Applied of Ion Exchange and Nitrification Processes in Ammonium Removal From Polluted Water In Batch System

**Rahmani, A.,(Ph.D) ** Mesdaghinia, A. (Ph.D) and **Mahvi, A. (Ph.D)*
**School of Public Health, Hamadan Univ. of Med. Sci.*
*** School of Public Health, Tehran Univ. of Med. Sci.*

Abstract

Nitrogen compounds have received special consideration among various and complex pollutants of wastewaters because of certain problems they cause after discharging into water resources. Nitrification and Ion exchange are two major methods for removing of nitrogen compounds. Combination of these two methods is implied in this research.

In this study, the capacity of graded Clinoptilolite from Semnan supplied in three meshes of 20, 30 and 40 had been determined for ammonium removal in batch system. For the cultivation of nitrify bacteria a sludge sample taken from domestic wastewater treatment plant and the other required nutrients were added in the batch reactor and the effect of nitrate anion and MLVSS on nitrification process has also been determined. In the continuous of the study, biological regeneration of saturated zeolite with ammonium has been down by contact of zeolite and nitrifies bacteria in batch system.

The results show the ammonium exchange capacity for the different mesh was 6.65 to 16mg ammonium per gram of ion exchanger as total capacity in batch system. According to the results obtained from nitrification test it could be concluded that nitrification is accelerated by increase in MLVSS concentration and concentration of nitrate remain in the range of 100 to 300 meq/l.

The results obtain from bioregeneration tests by nitrifying bacteria show the efficiency of regeneration was 78 to 91 % in the period of 2 to 5.5 hours for batch wise operation.

Thus the use of nitrifying bacteria in bioregeneration of zeolite is possible and in regard to high concentration of nitrate after regeneration, the use of nitrifying sludge in several cycles is possible.

کاربرد فرآیندهای تبادل یون و نیتریفیکاسیون در حذف ازت آمونیاکی از آب‌های آلوده در سیستم منقطع

(دریافت ۸۱/۱/۱۴ پذیرش ۸۱/۷/۱۸)

علیرضا رحمانی* علیرضا مصداقی‌نیا** امیرحسین محوی**

چکیده

در میان ترکیبات پیچیده و متنوعی که در فاضلاب‌ها موجود می‌باشد ، ترکیبات ازته، به دلیل مشکلاتی که بعد از تخلیه در منابع آب تولید می‌نمایند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند . روش‌های نیتریفیکاسیون و تبادل یون با استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتی لولایت از جمله روش‌های مطرح در حذف این ترکیبات است. در این تحقیق که یک مطالعه کاربردی است، ترکیبی از دو روش جهت حذف ازت آمونیاکی استفاده شده است.

در ابتدا ظرفیت زئولیت کلینوپتی لولایت منطقه‌ی سمنان برای ۳ مش ۲۰ ، ۳۰ و ۴۰ در تبادل یون آمونیوم در سیستم ناپیوسته اندازه‌گیری شد . جهت کشت باکتری‌های نیتریفایر از نمونه‌ی لجن یک تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب انسانی استفاده شده و تأثیر آنیون نیترات و غلظت لجن بر روی فرآیند نیتریفیکاسیون نیز بررسی شد. در ادامه احیای بیولوژیکی زئولیت اشباع از آمونیوم با در تماس قرار دادن زئولیت با باکتری‌های نیتریفایر در سیستم منقطع انجام گردید.

نتایج حاصل از آزمایشات ظرفیت تبادل زئولیت برای آمونیوم با دانه بندی‌های مختلف را ۶/۶۵ تا ۱۶ میلی‌گرم آمونیوم در گرم وزن مبادله کننده نشان می‌دهد . در آزمون‌های نیتریفیکاسیون نتایج حاصله نشان می‌دهد که نیتریفیکاسیون با افزایش غلظت MLVSS و غلظت نیترات در محدوده ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی اکی والان در لیتر افزایش می‌یابد. نتایج حاصله از احیای بیولوژیکی زئولیت توسط باکتری‌های نیتریفایر نیز راندمان احیا را در فاصله‌ی زمانی ۲ تا ۵/۵ ساعت بین ۷۸ تا ۹۱٪ نشان می‌دهد.

بنابراین استفاده از باکتری‌های نیتریفایر در احیای بیولوژیکی زئولیت امکان‌پذیر بوده و با توجه به این‌که امکان احیا در محدوده‌ی غلظتی بالای نیترات نیز وجود دارد، از لجن نیتریفای می‌توان در چندین سیکل استفاده نمود.

کلمات کلیدی: آمونیوم، تبادل یون، نیتریفیکاسیون، تصفیه فاضلاب، زئولیت، کلینوپتی لولایت.

مقدمه

کلینوپتی لولایت[1] یک زئولیت طبیعی است که به خاطر قابلیت حذف آمونیوم از آب‌های آلوده شناخته شده است. در این فرآیند ، هزینه‌ی اصلی مربوط به احیای زئولیت بعد از اشباع شدن با آمونیوم می‌باشد . متداول‌ترین روش احیا، استفاده از محلول کلرور سدیم است. استفاده از این روش حدود ۵۰ تا ۶۰ ٪ از کل هزینه‌های فرآیند را به خود اختصاص می‌دهد . به دلیل این هزینه‌های بالا ، مطالعات زیادی در جهت تغییر روش احیا صورت گرفته است . در این تحقیق احیای بیولوژیکی زئولیت کلینوپتی لولایت اشباع از آمونیوم با استفاده از باکتری‌های نیتریفایر[2] در سیستم ناپیوسته[3] بررسی شد.

در کشور ما علی‌رغم وجود منابع سرشار زئولیتی مطالعات محدودی جهت حذف آمونیوم از پساب توسط زئولیت کلینوپتی لولایت انجام شده است . در این مطالعات ظرفیت تبادل یون آمونیوم توسط زئولیت و در

[1] - Clinoptilolite

[2] - Nitrifier bacteria
[3] - Batch system

* استادیار گروه بهداشت محیط - دانشگاه علوم پزشکی همدان
** اعضای هیأت علمی گروه بهداشت محیط - دانشگاه علوم پزشکی تهران

ادامه، احیای شیمیایی مبادله کننده بررسی شد [۱،۲،۳و۴]. در مطالعات انجام شده توسط پژوهش‌گر برروی زئولیت منطقه‌ی سمنان ، ظرفیت تبادل آمونیوم در سیستم ناپیوسته بین ۶/۶۵ تا ۱۶ میلی‌گرم آمونیوم در گرم وزن خشک مبادله کننده برای زئولیت با دانه‌بندی‌های مختلف به دست آمده است [۴] (رابطه ۱).

$$Z.\ Na^+ .\ NH_4^+ \leftrightarrow Z.\ NH_4^+ .\ Na^+ \qquad (۱)$$

تاکنون مطالعات زیادی جهت تعیین روش مناسب احیای مبادله کننده صورت گرفته است. از جمله این روش‌ها، احیای زئولیت با استفاده از روش‌های بیولوژیکی[1] است. در سال ۱۹۷۳، سیمز[2] و همکاران بهبود عملیات حوضچه هوادهی در سیستم لجن فعال را با اضافه نمودن پودر کلینوپتی لولایت گزارش نموده اند [۵] . در سال ۱۹۷۷ سیمنس[3] و همکاران نقش باکتری‌های نیتریفایر و غلظت نیترات بر روی کلینوپتی لولایت اشباع از آمونیوم را بررسی کردند [۵ و۶].در ادامه‌ی این مطالعات ، احیای بیولوژیکی با استفاده از حوضچه‌ی هوادهی تک مرحله‌ای و چرخش بالای پساب در سیستم، مورد توجه قرار گرفت[۷] و در ۱۹۷۵ این مطالعات با احیای بیولوژیکی در سیستم پیوسته پیگیری شد [۸] . در سال ۱۹۹۶ اوری لاهاو[4] و همکاران با استفاده از زئولیت طبیعی چاپازایت[5] ، احیای بیولوژیکی این ماده را بررسی کردند [۹].

این تحقیقات منجر به شناسایی مکانیسم احیایی گردید که در طی آن تبادل یون و در ادامه نیتریفیکاسیون با جابه‌جایی آمونیوم صورت می‌پذیرد . از آنجا که کلینوپتی لولایت حاوی مقادیر زیادی از یون آمونیوم می‌باشد، در محلول نمکی، تبادل یون مطابق با رابطه (۲) اتفاق می‌افتد :

$$Z - NH_4^+ + Na^+ \rightarrow Z - Na^+ + NH_4^+ \qquad (۲)$$

در صورت حضور باکتری‌های نیتریفایر، آمونیوم آزاد شده ابتدا به نیتریت و سپس به نیترات اکسیده می‌گردد. رابطه‌ی کلی نیتریفیکاسیون در رابطه (۳) نشان داده شده است :

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O \qquad (۳)$$

در طی فرآیند نیتریفیکاسیون، یون آمونیوم آزاد شده، مصرف می‌شود و در نتیجه یون آمونیوم بیشتری از زئولیت آزاد می‌گردد . در فرآیند نیتریفیکاسیون، ۲ اکی والان از یون هیدروژن، به ازای هر اکی والان از آمونیوم اکسید شده، آزاد شود، برای نگهداری pH در حد طبیعی که در آن نیتریفیکاسیون با سرعت انجام گردد، یک باز مثل کربنات سدیم بایستی به محیط اضافه گردد . رابطه (۴) ترکیبی از روابط (۲) و (۳) و مرحله خنثی سازی است که فرآیند کلی احیا را تشریح می کند :

$$Z - NH_4^+ + Na_2CO_3 + 2O_2 \rightarrow \qquad (۴)$$
$$Z - Na^+ + Na^+ + NO_3^- + CO2 + 2H_2O$$

بنابراین، نتیجه‌ی فرآیند احیای بیولوژیکی، تجمع آب نمک می‌باشد . این آب نمک نیتراته را می‌توان به راحتی دفع کرده و یا ممکن است با فاضلاب خام مخلوط و به گاز نیتروژن دنیتریفای گردد .

مواد و روش‌ها

آماده سازی و تعیین ویژگی‌های زئولیت کلینوپتی لولایت

زئولیت کلینوپتی لولایت از معادن سمنان به صورت سنگ تهیه شد. سپس نمونه ها تا مرز رسیدن به دانه بندی‌های با مش[6] ۲۰ ، ۳۰ و ۴۰ آسیاب شد . نمونه‌ها بعد از شست و شو برای جداسازی ذرات ریز گرد و غبار با استفاده از محلول ۰/۲۵ مولار سولفات آمونیوم و در ادامه با محلول کلرور سدیم حالت داده شد . نمونه‌ها سپس با آب مقطر آب‌کشی و خشک شد.

برای تعیین ظرفیت زئولیت در سیستم منقطع، ۱۰ گرم از نمونه‌های با مش ۲۰ ، ۳۰ و ۴۰ در مراحل جداگانه با غلظت‌های مشخصی از محلول کلرور آمونیوم در تماس قرار داده شد . بعد از اختلاط به مدت ۴۸ ساعت آمونیوم باقیمانده در محلول با استفاده از روش نسلر اندازه‌گیری شد. این مرحله از تحقیق در مقاله‌ی جداگانه ای به چاپ رسیده است [۴].

کشت باکتری‌های نیتریفایر

یک نمونه از لجن یک تصفیه‌خانه فاضلاب انسانی که به صورت هوادهی ممتد عمل می‌کرد، به عنوان منبع

[1] - Bioregeneration
[2] - Sims
[3] - Semmens
[4] - Ori Lahav
[5] - Chabazite

[6] ارتباط بین مش الک و اندازه‌ی سوراخ‌های الک (Mesh)

مش الک	۱۸	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰
اندازه‌ی سوراخ‌های الک به میلی‌متر	۱	۰/۸۴	۰/۵۸۹	۰/۴۲	۰/۲۹۷

باکتری‌های نیتریفایر، برداشت شده و به راکتور کشت با حجم ۱۵ لیتر اضافه شد. آمونیوم و سایر مواد غذایی مورد نیاز، به صورت روش پر و خالی شونده، روزانه به راکتور اضافه می‌شد . هر روز جریان هوا به مدت ۳۰ دقیقه متوقف شده و بعد از ته نشینی لجن ، ۷ لیتر از محلول صاف شده با محلول غذایی جایگزین می‌شد. محلول غذایی با استفاده از آب دکلرینه شده و مواد زیر تهیه شد: کربنات و بی‌کربنات به عنوان منبع C ، K_2HPO_4 به عنوان منبع K و P ، کلرور سدیم به عنوان منبع کاتیون در دوره‌ی احیا و سایر مواد شیمیایی نیز شامل $CaCO_3$, $MgSO_4$ و مولیبدات آمونیوم بود. نیتروژن مورد نیاز، از سولفات آمونیوم با غلظت بین ۱۰ تا ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر، بر حسب N، تامین گردید . در ابتدا آمونیوم با غلظت پایین به راکتور اضافه شد و در طی ۵ هفته که غلظت لجن افزایش یافت ، این غلظت تا ۱۲۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافت.

برای تنظیم pH راکتور در محدوده‌ی ۸ از محلول۱ مولار Na_2CO_3 استفاده گردید. درجه‌ی حرارت راکتور نیز در محدوده‌ی ۲ ± ۲۹ درجه سانتی‌گراد با استفاده از یک بخاری آکواریمی کنترل می‌شد . غلظت آمونیوم و VSS راکتور هوادهی در طی زمان اندازه گیری می‌شد . اکسیژن محلول راکتور نیز در غلظت ۲ تا ۳ میلی‌گرم در لیتر با استفاده از کمپرسور هوا تامین می‌شد

آزمون‌های نیتریفیکاسیون

بعد از افزایش توده‌ی بیولوژیکی در مخزن هوادهی ، برای تعیین میزان فعالیت باکتری‌های نیتریفایر، آزمون‌های نیتریفیکاسیون انجام شد. به همین منظور، حجم مشخصی از مخلوط کشت راکتور برداشت شده و اجازه داده شد به مدت ۳۰ دقیقه ته نشین شود. سپس قسمت صاف شده، تخلیه شده و به جای آن، از آب مقطر تا رسیدن حجم به الیتر، استفاده شد. شرایط آزمایش از قبیل اکسیژن محلول ، درجه‌ی‌حرارت و pH نیز همانند شرایط قبلی در راکتور کشت مورد کنترل قرار گرفت. سپس برای تأمین آمونیوم اولیه با غلظت ۱۲۰mg/l بر حسب N در راکتور، مقدار مشخصی از محلول کلرور آمونیوم به راکتور اضافه شد. در طی زمان با اندازه گیری غلظت آمونیوم باقی‌مانده در راکتور، میزان نیتریفیکاسیون محاسبه شد. در هر آزمون، غلظت MLVSS برای ارتباط فعالیت نیتریفایرها با وزن لجن به کار گرفته شده نیز، تعیین مقدار شد.

هم‌چنین برای تعیین تأثیر غلظت نیترات برروی میزان نیتریفیکاسیون ، غلظت‌های ۱۰۰ ، ۲۰۰ ، ۳۰۰ ، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی اکی والان در لیتر از نیترات، در آزمون‌های جداگانه، به راکتور کشت اضافه شده و آزمون‌های نیتریفیکاسیون با روش ذکر شده انجام شد.

احیای بیولوژیکی مبادله کننده

۱۰ گرم از زئولیت اشباع شده با یون آمونیوم، با مقدار کافی از آب مقطر، شست و شو داده شده و به یک بشر ۱ لیتری حاوی ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر، انتقال داده شد. محتوی داخل بشر ابتدا به مدت ۵ دقیقه مورد هوادهی قرار گرفت. به طور مشابه ، حجم مشخصی از لجن از ظرف هوادهی برداشت شد و پس از ۳۰ دقیقه ته نشین شدن، صاف شده و تخلیه شد. باقی‌مانده‌ی لجن نیتریفای به بشر حاوی زئولیت اضافه شد و سپس حجم آن با آب مقطر به ۱ لیتر رسانیده شد. شرایط آزمایش از قبیل pH و درجه‌ی حرارت راکتور همانند قبل کنترل شده و انجام آزمون با تزریق هوا شروع گردید.

در زمان‌های مشخص، غلظت آمونیوم باقی‌مانده در راکتور و باز مورد نیاز برای نگهداری pH در محدوده، اندازه گیری شد. در انتهای آزمون ، فاز جامد احیا شده از محلول جدا و به یک ستون شیشه‌ای انتقال داده شد. با استفاده از محلول کلرور سدیم ۱ مولار و با جریان پایین رونده میزان آمونیوم باقی‌مانده در فاز جامد اندازه‌گیری شد.

با توجه به لزوم عمل تبادل یون در مرحله‌ی اولیه‌ی احیای بیولوژیکی مبادله کننده، در این مرحله تاثیر غلظت نمک بر انجام عمل احیا با استفاده از غلظت‌های ۱۰۰ ، ۲۰۰ ، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی اکی والان در لیتر از کلرور سدیم در آزمون‌های جداگانه به راکتور کشت اضافه شده و آزمون‌های احیا با روش گفته شده انجام گردید.

روش‌های آزمایش

تمام آزمایش‌ها براساس دستورالعمل‌های کتاب استاندارد متد انجام شد. آمونیوم با استفاده از روش نسلر ، نیترات و نیتریت توسط روش اسپکتروفتومتری ، غلظت VSS با روش گراویمتری، قلیائیت، سختی و کلسیم با

روش تیتریمتری ، سدیم و پتاسیم با روش فلیم فتومتری و اکسیژن محلول با روش ممبران الکترود اندازه گیری شد [۱۰] .

نتایج

ویژگی‌های زئولیت کلینوپتی لولایت

ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت کلینوپتی لولایت در سیستم منقطع، برای سه اندازه‌ی مختلف دانه های زئولیت با مش‌های ۲۰ ، ۳۰ و ۴۰ به دست آمد. نتایج حاصل بر روی زئولیت حالت داده شده در سیستم منقطع، ظرفیت تبادل کاتیونی را برای دانه‌های با مش‌بندی فوق ۶/۶۵ تا ۱۶ میلی گرم آمونیوم در گرم وزن خشک زئولیت نشان می‌دهد(جدول ۱) .

کشت باکتریهای نیتریفایر

برای کشت باکتری‌های نیتریفایر از روش پر و خالی شونده استفاده شد. واحد به مدت ۵ هفته کار کرده و در طی آن سطح جامدات (غلظت MLVSS) به آهستگی از حدود ۱۹۰ تا نزدیکی ۶۳۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت . لجن تولید شده کاملاً چسبنده بوده و به خوبی ته‌نشین می‌شد. غلظت یون آمونیوم تغذیه شده به راکتور (120mg/l as N) در فاصله‌ی زمانی بین ۴ تا ۶ ساعت به نزدیکی صفر پایین می افتاد.

آزمون‌های نیتریفیکاسیون

برای تعیین زدایش آمونیوم با هوا[1] تحت شرایط آزمایش ، قبل از هر آزمون نیتریفیکاسیون ، ۱ لیتر از آب مقطر حاوی ۱۲۰ میلی گرم در لیتر آمونیوم بر حسب N در pH=۸ و ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد هوادهی قرار گرفت. زمان طولانی هوادهی، افت آمونیوم را بین ۰/۹۵ تا ۱/۱۲ میلی گرم ازت در لیتر در ساعت نشان می‌دهد . از آنجا که میزان نیتریفیکاسیون در این مطالعه خیلی بیشتر از میزان استریپینگ بود، بنابراین مقدار آن نادیده گرفته شد . در آزمون‌های نیتریفیکاسیون درتمام اوقات، غلظت نیتریت نیزکمتر از ۰/۱۸ میلی گرم در لیتر بوده و بنابراین مقدار آن نیز در نظر گرفته نشد. در این تحقیق با توجه به این‌که تعادل نیتروژنی مناسبی به دست آمد، میزان نیتریفیکاسیون در تمام آزمایش‌ها با میزان آمونیوم ناپدید شده از محلول و یا نیترات تولید شده در محلول مورد سنجش قرار گرفت. شکل ۱ نشان دهنده‌ی اطلاعات به دست آمده از یک آزمون نیتریفیکاسیون است.

برای تعیین تاثیر غلظت MLVSS بر روی میزان نیتریفیکاسیون ، حجم‌های مختلفی از لجن راکتور کشت، گرفته شده و در آزمون‌های نیتریفیکاسیون به طور مجزا استفاده شد. شکل ۲ میزان نیتریفیکاسیون بر حسب mg ازت اکسید شده در لیتر حجم راکتور در ساعت بر حسب غلظت MLVSS در راکتور را نشان می‌دهد . با توجه به اطلاعات به دست آمده این مقدار بین ۰/۰۴۶ تا ۰/۱۵۹ میلی گرم N اکسید شده در ساعت در میلی گرم MLVSS متغیر بود.

در این آزمون‌ها میزان باز اضافه شده برای کنترل pH بین ۱/۴۷ تا ۱/۸۶ میلی اکی والان به ازای میلی اکی والان آمونیوم اکسید شده به دست آمد.

نتایج حاصل از تأثیر غلظت نمک بر نیتریفیکاسیون، نشان می‌دهد که غلظت نمک در محدوده‌ی ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی اکی والان در لیتر باعث تغییر در سرعت نیتریفیکاسیون می شود.

مطالعات احیا

نتایج حاصله از ۱۱ سری آزمون احیا در جدول ۲ نشان داده شده است. برای تعیین راندمان احیای بیولوژیکی زئولیت برای هر آزمون ، میزان آمونیوم جدا شده از زئولیت با کسر میزان آمونیوم محلول از کل محتوی آمونیوم در زئولیت اشباع تخمین زده شد (در این آزمون‌ها، کل آمونیوم موجود در کلینوپتی لولایت با توجه به آزمون‌های قبلی ۱۲۵ میلی گرم آمونیوم در ۱۰ گرم زئولیت با مش ۳۰ انتخاب گردید) ، سپس به منظور دست‌یابی به درصد احیا، میزان آمونیوم حذف شده از کلینوپتی لولایت، به کل محتوی آمونیوم در زئولیت تقسیم گردید. نتایج به

[1] – Ammonia Air Stripping

جدول ۱- ظرفیت تبادل کاتیونی کلینوپتی لولایت بر حسب $mgNH_4^+/gr$ وزن خشک زئولیت در سیستم منقطع [٤].

شماره آزمایش	وزن زئولیت	حجم نمونه mg/l	غلظت اولیه NH_4^+، mg/l	الک نمره ۲۰		الک نمره‌ی ۳۰		الک نمره‌ی ٤۰	
				غلظت باقی‌مانده NH_4^+ mg/l	ظرفیت زئولیت mg/g	غلظت باقیمانده NH_4^+ mg/l	ظرفیت زئولیت mg/g	غلظت باقیمانده NH_4^+ mg/l	ظرفیت زئولیت mg/g
۱	۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	–	۱۰۰۰	–	۱۰۰۰	–
۲	۱۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۷۵۰	۱۲/۵	۷۳۰	۱۳/۵	۶۸۰	۱۶
۳	۲۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۵۵۰	۱۱/۲۵	۵۰۰	۱۲/۵	٤۸۰	۱۳
٤	۳۰	۵۰۰	۱۰۰۰	٤۶۰	۹/۰	۳۹۵	۱۲/۲۵	۳۷۰	۹/۸۸
۵	٤۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۳۸۰	۷/۷۵	۳۲۰	۸/۵	۲۱۰	۹/۸۸
۶	۵۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۲۲۰	۷/۸	۲۲۵	۷/۷۵	۷۳۰	۸/۷
۷	۶۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۱۶۰	۷/۰	۲۰۲	۶/۶۵	۱۰۵	۷/٤۶

جدول ۲- نتایج احیای بیولوژیکی زئولیت کلینوپتی لولایت در سیستم منقطع.

شماره آزمایش	C و T	MLVSS mg/l	زمان احیا و بازیابی hr	باقی‌مانده آمونیوم	غلظت NH_4^+ احیا شده	نیتروژن اکسید شده mgN/L/hr	راندمان (درصد)
۱	۲۶-۲۸	۱۳۲	۵/۵	۲۳/۷	۱۰۱/۳	۱٤/۳۳	۸۱/۰٤
۲	۲۶-۲۸	۳۱۱	٤/۷۵	۲۱/۰۵	۱۰۳/۹۵	۱۷/۰۳	۸۳/۱۶
۳	۲۶-۲۸	٤۹۵	۳/۵	۲۶/٤۵	۹۸/۵	۲۱/۹۱	۷۸/۸٤
٤	۲۶-۲۸	۷۷۳	۳/۲۵	۲۲/٤	۱۰۷/۶	۲٤/۵۶	۸۲/۰۸
۵	۲۶-۲۸	۸٤۶	۲/۵	۱٤/۳	۱۱۰/۷	۳٤/٤۵	۸۸/۵۶
۶	۲۶-۲۸	۹۸۵	۲/۵	۱۸/۳۵	۱۰۶/۶۵	۳۳/۱۹	۸۵/۳۲
۷	۲۶-۲۸	۱۰۸٤	۲	۱۵/۶۵	۱۰۹/۳۵	٤۲/۵	۸۷/٤۸
۸	۲۶-۲۸	۱۱۰۷	۲	۱۶/۶	۱۰۸/٤	٤۲/۱۷	۸۶/۷۲
۹	۲۶-۲۸	۱۲۱۱	۲	۱۹/٤	۱۰۵/۶	٤۱/۰۸	۸٤/٤۸
۱۰	۲۶-۲۸	۱۳۲۷	۲/۵	۱۷/۲۵	۷/۷۵	۳۳/۳۳	۸۶/۲
۱۱	۲۶-۲۸	۱۳٤۶	۲	۱۰/۵	۱۱٤/۵	٤٤/۵	۹۱/۶

دست آمده راندمان احیا را در فاصله‌ی زمانی ۲ تا ۵/۵ ساعت و با توجه به غلظت MLVSS بین ۷۸ تا ۹۱ ٪ نشان می‌دهد. در شکل ۳ که با استفاده از اطلاعات جدول ۲ رسم شد، میزان نیتریفیکاسیون بر حسب میلی گرمN اکسید شده در لیتر حجم راکتور در ساعت به غلظت MLVSS نشان داده شده است. تأثیر غلظت نمک برروی نیتریفیکاسیون و دوره‌های احیا، با غلظت‌های مختلفی از نمک نیزدر راکتور احیا بررسی گردید. این نتایج نشان می‌دهد که غلظت نمک در راکتور احیا در محدوده ۱۰۰ تا ٤۰۰ میلی اکی والان در لیتر باعث افزایش سرعت احیای زئولیت می‌شود.

بحث

نتایج به دست آمده از آزمایش‌های تعیین ویژگی‌های زئولیت کلینوپتی لولایت، ظرفیت تبادل این زئولیت را برای ذرات با مش ۲۰ ، ۳۰ و ٤۰ به ترتیب ۷ الی ۱۲/۵، ۶/۶۵ الی ۱۳/۵ و ۷/٤۶ الی ۱۶ میلی‌گرم آمونیوم در گرم وزن زئولیت نشان می‌دهد . در نتیجه میزان حذف آمونیوم

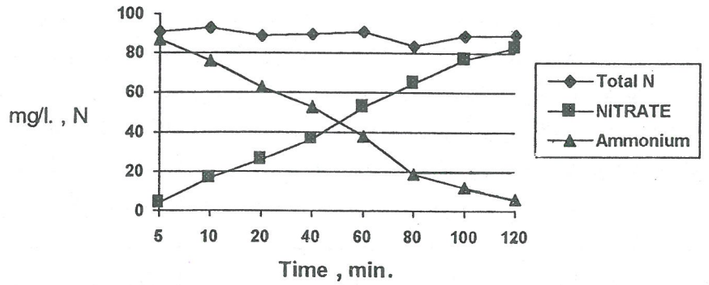
از پساب دارای نسبت عکس با اندازه‌ی ذرات است. هم‌چنین برای ذرات با مش ثابت، افزایش وزن زئولیت کاهش میزان جذب را به همراه دارد. دلیل این شرایط افزایش سطح تبادل و تغییر در نقطه‌ی تعادل است.

در کشت باکتری‌های نیتریفایر و اندازه‌گیری میزان نیتریفیکاسیون، مشخص شد که تعادل نیتروژنی است آمده مربوط به ازت آمونیاکی و ازت نیتراتی می‌باشد. بنابراین در تمام بررسی‌ها ، میزان نیتریفیکاسیون با میزان آمونیوم ناپدید شده از محلول و یا نیترات تولید شده در محلول مورد سنجش قرار گرفت. همان‌گونه که در منحنی نیتریفیکاسیون مشخص است (شکل۱) ، اکسیداسیون آمونیوم به نیترات در غلظت بالای آمونیوم، دارای درجه‌ی صفر بوده و با کاهش غلظت در محدوده‌ی ۲۰ تا ۳۰ میلی‌گرم در لیتر انحراف از واکنش درجه‌ی صفر مشاهده می‌گردد. این خصوصیت واکنش با بررسی تأثیر ماده غذایی یا درجه‌ی حرارت و یا میزان MLVSS کنترل و مشخص شد که طبیعت واکنش، مستقل از پارامترهای فوق می‌باشد . در بررسی تأثیر غلظت لجن در سرعت نیتریفیکاسیون نیز مشخص شد که افزایش MLVSS همراه با افزایش نیتریفیکاسیون است. در واکنش‌های نیتریفیکاسیون به دلیل تولید اسید کربنیک، میزان قلیاییت محیط پایین افتاده و pH مطلوب از بین می‌رود. در این آزمون‌ها میزان باز اضافه شده برای کنترل pH، بین ۱/٤۷ تا ۱/۸۶ میلی اکی والان به ازای میلی اکی والان آمونیوم اکسید شده به دست آمد. میزان باز اضافه شده در رابطه استوکیومتری ۲ میلی اکی والان در میلی اکی والان آمونیوم اکسید شده است. این اختلاف موجود، می‌تواند احتمالاً به دلیل زدایش گاز کربنیک در طی عمل هوادهی باشد. از آنجا که قلیائیت محلول‌ها در طی آزمون‌ها، ممکن است متفاوت باشد، بنابراین میزان باز اضافه شده نمی‌تواند برای پایش میزان نیتریفیکاسیون به کار گرفته شود.

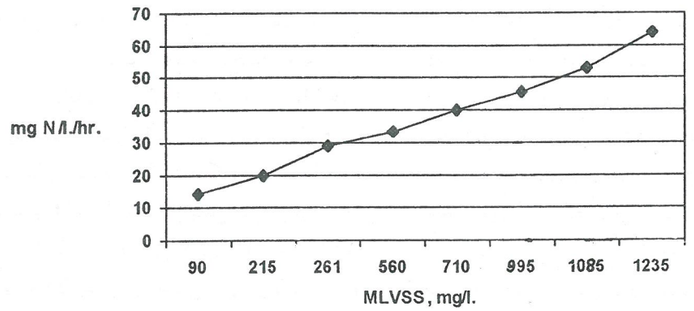
نتایج به دست آمده از تأثیر غلظت نمک در انجام نیتریفیکاسیون، نشان می‌دهد که سرعت نیتریفیکاسیون با غلظت نمک موجود در محلول ارتباط دارد. مطالعات انجام شده مشخص ساخت که غلظت نمک در محدوده‌ی ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی اکی والان در لیتر باعث تغییر در سرعت نیتریفیکاسیون می‌گردد . بالاترین سرعت نیتریفیکاسیون در محدوده‌ی غلظت نمک ۱۰۰ میلی اکی والان در لیتر، به دست آمد. در غلظت‌های بالاتر از ۳۰۰ میلی اکی والان بر لیتر نمک، نیز سرعت نیتریفیکاسیون کاهش یافت.

نتایج حاصل از مطالعات به خوبی نشان می‌دهد که احیای زئولیت کلینوپتی لولایت اشباع از آمونیوم با استفاده از باکتری‌های نیتریفایر امکان‌پذیر است. این فرآیند سریع بوده و زمان مورد نیاز برای احیا بستگی خیلی زیادی به فعالیت باکتری‌های موجود در لجن دارد. در دوره‌های احیا میزان نیتریفیکاسیون همیشه آهسته‌تر از هنگامی است که آمونیوم به صورت آزاد در محلول وجود دارد . دلیل این امر را می‌توان از مقایسه‌ی دو منحنی ۲ و ۳ به دست آورد. منحنی رسم شده در شکل ۳ مشابه با منحنی رسم شده در شکل ۲ که برای آزمون‌های نیتریفیکاسیون است، می‌باشد. این اطلاعات نشان می‌دهد که پراکندگی نقاط برروی منحنی ۳ بیشتر از منحنی ۲ بوده و منحنی شیب کمتری دارد. بنابراین نیتریفیکاسیون در طی مراحل احیا با سرعت کمتری نسبت به وقتی که آمونیوم به صورت آزاد در محلول وجود دارد، اتفاق می افتد. در احیای بیولوژیکی به دلیل این‌که یون‌های آمونیوم در حفرات کریستال زئولیت در دسترس باکتری‌های نیتریفایر نیستند، برای اکسیداسیون یون آمونیوم، یون ابتدا بایستی به سطح ذره یا در محلول وارد شده و سپس توسط باکتری‌ها اکسیده شود. بنابراین حجم‌های بالاتر لجن، نمک بیشتری داشته و در زمان انجام احیا، تبادل یون‌های آمونیوم با سرعت بیشتری انجام می‌شود . پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که سرعت نیتریفیکاسیون با غلظت آزاد آمونیوم در محلول و میزان لجن نیتریفای شده بستگی دارد. به همین خاطر است که همواره سرعت نیتریفیکاسیون با غلظت آمونیوم آزاد در راکتور کشت، بیشتر از سرعت نیتریفیکاسیون در مراحل احیای بیولوژیکی زئولیت می‌باشد . بررسی تأثیر غلظت نمک در مرحله‌ی احیای بیولوژیکی زئولیت نیز، نشان دهنده‌ی این مطلب است که افزایش غلظت نمک، باعث افزایش تمایل تبادل یون و آزادسازی آمونیوم از زئولیت و در نتیجه افزایش سرعت احیای بیولوژیکی مبادله کننده در محدوده‌ی غلظتی ۱۰۰ تا ٤۰۰ میلی اکی والان در لیتر می‌شود

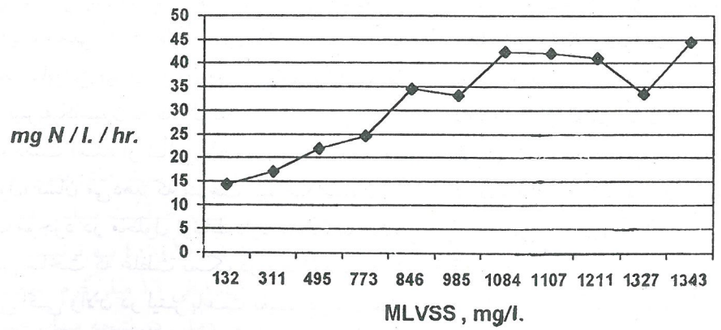
از نتایج پژوهش چنین برمی‌آید که استفاده از باکتری‌های نیتریفایر در احیای بیولوژیکی زئولیت امکان‌پذیر بوده و با



شکل ۱- تعادل نیتروژنی به دست آمده از یک آزمون نیتریفیکاسیون.



شکل ۲- تأثیر غلظت لجن در سرعت نیتریفیکاسیون.



شکل ۳- بررسی تأثیر غلظت لجن بر روی متوسط سرعت نیتریفیکاسیون در آزمون‌های احیا.

توجه به این که امکان انجام احیا در محدوده‌ی غلظتی ۱۰۰ تا ٤۰۰ میلی اکی والان نمک وجود دارد، بنابراین از لجن نیتریفای می‌توان در چندین سیکل استفاده کرد. این تحقیق در سیستم پیوسته که جنبه‌های عملی‌تری دارد، نیز انجام شده که در مقاله‌ی آتی به آن پرداخته خواهد شد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را زحمات و همکاری بی شائبه آقای مهندس حمیدرضا احسانی که صمیمانه اینجانب را در انجام این تحقیق یاری داده‌اند، اعلام می‌دارم.

منابع و مراجع

۱- کاظمیان ح. (۱۳۷۸). *" آمایش پسمان‌های رادیواکتیو حاصل از محصولات شکافت اورانیوم طبیعی پرتو دیده به وسیله‌ی زئولیت‌های طبیعی ایران "* پایان نامه‌ی دکتری، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه اصفهان.

۲- ترابیان، ع.، آریان نژاد، غ.ر. ، (۱۳۷۸). *"حذف آمونیوم از پساب مزارع پرورش ماهی قزل آلا با استفاده از زئولیت"* ، مجله‌ی آب و فاضلاب ، شماره‌ی ۳۲ ، صفحه‌ی ٤۳ .

۳- معصوم پور، غ.ر.، (۱۳۷۸). *"کاربردهای صنعتی زئولیت و تعیین میزان حذف آمونیوم به روش تبادل یونی توسط زئولیت کلینوپتی لولایت"* ، مجله آب و محیط زیست، شماره‌ی ۳۵ ، صفحه‌ی ۸ .

٤- رحمانی ،ع. ر.، محوی، ا.ح.، ،مصداقی نیا،ع.ر.، (۱۳۸۰). و همکاران ، *"بررسی کاربرد زئولیت کلینو پتی لولایت منطقه‌ی سمنان در حذف ازت آمونیاکی از آب‌های آلوده"* ، مجله‌ی دانشگاه علوم پزشکی همدان ، سال هشتم ، شماره ۳ ، ٦۸ - ۵۹

5 -Koon , J. H. Koufman, W.J., (1971). "*Optimization of Ammonia Removal by Ion Exchange Using Clinoptilolite*", UN. of California , California.

6 –Semmens, J., Goodrich, R., (1977). *"Biological Regeneration of Ammonium - Saturated Clinoptilolite"*, Environmental Science & Tech., Vol. 11, No: 3.

7 –Semmens, J., Wang, T., Booth, C., (1977). *"Biological Regeneration of Ammonium-Saturated Clinoptilolite"*, Environmental Science & Tech., Vol. 11, No: 3.

8 –Semmens, J., Wang, T., Booth, C., (1977). *"Nitrogen Removal by Ion Exchange: Biological Regeneration of Clinoptilolite*", WPCF, Dec.

9 –Ori, L. and Green, M. (1998). *"Ammonium Removal Using Ion Exchange and Biological Regeneration"* , Wat. Res . Vol. 32 , No 7.

10 -APHA , AWWA , WEF, (1992). *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*,18th ed. , APHA, USA.