text{Br}$ یا تترا متیل آمونیم^۳ و یا ستیل پریدیدیم^۴ استفاده می‌شود [۱۰]. فقیهیان و همکاران با مطالعه جذب یون‌های نیتريت و نیترات به وسیله زئولیت کرمان به این نتیجه رسیدند که استفاده از ترکیبات تترا متیل آمونیم و تترا اتیل آمونیم باعث افزایش جذب این یون‌ها توسط این کانی از آبهای آلوده می‌گردد [۱۱]. یکی از دلایل کارایی کانیهای زئولیت در جذب نمکهایی مانند نیترات آمونیم، محبوس شدن یون‌های این نوع نمکها در منافذ کانی، ذکر شده است [۱۲].

هدف کلی از تحقیق حاضر تعیین توان فیلترهای کانساری (زئولیتی) در حذف یون‌های نیترات و آمونیم از آبهای زیرزمینی بود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- نمونه برداری و آماده‌سازی زئولیت‌ها

در این تحقیق از زئولیت‌های معادن سمنان و فیروزکوه به عنوان جاذبهای ارزان قیمت و پر بازده به منظور حذف نیترات و آمونیم از آبهای زیرزمینی و محلولهای آزمایشگاهی استفاده شد. سنگهای زئولیت پس از آسیاب شدن با غربالهای استاندارد در محدوده اندازه ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌متر جداسازی گردید. به منظور جداسازی ناخالصیهای محلول در آب، نمونه‌های زئولیت به مدت ۲۴ ساعت در آب دیونیزه در دمای نزدیک به جوش قرار داده شدند و سپس در داخل کوره در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند. برای اطمینان از ثابت ماندن فشار بخار آب محیط، نمونه‌ها در طول آزمایش در داخل دسیکاتور و بر روی محلول آب نمک اشباع نگهداری شد [۹، ۱۰ و ۱۳]. برای ساخت فیلترها از سیلک چاپ

¹ Hexa Decyl Tri Methyl Ammonium (HDTMA)

² Pore Volume

³ Tetramethylammonium (TMA⁺)

⁴ Cethyl Pridium (CP⁺)

می‌آید برابر با سطحی است که ماده جذب شده به صورت تک لایه‌ای توان پوشش آن را داراست [۱۵ و ۱۶].

۲-۷- نمونه برداری از آبهای زیرزمینی

از مجموع ۱۷ نمونه آب جمع‌آوری شده از استانهای کرمان و مرکزی (شهرستانهای رفسنجان و اراک)، چهار نمونه که بالاترین غلظت نیترات و آمونیم را داشتند انتخاب شد. نمونه‌ها با اضافه کردن محلولهای نیترات و آمونیم تا غلظت ۱۰ میلی‌اکی والان بر لیتر غنی‌سازی شد. سپس سینتیک و هم‌دمای جذب آمونیم و نیترات برای هر نمونه به طور جداگانه بررسی گردید.

۲-۸- طرح آماری و نرم افزارهای مورد استفاده

این طرح به صورت یک طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار صورت گرفت. برای ارائه نتایج و آنالیز آماری داده‌ها، از نرم افزار SPSS و برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد. مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن و در سطح ۵ درصد انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات ژئولیت‌های سمنان و فیروزکوه به عنوان مواد جاذب

در این تحقیق از دو کانی ژئولیت که در گروه کانیهای کلینوتیلولایت قرار دارند، استفاده شد. جدولهای ۱ و ۲ به ترتیب نتایج آنالیز شیمیایی ژئولیت‌های سمنان و فیروزکوه را نشان می‌دهند. همچنین در جدولهای ۳ و ۴ به ترتیب میزان ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه در کانیهای ژئولیت سمنان و فیروزکوه ارائه شده است. وزن مخصوص کانیها با به کارگیری پیکنومتر معمولی برابر ۲/۲۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب به دست آمد. درصد آهک برای ژئولیت‌های فیروزکوه و سمنان به ترتیب ۳/۱ و ۶/۵ محاسبه گردید. مواد آلی قابل اندازه‌گیری در ژئولیت‌های مورد مطالعه مشاهده نشد. ظرفیت تبادل آنیونی یا AEC برای ژئولیت سمنان و فیروزکوه به ترتیب ۹ و ۸/۴ میلی‌اکی والان در ۱۰۰ گرم کانی اندازه‌گیری شد و مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی یا ECEC برای این کانیها به ترتیب ۱۹۸ و ۱۶۰ میلی‌اکی والان بر کیلوگرم و pH عصاره اشباع به ترتیب ۷/۸ و ۸/۱ به دست آمد.

شد و در نهایت با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شد. در نهایت غلظت باقی‌مانده یون‌ها در محلولها توسط دستگاه میکرو کلدال^۱ قرائت گردید و مقدار یون جذب شده محاسبه گردید. لازم به ذکر است در تهیه غلظت صفر از آب مقطر استفاده شد. در نهایت هم‌دمای جذب سطحی یون‌های کاتیونی و یون‌های آنیونی بر روی مواد جاذب رسم شد و برازش مدل‌های جذب لانگمویر^۲ و فروندلیخ^۳ جهت تعریف هم‌دمایها برای هر دو حالت تک‌عنصری و تجمعی (مخلوط ۲ یون به صورت هم‌زمان) مورد مطالعه قرار گرفت.

۲-۴- بررسی اثر زمان تعادل

برای بررسی اثر زمان تماس جاذب با ماده جذب شونده، زمانهای متفاوت هم‌زدن ۲۵/۵۰، ۰/۵۰، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت مورد آزمایش قرار گرفت. این آزمایش برای یون‌های نیترات و آمونیم در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌اکی والان بر لیتر و pH=۵/۵ به طور جداگانه برای ژئولیت‌های سمنان و فیروزکوه انجام شد. در طول انجام آزمایش‌ها دما ثابت و برابر ۲۵±۱ درجه سلسیوس (°C) تنظیم گردید.

۲-۵- اندازه‌گیری درصد عناصر

آنالیز نیمه کمی عناصر موجود در ساختار مواد جاذب، بعد از تهیه قرص از نمونه‌های پودری ژئولیت سمنان و فیروزکوه خام از دستگاه EDX-SEM مدل فیلیپس سری XL30 در دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان به منظور تعیین مقدار عناصر موجود در ژئولیت‌ها انجام شد.

۲-۶- اندازه‌گیری سطح ویژه

جهت تعیین خصوصیات جذبی نمونه‌های مورد آزمایش، سطح ویژه نمونه‌های خام و تیمار شده ژئولیت سمنان و فیروزکوه در هر دو محدوده اندازه ذکر شده، با استفاده از گاز ازت در پژوهشگاه صنعت نفت تهران اندازه‌گیری شد. در این روش گاز N₂ سطح ژئولیت و داخل منافذ را پر می‌کند و سطحی که برای ماده جاذب به دست

¹ Micro Kjeldal

² Langmuir

³ Freundlich

جدول ۱- آنالیز شیمیایی کانی ژئولیت سمنان

عنصر	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI*
(درصد)	۶۴/۴	۱۲/۸	۱/۳۱	۰/۳۱	۲/۳۷	۱/۱۵	۱/۱۳	۲/۶۴	۰/۲۱	۱۳/۱۹

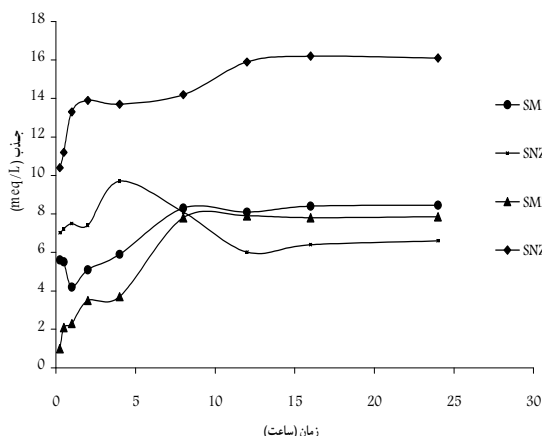
* Loss in Ignition

جدول ۲- آنالیز شیمیایی کانی زئولیت فیروزکوه

عنصر	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI*
(درصد)	۶۷/۲۴	۱۱/۷۱	۰/۵۸	۰/۴۲	۳/۰۴	۱/۱۶	۱/۱۹	۱/۴۸	۱۳/۴۷

* Loss in Ignition

نسبت به نتایج این تحقیق به نوع سورفکتانت و اندازه آن مربوط شود. معمولاً هرچه اندازه مولکول سورفکتانت کوچک‌تر باشد، جذب به دلیل چگالی بار بیشتر، افزایش می‌یابد. گزارش شده که تترا متیل اتر که اندازه کوچک‌تری نسبت به تترا اتیل اتر دارد، توانایی جذب نیترات بالاتری را نیز داراست [۱۱]. با توجه به ترکیب شیمیایی و ظرفیت تبادل کاتیونی نزدیک به هم در هر دو نوع کانی زئولیت، نتایج مربوط به سرعت جذب برای دو نوع کانی مذکور در حالت معمولی (طبیعی) برای یون نیترات یکسان بوده و تفاوت معنی‌دار نداشت. در حالی که مقدار جذب یون آمونیم در زئولیت طبیعی سمنان بیشتر از زئولیت طبیعی فیروزکوه بود. زمان تعادل مربوط به یون نیترات در زئولیت طبیعی فیروزکوه و سمنان ۸ ساعت محاسبه گردید و در بقیه آزمایش‌ها زمان مناسب برای رسیدن به حد تعادل ۲۴ ساعت به دست آمد.



شکل ۱- سینتیک جذب یون‌های نیترات و آمونیم، زئولیت سمنان طبیعی (SNZ) و اصلاح شده با سورفکتانت (SMZ)

۳-۲-۲- اثر نوع جاذب

قدرت جذب زئولیت‌ها برای یون نیترات در آزمایش زئولیت اصلاح شده فیروزکوه برابر با ۰/۸ میلی‌اکی والان بر گرم و میزان جذب برای یون آمونیم در آزمایش زئولیت سمنان برابر با ۰/۹۶ میلی‌اکی والان بر گرم و بالاترین مقدار بود (جدول ۵).

بدیهی است ظرفیت کلی تعویض یون‌ها تابعی از نسبت SiO₂ به Al₂O₃ می‌باشد. تبادل یونها در زئولیت‌ها ناشی از قطبی بودن ساختمان و حفرات ذرات بوده است. احتمالاً درصد بالاتر مقدار Al

جدول ۳- سطح ویژه و CEC در تیمارهای خام، اسیدی و بازی نمونه زئولیت سمنان

اندازه (میلی‌متر)	شرایط آزمایش	CEC (C mole(+) kg ⁻¹)	سطح ویژه (m ² /g)
۰/۱-۰/۵	طبیعی	۲۲۱/۵	۱۴
	اسیدی	۱۹۳	۲۰
	بازی	۲۸۷	۳۱
۰/۵-۱/۰	طبیعی	۲۱۷/۴	۴
	اسیدی	۱۷۳/۹	۲۳
	بازی	۲۱۷/۴	۱۱

جدول ۴- سطح ویژه و CEC در تیمارهای خام، اسیدی و بازی نمونه زئولیت فیروزکوه

اندازه (میلی‌متر)	شرایط آزمایش	CEC (C mole(+) kg ⁻¹)	سطح ویژه (m ² /g)
۰/۱-۰/۵	طبیعی	۱۸۷	۱۴
	اسیدی	۱۶۷/۴	۴۹
	بازی	۲۲۶	۲۷
۰/۵-۱/۰	طبیعی	۱۸۲/۶	۷
	اسیدی	۱۴۷/۸	۴۲
	بازی	۲۰۰	۱۴

۳-۲-۳- آزمایش‌های جذب پیمان‌های (حوضچه‌های ثابت)

۳-۲-۳-۱- اثر زمان تعادل

نتایج نشان داد که سینتیک جذب برای هر دو کانی روند مشابه دارد (شکل ۱). همچنین با افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر یون‌ها با سطح جاذب، مقدار جذب افزایش یافت. بیشترین مقدار جذب برای یون نیترات در زئولیت اصلاح شده فیروزکوه در زمان ۲۴ ساعت و بیشترین مقدار جذب برای یون آمونیم در زئولیت طبیعی فیروزکوه در زمان ۱۶ ساعت به دست آمد. فقیهیان و همکاران بیشترین میزان جذب یون نیترات اصلاح شده با تترا متیل آمونیم را در محلول ۱۰ میلی‌اکی والان بر لیتر، ۱۶ ساعت پس از شروع آزمایش به دست آوردند [۱۱]. شاید یکی از دلایل کمتر بودن زمان حداکثر جذب در تحقیق آنها

جدول ۵- مقایسه مقدار جذب یون‌های نیترات و آمونیم بر روی جاذبه‌های مختلف بر حسب meq g^{-1} در $\text{pH}=5/5$ و غلظت 10 meq L^{-1}

جاذب	شرایط آزمایش	نیترات	آمونیم
ژئولیت سمنان	طبیعی	d.0/60	a.0/96
	اصلاحی	c.0/65	b.0/85
ژئولیت فیروزکوه	طبیعی	b.0/68	c.0/80
	اصلاحی	a.0/80	d.0/60

(اعدادی که در هر ستون با حروف مشابه نشان داده شده‌اند در سطح ۵ درصد فاقد تفاوت معنی دار هستند)

در ژئولیت سمنان که ناشی از جایگزینی هم‌شکلی Al به جای Si در ژئولیت سمنان است، میزان جذب یون آمونیم را توسط این کانی افزایش داده است؛ چرا که این جایگزینی هم‌شکلی، باعث به وجود آمدن ساختاری با بار منفی بیشتر در ژئولیت سمنان نسبت به ژئولیت فیروزکوه می‌گردد. رفتار جذب در کانی ژئولیت بر اساس تئوری اسید و باز لوئیس در ساختارهای منافذ ریز بیان می‌شود. به این صورت که اتم اکسیژن در گونه Si-O-Al هم در ساختار اولیه و هم در ساختار شبکه‌ای کانی ژئولیت به علت وجود بار منفی، محلی برای جذب به شمار می‌رود، پس علاوه بر نسبت پایین تر سیلیس به آلومینیم به عنوان عامل ایجاد بار منفی، اکسیژن موجود در ساختار شبکه‌ای هم به عنوان پذیرنده پروتون عاملی برای جذب به شمار می‌رود، که این اکسیژن به عنوان قلیابیت اکسیژنی^۱ نامیده می‌شود. در منابع مختلف مکانیسم‌های جذب کاتیون‌ها توسط ژئولیت معمولاً به صورت ایجاد کمپلکس، رسوب و پراکنش شبکه‌ای بیان شده است، که تنها مکانیسم پراکنش شبکه‌ای قادر به تبادل یون‌ها می‌باشد. لذا در این تحقیق برای به حداقل رساندن میزان کمپلکس و رسوب، عوامل مزاحم چون آهک و مواد آلی حذف شدند، هر چند که مقدار ماده آلی قابل اندازه‌گیری در نمونه‌های ژئولیت مشاهده نگردید.

بررسی سینتیک جذب یون‌های نیترات و آمونیم با به کارگیری ژئولیت‌های طبیعی و اصلاح شده با سورفکتانت نشان داد که بیشترین مقدار جذب یون نیترات مربوط به ژئولیت اصلاح شده می‌باشد؛ در حالی که بیشترین میزان جذب یون آمونیم در ژئولیت طبیعی دیده می‌شود (شکل ۱). یکی از دلایل مهم این امر تغییر خصوصیات بار سطحی کانی توسط سورفکتانت HDTMA که یک

^۱ Oxygen Alkalinity

سورفکتانت کاتیونی است می‌باشد. با تغییر بار سطحی کانی جذب نیترات در بالاترین حد به بیش از دو برابر افزایش یافته و به حدود ۱۶ میلی اکوی والان بر لیتر و یا ۰/۱۶ میلی اکوی والان بر گرم ژئولیت رسیده است. این موضوع تأثیر مثبت این سورفکتانت را در افزایش میزان جذب نیترات توسط کانی ژئولیت تأیید می‌کند. مطالعات فقیهیان و همکاران نشان داده که اصلاح ژئولیت با سورفکتانت تترا متیل آمونیم منجر به افزایش جذب نیترات از ۰/۰۱ به ۰/۰۴ میلی اکوی والان بر گرم ژئولیت می‌گردد [۱۱].

شعاع اتمی یون‌ها و انرژی آبیوشی آنها یکی از دلایل مهم در جذب کاتیون‌ها به وسیله ژئولیت‌ها می‌باشد. یون آمونیم به راحتی آب هیدراته خود را از دست داده و وارد کانال‌ها و سطوح داخلی ژئولیتی شود. در مجموع جذب یون‌های نیترات و آمونیم توسط کانیهای ژئولیت زیاد بوده که با توجه به ساختار ویژه فضایی این کانی از دلایل آن می‌توان CEC بالا در این کانی، سطح ویژه بالای کانی و ایفای نقش ژئولیت به عنوان یک لیگاند تک دندان‌ای یا چند دندان‌ای بزرگ حلقه را برشمرد.

۳-۳- هم‌دماهای جذب

۳-۳-۱- هم‌دماهای جذب نیترات

آزمایش هم‌دماهای جذب یون نیترات برای ژئولیت سمنان و فیروزکوه در دو حالت ژئولیت‌های طبیعی و ژئولیت‌های اصلاح شده بررسی گردید. داده‌ها برای همه آزمایش‌ها با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فروندلیخ و خطی برازش داده شدند. نتایج هم‌دماهای جذب در ژئولیت‌های طبیعی سمنان و فیروزکوه نتایج مشابهی را نشان داد. در هر دو نوع کانی بالاترین ضریب تبیین مربوط به مدل خطی بود ($R^2=0.86-0.89$). در نمونه‌های ژئولیت اصلاح شده نیز برای یون نیترات در هر دو کانی بالاترین ضریب تبیین مربوط به مدل خطی بود ($R^2=0.92-0.96$). در هم‌دماهای یون‌های نیترات در تیمار ژئولیت طبیعی سمنان علاوه بر مدل خطی، مدل فروندلیخ نیز ضریب تبیین بالایی داشت ($R^2=0.85$). در همه آزمایش‌ها با افزایش غلظت یون نیترات میزان جذب افزایش یافت. نتایج برازش مدل‌های مذکور با میزان جذب نیترات در حالت جذب هم‌زمان، برای ژئولیت‌های طبیعی سمنان و فیروزکوه نیز نشان داد که بالاترین ضریب تبیین مربوط به مدل خطی و برابر با $R^2=0.88$ می‌باشد (شکل ۲).

۳-۳-۲- هم‌دماهای جذب آمونیم

آزمایش هم‌دماهای جذب یون آمونیم برای ژئولیت سمنان و فیروزکوه در دو حالت ژئولیت‌های طبیعی و ژئولیت‌های اصلاح شده بررسی گردید. داده‌ها برای همه آزمایش‌ها با استفاده از

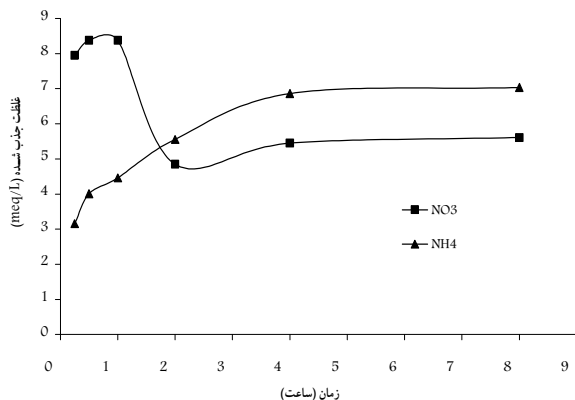
۳-۴- تعیین سینتیک و هم‌دمای جذب یون‌های نیترات، آمونیم در نمونه آبهای زیرزمینی

۳-۴-۱- سینتیک جذب یون‌های نیترات و آمونیم

در نمودارهای سینتیک جذب مربوط به یون نیترات مشاهده گردید که با افزایش زمان تماس فیلترها با محلول مقدار جذب یون نیترات به وسیله فیلترهای زئولیت از ۸/۵ به ۵/۲ میلی‌اکی والان در لیتر کاهش یافته است (شکل ۴). با توجه به این که غلظت اولیه ۱۰ میلی‌اکی والان در لیتر بوده، این مقدار قابل توجه است. شاید بتوان حضور آنیون‌هایی مانند کلر، سولفات‌ها و بی‌کربنات و اثر رقابتی موجود بین این آنیون‌ها با یون نیترات در جذب را از دلایل این امر ذکر کرد (جدول ۶). در نمودارهای سینتیک جذب مربوط به یون آمونیم در همه نمونه‌ها با افزایش زمان تماس فیلترهای زئولیتی با محلول، مقدار جذب از ۳ به بیش از ۶ میلی‌اکی والان در لیتر افزایش یافته است (شکل ۴) که این موضوع بیانگر افزایش ۳۰ درصدی جذب از محلول اولیه است. این امر به خوبی قدرت بالای زئولیت‌ها در جذب یون‌های آمونیم و انتخاب‌پذیری بالای آنها را نشان می‌دهد. این قدرت آن چنان زیاد بوده که وجود کاتیون‌هایی مانند سدیم، منیزیم و یا کلسیم نتوانسته است روی جذب آمونیم توسط زئولیت‌ها تأثیر معنی‌داری بگذارد. سینتیک جذب برای یون‌های نیترات و آمونیم در نمونه‌های زئولیت سمنان و فیروزکوه با یکدیگر مشابه بود.

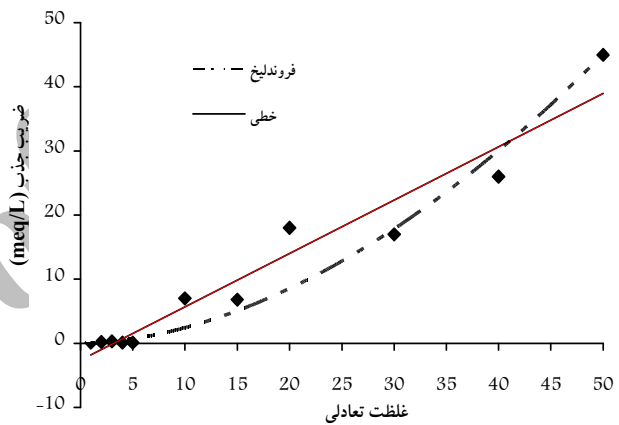
۳-۴-۲- هم‌دمای جذب یون نیترات و آمونیم

آزمون هم‌دمای جذب نشان داد که یون نیترات در نمونه‌های آب از مدل خطی و یون آمونیم از مدل فروندلیخ پیروی می‌کند (شکل‌های ۵ و ۶). موارد مذکور نشان دهنده بالا بودن قدرت جذب یون‌های نیترات و آمونیم توسط فیلترهای زئولیتی می‌باشد. حتی با افزایش غلظت، میزان جذب افزایش یافته است. باید به این نکته توجه داشت که در مدل‌های فروندلیخ و خطی برخلاف مدل لانگمویر نمی‌توان حداکثر مقدار جذب را برای یون‌ها قائل شد.

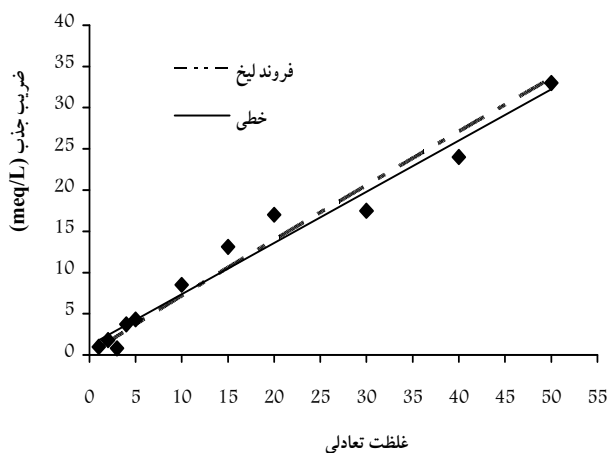


شکل ۴- سینتیک جذب یون‌های نیترات و آمونیم در نمونه آب شماره ۱ کرمان برای زئولیت طبیعی سمنان

مدل‌های لانگمویر، فروندلیخ و خطی برآزش داده شدند. نتایج هم‌دمای جذب در زئولیت‌های طبیعی سمنان و فیروزکوه نتایج مشابهی را نشان داد. در هر دو نوع کانی مدل خطی بالاترین ضریب تبیین را نشان داد ($R^2=0.84-0.92$). در نمونه‌های زئولیت اصلاح شده نیز برای یون آمونیم در هر دو نوع کانی به کار رفته بالاترین ضریب تبیین مربوط به مدل خطی بود ($R^2=0.89$). در هم‌دمای یون‌های آمونیم در آزمایش زئولیت طبیعی سمنان علاوه بر مدل خطی، مدل فروندلیخ نیز ضریب تبیین بسیار بالایی داشت ($R^2=0.81$). در همه آزمایش‌ها با افزایش غلظت یون آمونیم میزان جذب افزایش یافت. نتایج برآزش مدل‌های مذکور با طبیعی سمنان و فیروزکوه نیز نشان داد که بالاترین ضریب تبیین مربوط به مدل خطی و برابر با $R^2=0.84$ بوده است (شکل ۳).



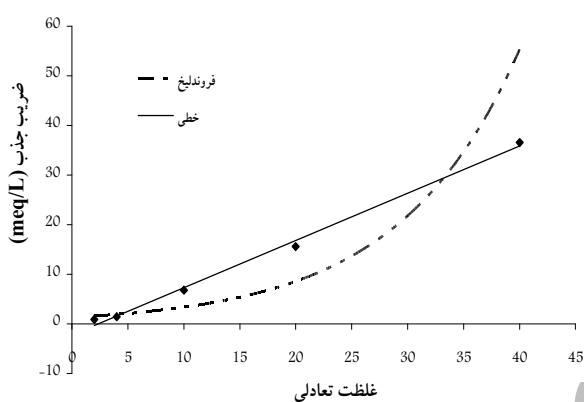
شکل ۲- مدل‌های برآزش یافته هم‌دمای جذب یون نیترات برای آزمایش جذب هم‌زمان زئولیت طبیعی سمنان،



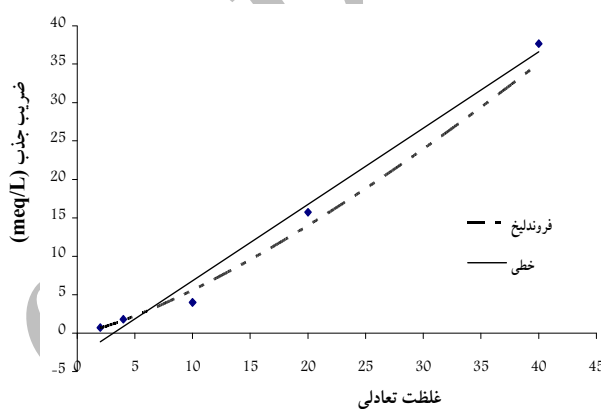
شکل ۳- مدل‌های برآزش یافته هم‌دمای جذب یون آمونیم برای آزمایش جذب هم‌زمان زئولیت‌های طبیعی سمنان

جدول ۶- آنالیز نمونه‌های آب انتخاب شده برای انجام آزمایش‌های سینتیک و ایزوترم جذب

SO ₄ ²⁻	Cl (ppm)	HCO ₃ ⁻ (ppm)	CO ₃ ²⁻ (ppm)	Na (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	SAR	pH	EC (dsm ⁻¹)	ویژگیها	
										موقعیت نمونه برداری	
۲۳۳	۱۷۷	۸	۰	۱۵۳	۵۹	۴۳	۲۵/۸	۶/۷	۳۰	N	۳۱° ۳۷/۸۷۰'
										E	۵۵° ۴۱/۴۲۸'
۱۳۸	۱۱۳/۶	۱۰	۰	۹۲	۴۶	۴۰	۱۴	۷/۲	۲۱/۸	N	۳۱° ۵۲/۶۷۱'
										E	۵۵° ۳۸/۲۱۱'
۷۸	۴۶/۱۵	۱۰	۰	۶۴	۳۲	۳۸	۴	۷/۴	۱۳/۱	N	۳۳° ۳۱/۷۱۶'
										E	۴۸° ۵۷/۱۴۷'
۰	۷۸/۱	۴/۵	۰	۷۱/۱۵	۴۰	۴۱	۱۱/۱۸	۷/۱	۱۶/۲	N	۳۳° ۳۱/۴۲۵'
										E	۴۸° ۵۷/۴۲۱'



شکل ۴- مدل‌های برازش یافته هم‌دماهای جذب یون آمونیم در نمونه آب شماره ۱ کرمان برای ژئولیت طبیعی سمنان



شکل ۵- مدل‌های برازش یافته هم‌دماهای جذب یون نیترات در نمونه آب شماره ۱ کرمان برای ژئولیت طبیعی سمنان

۴- نتیجه گیری

با توجه به خشکی مفرط و عدم توزیع مکانی و زمانی بارندگی در کشور، حفظ و نگهداری منابع آب ضروری است. یکی از راه‌های مقرون به صرفه و استفاده بهینه از منابع آب، تصفیه آبهای مصرف شده می‌باشد. وجود منابع کافی مواد کانساری و به ویژه کانیهای ژئولیت برای جلوگیری از ورود آلاینده‌هایی همچون نیترات و آمونیم به آبهای سطحی و زیرزمینی و همچنین تصفیه این آلاینده‌ها در محیط‌های آبی، راه حلی کاربردی و ارزان قیمت است. نتایج این تحقیق نشان داد که می‌توان از فیلترهای کانساری (ژئولیت‌ها)

به صورت عملی در حذف آنیون نیترات و کاتیون آمونیم از محیط‌های آبی با راندمان بالای جذب استفاده کرد. برای حذف آنیون‌هایی مثل نیترات، اصلاح این کانیها با استفاده از سورفکتانت‌ها ضروری است.

۵- قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی سازمان مدیریت منابع آب ایران انجام گرفته که بدین وسیله تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- انصاری، آ. (۱۳۸۲). "حذف عناصر سنگین از محلولهای آبی توسط کانیهای ژئولیت طبیعی ایران." پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

- ۲- ترابیان، ع.، و آراین نژاد، غ. ر. (۱۳۷۸). "حذف آمونیم از پساب پرورش ماهی قزل آلا با استفاده از زئولیت." *م. آب و فاضلاب*، ۲۲، ۵۱-۴۳.
- ۳- سردشتی، ع.، اطمینان، ح.، و اردکانی، م. (۱۳۸۱). "شناسایی و بررسی خواص تبادل کاتیونی زئولیت منطقه حرمت زاهدان به منظور بررسی امکان استفاده در تصفیه فاضلابهای صنعتی و شهری." *م. آب و فاضلاب*، ۳۵، ۳۵-۴۰.
- 4- Celik, M. S., Ozdemir, B., and Turan, M. (2001). "Removal of ammonia by natural clay mineral using fixed and fluidized bed column reactors." *Water Science and Water Technology: Water Supply*, 1(1), 81-88.
- 5- Wang, Y., Kmiyaa, Y., and Okuharaa, T. (2007) "Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite." *Water Research*, 41, 269-276.
- 6- Rahmani, A. R., and Mahvi, A. H. (2006) "Use of ion exchange for removal of ammonium: a biological regeneration of zeolite." *J. Global NEST*, 8(2), 146-150.
- ۷- رحمانی، ع.، مصداقی نیا، ع.، و محوی، ا. (۱۳۸۱). "کاربرد فرایندهای تبادل یون و نیتریفیکاسیون در حذف ازت آمونیاکی از آبهای آلوده در سیستم منقطع." *م. آب و فاضلاب*، ۴۴، ۳۸-۴۵.
- 8- Emadi, H., Nezhad, J. E., and Pourbagher, H. (2001). "In vitro comparison of zeolite (Clinoptilolite) and activated carbon as ammonia absorbants in fish culture." *J. ICLARM*, 24(1-2), 18-20.
- 9- Li, Z. (2003). "Use of surfactant -modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release." *Microporous and Mesoporous Material*, 61, 181-188.
- 10- Li, Z., Willms, C., and Roy, S. (2003). "Desorption of hexadecyl trimethyl ammonium from charged surface." *Environmental Geoscience*, 10(1), 37-45.
- 11- Faghihian, H., Mostafavi, A., and Mohammadi, A. (2001). "Surface modification of analcime for removal of nitrite and nitrate from aqueous solutions." *J. Sci. I. R. Iran*, 12(4), 327-332.
- 12- Park, M., Shin, S. C., Choi, C. L., Lee, D. H., Lim, W. T., Komarneni, S., Kim, M. C., Choi, J., and Heo, N. H. (2001). "Role of frame work on NH_4NO_3 occlusion in zeolite pores." *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 91-99.
- 13- Kazemian, H., and Faghihian, H. (1997). "Use of Iranian natural zeolites as soil amendment, municipal and industrial wastewater treatment." *9th Seminar of Iranian Natural Committee of Irrigation and Drainage*, 24-25.
- 14- Aplan, F., and Mondale, K. D. (1995). "The comparative ion exchange capacities of sedimentary and synthetic zeolite." *Mineral Engineering*, 8(415), 535-548.
- ۱۵- کاظمیان، ح. (۱۳۸۳). *مقدمه‌ای بر زئولیت‌ها، کانیه‌های سحرآمیز*، مرکز نشر امیدوار.