

# بررسی حذف آمونیوم با استفاده از کائولین، ژئولیت تهیه شده از کائولین و ژئولیت مگنت شده از محیط‌های آبی

زهرا رحمانی<sup>۱</sup>، علیرضا رحمانی<sup>۲\*</sup>، یوسف پورعشق<sup>۱</sup>

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۱۲/۱۷ : تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۱۱

## چکیده

**زمینه و هدف:** یون آمونیوم از طریق صنایع، فاضلاب خانگی و فاضلاب کشاورزی وارد آب‌های پذیرنده می‌گردد. یون آمونیوم سمی بوده و می‌تواند باعث کاهش در میزان اکسیژن محلول در آب شده و زندگی آبزیان را به خطر بیندازد. یکی از روش‌های رایج به منظور حذف یون آمونیوم از آب و فاضلاب، تبادل یونی و جذب این یون توسط ژئولیت می‌باشد. هدف از این پژوهش، دستیابی به راندمان حذف آمونیوم با استفاده از کائولین، ژئولیت سنتز شده از کائولین و ژئولیت مگنت شده از محیط‌های آبی می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** در مطالعه حاضر، آزمایشات در شرایط مختلف از دز جاذب کائولین و ژئولیت سنتز شده از کائولین ( $0/5$ ،  $1$ ،  $1/5$ ،  $2$  g/L)، در محلول‌های آبی حاوی غلظت‌های مختلفی از آمونیوم ( $1-20$  mg/L)، در زمان‌های تماس مختلف ( $10-240$  دقیقه) و در مقدارهای متفاوتی از pH ( $3$ ،  $5$ ،  $7$ ،  $9$ ،  $11$ ) مورد بهره‌برداری قرار گرفته است. ویژگی‌های شیمیایی ژئولیت سنتز شده از کائولین نیز با استفاده از آزمون SEM، XRD و FTIR مورد بررسی قرار گرفته است.

**یافته‌ها:** بیشترین میزان جذب آمونیوم در میزان pH برابر با ۷ و زمان ۲۴۰ دقیقه بوده است و با افزایش در غلظت اولیه آمونیوم، ظرفیت جذب افزایش یافت. البته با افزایش دز جاذب، راندمان حذف آمونیوم کاهش یافت. دز بهینه برای کائولین  $2$  g/L و برای ژئولیت سنتز شده  $1/5$  g/L بوده است. داده‌های حاصل، به منظور محاسبه ایزوترم، نشان داد که ایزوترم فروندلیچ بیشترین همخوانی را داشته است. جذب آمونیوم بر روی کائولین، ژئولیت سنتز شده از کائولین و ژئولیت مگنت شده از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** این مطالعه اثبات می‌کند که جذب آمونیوم بر روی کائولین، ژئولیت سنتز شده از کائولین و ژئولیت مگنت شده یک روش ارزان قیمت با راندمان بالا در حذف آمونیوم می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** یون آمونیوم، ژئولیت سنتز شده، کائولین، ژئولیت مگنت شده.

## مقدمه

آمونیوم یکی از اشکال اولیه آلودگی به نیتروژن در محیط زیست می‌باشد. افزایش این ترکیب در آب‌های پذیرنده نه تنها موجب بروز پدیده پیری زودرس در دریاچه‌ها، برکه‌ها و رودخانه‌ها می‌گردد، بلکه باعث افزایش یافتن میزان نیاز به اکسیژن محلول آب به منظور تصفیه و بروز سمیت برای گونه‌های زنده در محیط‌های آبی می‌گردد. به دنبال افزایش آگاهی از اثرات مضر حضور این ترکیب در آب، قوانین و استانداردهایی به منظور کنترل تخلیه این آلاینده به محیط زیست در بسیاری از کشورها وضع گردید. به عنوان مثال در کشور چین، در تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری، استاندارد تخلیه آمونیوم به محیط و آبهای پذیرنده حدود ۵ میلی گرم در لیتر، برای پسابهای با استاندارد نوع ۱ و حدود ۸ میلی گرم در لیتر برای پسابهای با استاندارد نوع ۲ گزارش شده است<sup>۱،۲</sup>. در سالهای اخیر، غلظت آمونیوم به خصوص در آبهای سطحی که پذیرنده پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب هستند، از میزان استاندارد تعیین شده به منظور تخلیه بیشتر گزارش شده است که دلیل اصلی این امر، افزایش دبی تخلیه فاضلاب‌های صنایع و فاضلاب‌های شهری حاوی غلظت‌های بالای آمونیوم به تصفیه خانه‌ها می‌باشد. به همین دلیل، محققان توجه زیادی به انواع روش‌های حذف این ماده می‌کنند<sup>۳</sup>. همچنین آمونیوم یکی از مهم ترین مواد مغذی مورد نیاز برای جلبک‌ها می‌باشد. حضور مقادیرهای بیش از حد آمونیوم در آب، همان طور که اشاره گردید، موجب بروز پدیده پیری زودرس در منابع آبی می‌گردد. به علاوه رشد بیش از حد جلبک‌ها در این منابع آبی، موجب بروز پدیده خوردگی بیولوژیکی و گرفتگی‌های بیولوژیکی در لوله‌های انتقال پساب و یا صنایع بکاربرنده این پسابها خواهد شد<sup>۴،۵</sup>. یکی از منابع ورود آمونیوم به فاضلاب، به دلیل فعالیت‌های خانگی مانند شستشوی سطوح با نمک‌های

آمونیوم چهار ظرفیتی و یا کاربرد موادی مانند دی آلکیل متیل آمونیوم کلراید، دیستریل آمونیوم کلراید و یا کاربرد دی‌متیل بنزیل آمونیوم کلراید به عنوان نرم کننده پارچه و لباس و در صنایع خشکشویی به عنوان عامل گندزدا می‌باشد.<sup>۶-۷</sup> روش‌های مختلفی به منظور حذف آمونیوم مورد استفاده قرار گرفته است، که از جمله آنها می‌توان به زدایش با هوا، روش‌های بیولوژیکی مانند نیتریفیکاسیون-دنیتریفیکاسیون و یا تبادل یون اشاره کرد. در این میان کاربرد روش تبادل یونی، بسیار کارآمد تر از روش‌های بیولوژیکی و یا روش‌هایی مانند زدایش با هوا می‌باشد. بهره‌برداری و نگهداری از سیستم‌های تبادل یونی ساده بوده و به نظر می‌رسد که به علت کم هزینه بودن پر کاربرد هستند<sup>۸،۹</sup>. ژئولیت‌ها، مواد معدنی به شکل سیلیکات هیدرات آلومینیوم هستند که قادر به حذف کاتیون‌ها و دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالا بوده و قادر به حذف آمونیوم در غلظت‌های مختلف می‌باشند<sup>۹،۱۰</sup>. در مطالعات زیادی کاربرد ژئولیت به منظور حذف آمونیوم با روش‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. مینگویو و همکارانش، آمونیوم موجود در آب آشامیدنی را با استفاده از ژئولیت اصلاح شده حذف کردند. او و همکارانش با استفاده از ژئولیت کلینوپتی لولایت و اصلاح آن با استفاده از سدیم کلراید و اختلاط آن با  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ، ژئولیت اصلاح شده ای را تهیه و سپس با تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی این ژئولیت غلظت‌های کمی از آمونیوم را که در آب آشامیدنی موجود می‌باشد، حذف کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که حذف آمونیوم توسط این روش در میزان pH خنثی و همچنین در میزان جریان ورودی به سیستم برابر با ۱۰ متر در ساعت و غلظت آمونیوم حدود ۵ میلی گرم بر لیتر، بسیار مطلوب می‌باشد<sup>۳</sup>. به علاوه، ژئولیت‌های مشتق شده از منابع مختلف نیز به این منظور کاربرد داشته اند. با این حال محققان همواره به دنبال یافتن ژئولیت ارزان قیمت تر و با

معرف‌های نسلر، پلی وینیل و مینرال در طول موج ۴۲۵ نانومتر اندازه‌گیری شده است.

ژئولیت سنتز شده با استفاده از روش هیدروترمال، بر پایه تهیه متاکائولین از کائولین ایرانی، بر اساس کاربرد کوره مافلی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت تهیه گردید. متاکائولین ساخته شده در کوره مافلی، با هیدروکسید سدیم ۱/۵ مولار مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه، به منظور همگن سازی، هم زده شد. نسبت جامد/مایع، به منظور تولید ژئولیت از متاکائولین  $40 \text{ g/L}$  می‌باشد. ماده حاصل با استفاده از صافی و قیف بوخنر جداسازی گردید و در فشار اتمسفر، در دمای ۱۰۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت، خشک شد. پودر تولیدی ۳ بار با آب مقطر شسته شده و مجدداً در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. به منظور تولید ژئولیت مگنت شده، ژئولیت تولید شده در مراحل قبلی را در محلولی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر ریخته و با  $1/95$  گرم از  $\text{FeCl}_3$  (۲۸ mmol) و  $0/975$  گرم از (۱۴ mmol)  $\text{FeSO}_4$  در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط و ۲۵ سی‌سی محلول هیدروکسید سدیم  $1/25$  مولار به صورت قطره قطره به محلول اضافه گردید. نسبت افزودن ژئولیت به اکسید آهن ۳:۱ انتخاب گردید. محصول تولیدی از صافی  $0/45$  میکرون عبور و به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. به منظور محاسبه میزان pH در نقطه ایزوالکتریک،  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (Point of Zero Charge) از محلول نمک طعام  $0/001$  مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک  $0/1$  مولار به عنوان کنترل کننده استفاده گردید. pH محلول‌ها در محدوده ۱۲-۲ تنظیم می‌گردد.  $0/5$  گرم از جاذب به محلول اضافه و به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار می‌گیرد و پس از سپری شدن زمان، میزان pH نهایی، پس از صاف سازی، با استفاده از دستگاه pH متر قرائت گردید.

آزمون پراکنش اشعه X (X-Ray Diffraction, model

راندمان بیشتری هستند. یکی دیگر از مسائلی که همواره نیاز به بحث و بررسی دارد، نحوه جداسازی ژئولیت تولید شده از محلول‌های آبی می‌باشد. به همین دلیل، کاربرد مواد مگنتیک به منظور جداسازی ژئولیت مورد توجه قرار گرفته است که با استفاده از یک ماده تولید کننده میدان مغناطیسی می‌توان ذرات ژئولیت را از محلول آبی جدا کرد<sup>۱۰</sup>. کائولین نیز یکی از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس است که ساختار شیمیایی آن معمولاً  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  و یا  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  می‌باشد. این ماده همچنین دارای ساختار کریستالی بوده و به صورت صفحاتی که بر روی هم قرار گرفته‌اند، دیده می‌شود. هر جفت از صفحات قرار گرفته بر روی هم توسط یک اتم اکسیژن به یکدیگر متصل شده‌اند و این صفحات توسط پیوندهای هیدروژنی بین سیلیکا-اکسیژن و آلومینیوم-هیدروکسیل در کنار هم، نگه داشته شده‌اند<sup>۱۱</sup>. هدف از این تحقیق، بررسی امکان حذف یون آمونیوم با استفاده از روش تبادل یونی بر روی کائولین، ژئولیت ساخته شده از کائولین و همچنین ژئولیت مگنت شده می‌باشد که به این منظور از متغیرهایی مانند دوز جاذب، غلظت اولیه آمونیوم، میزان pH اولیه محلول آبی و همچنین زمان‌های مختلف جذب نیز استفاده شده است.

## مواد و روش‌ها

در مطالعه تجربی حاضر، نمونه‌های مورد آزمایش به صورت مصنوعی تهیه گردید. کائولین ایرانی از شرکت China Clay تهیه و مواد شیمیایی مورد استفاده از جمله کلرید آمونیوم از شرکت مرک (آلمان) خریداری گردید. جهت تنظیم pH، از اسید سولفوریک و سود  $0/1$  نرمال و برای اندازه‌گیری آن از pH متر (مدل HACH Sension 4) استفاده شد. هم‌زدن نمونه‌ها با کمک شیکر (مدل Pars azma) و جداسازی جاذب از نمونه‌ها توسط سانتریفوژ (مدل Sigma 301) انجام گردید. غلظت آمونیوم توسط روش نسلر با دستگاه DR6000 توسط

که در این رابطه  $q_e$  ظرفیت جذب بر حسب  $mg/g$ ،  $C_0$  غلظت اولیه آمونیوم ( $mg/L$ )،  $C_e$  غلظت نهایی آمونیوم ( $mg/L$ )،  $V$  حجم نمونه ( $L$ ) و  $M$  میزان جاذب ( $g$ ) می‌باشد.

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (2)$$

که در این رابطه  $R$  درصد حذف آمونیوم (%)،  $C_0$  غلظت اولیه آمونیوم ( $mg/L$ ) و  $C_e$  غلظت نهایی آمونیوم ( $mg/L$ ) می‌باشد.

## نتایج

### تعیین ویژگی‌های کائولین و ژئولیت سنتز شده

نمودار (۱)، نشان دهنده الگوی XRD کائولین و ژئولیت سنتز شده از آن می‌باشد. همان طور که قابل مشاهده است، مهم‌ترین پیک‌های ظاهر شده در زاویه  $2\theta = 21$  و  $27$  ظاهر گردیده است.

جدول ۱: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کائولین ایرانی

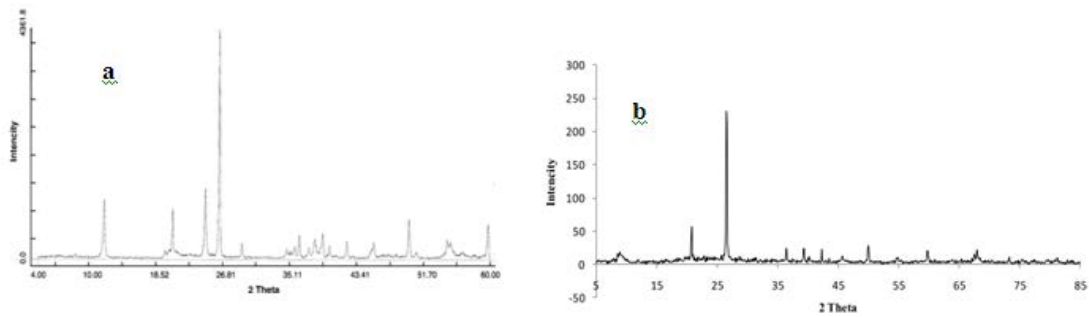
اجزای شیمیایی	درصد وزنی (%)
SiO <sub>2</sub>	۶۳/۳۶
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲۴/۱۷
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۶۳
TiO <sub>2</sub>	۰/۰۲۷
CaO	۱/۸۲
MgO	۰/۰۶
Na <sub>2</sub> O	۰/۰۱
K <sub>2</sub> O	۰/۴
Loss Of Ignition(L.O.I)	۹/۱
Total	۹۹/۶
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲/۶۲
Particle size( $\mu m$ )	۵۲/۷۶-۰/۳۷
Density ( $g/cm^3$ )	۲/۶۰۸۷
Surface area (BET) ( $m^2/g$ )	۹/۱۷۷۸ $\pm$ ۰/۰۷۴۸
pH <sub>PZC</sub>	۷

به منظور بررسی ساختار بلوری ترکیبات، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscopy, model LEO 1455VP) به منظور بررسی شکل و مورفولوژی ترکیبات، و طیف سنجی مادون قرمز (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, model Bruker IFS66v) در عدد موجی  $4000-400 cm^{-1}$  به منظور بررسی گروه‌های عاملی کائولین، متاکائولین و ژئولیت سنتز شده صورت پذیرفت. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کائولین ایرانی در جدول ۱ آورده شده است.

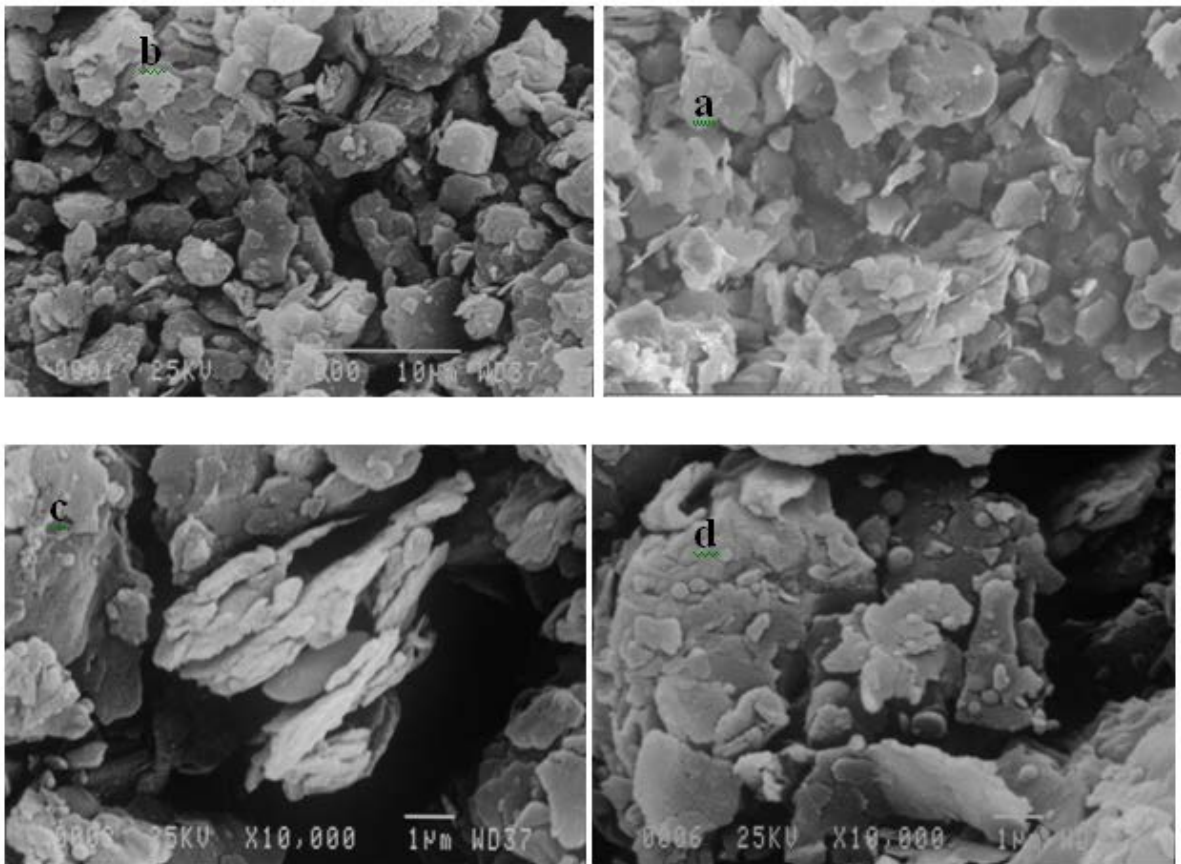
### آزمایشات جذب

آزمایشات جذب توسط روش منقطع و در شرایط متفاوت صورت گرفت. در این پژوهش، مطالعات در سه مرحله صورت پذیرفت: (۱) تعیین راندمان حذف آمونیوم با استفاده از کائولین ایران، (۲) تعیین راندمان حذف آمونیوم با استفاده از ژئولیت سنتز شده، (۳) تعیین راندمان حذف آمونیوم با استفاده از ژئولیت مگنت شده. به منظور بررسی تاثیر گذاری متغیرها بر راندمان حذف آمونیوم، میزان pH (۱۱-۳)، دز جاذب ( $g/L$ )  $2/5$  -  $0/5$ ، غلظت اولیه آمونیوم ( $mg/L$ )  $20-1$  و زمان تماس ( $min$ )  $240-10$  انتخاب گردید. نمونه‌ها در حجم  $50$  میلی لیتر و سرعت همزدن  $180$  دور در دقیقه در نظر گرفته شده اند. غلظت آمونیوم باقی مانده، توسط روش نسلر با دستگاه DR6000 توسط معرف‌های نسلر، پلی وینیل و مینرال در طول موج  $425$  نانومتر اندازه گیری شده است. ظرفیت جذب و راندمان حذف آمونیوم به ترتیب با استفاده از روابط (۱) و (۲) قابل محاسبه است.

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / M \quad (1)$$



نمودار ۱: الگوی XRD (a) کائولین ایرانی (b) زئولیت سنتز شده



شکل ۱: تصویر SEM مربوط به کائولین و زئولیت سنتز شده از آن (a): تصویر کائولین (b): تصویر زئولیت در ابعاد ۱۰ میکرومتر (c): تصویر زئولیت در ابعاد ۱ میکرون (d): تصویر زئولیت در ابعاد ۱ میکرون

### بررسی تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف آمونیوم

میزان pH، تاثیر قابل ملاحظه ای را در حذف یون آمونیوم از محلول‌های آبی دارد. این پارامتر نه فقط بر روی ویژگی‌های یون آمونیوم، بلکه بر روی جاذب زئولیت نیز تاثیرگذار است. به منظور تعیین تاثیر این میزان بر روی راندمان حذف آمونیوم،

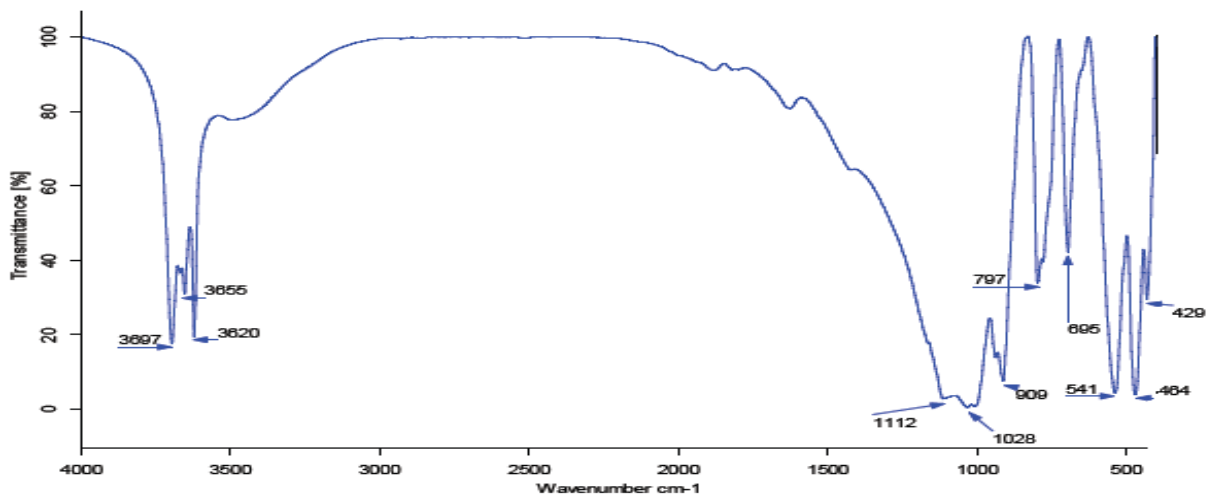
تصاویر SEM مربوط به مورفولوژی و شکل ساختاری کائولین و زئولیت سنتز شده از آن نیز در شکل ۱ آورده شده است. گروه‌های عاملی موجود در کائولین و زئولیت سنتز شده از آن در نمودار (۲) آورده شده است.

بررسی حذف آمونیوم با استفاده از کائولین، ژئولیت تهیه شده از کائولین و ژئولیت مگنت شده از محیط‌های آبی

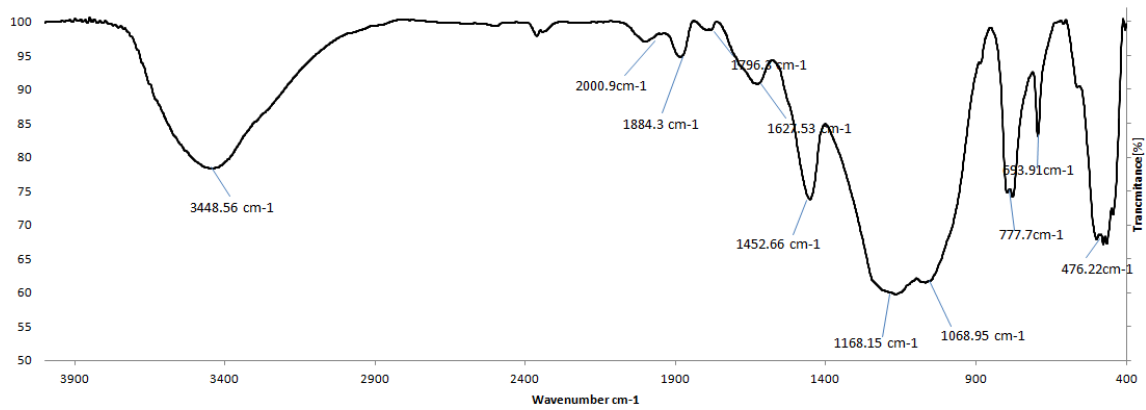
### بررسی تاثیر تغییرات زمان تماس بر راندمان حذف آمونیوم

به منظور انجام فرآیند جذب و تبادل یونی واکنش نیاز به زمان رسیدن به تعادل دارد. بررسی تاثیر تغییرات زمان تماس بر راندمان حذف آمونیوم در نمودار ۴ آورده شده است.

گستره ای از pH (۱۱-۳) در نظر گرفته شد. همان طور که در نمودار (۳) نشان داده شده است، در pH اسیدی، راندمان حذف کمتر از مقدار قلیایی است. به این ترتیب، میزان pH برابر با ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. میزان pH در نقطه ایزوالکتریک ( $pH_{pzc}$ ) برای کائولین، حدود ۷ می‌باشد.

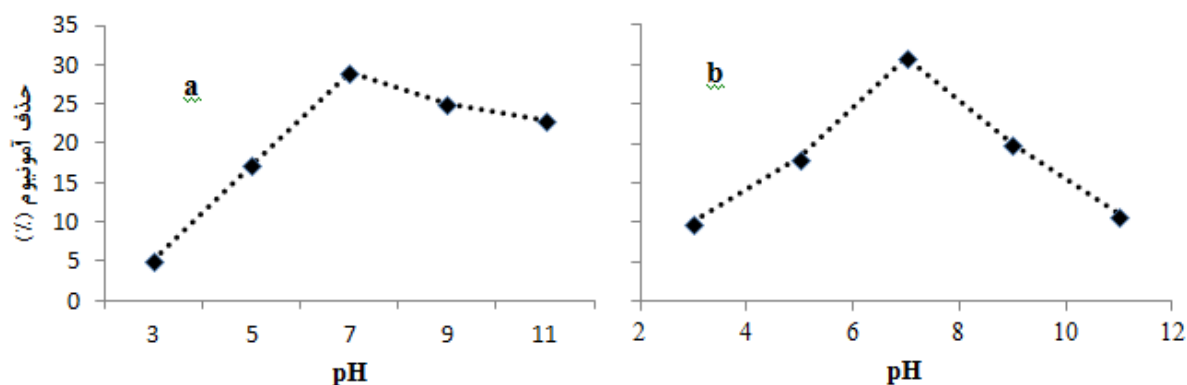


a

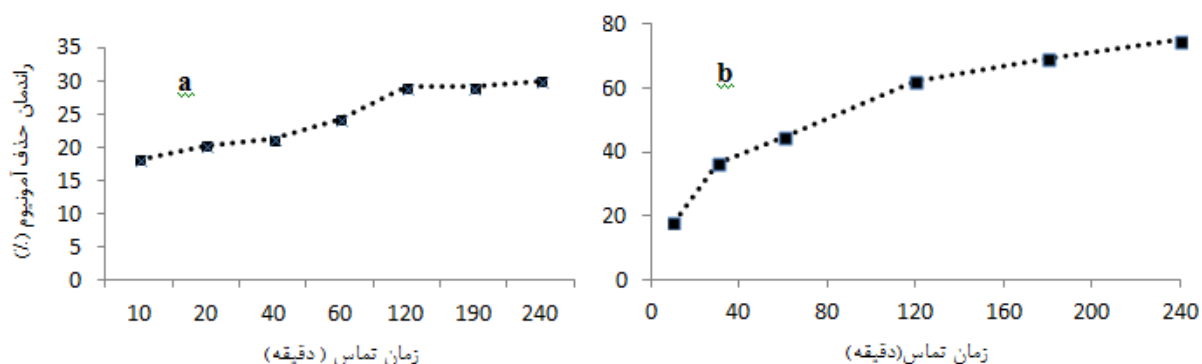


b

نمودار ۲: (a) نمودار FTIR کائولین ایرانی (b) نمودار FTIR ژئولیت سنتز شده کائولین



**نمودار ۳:** تغییرات راندمان حذف آمونیوم در اثر تغییرات pH (دز جاذب ۱/۵ g/L، زمان ۱۲۰ دقیقه، غلظت آمونیوم ۲ mg/L) (a) کاتولین، (b) زنولیت سنتز شده



**نمودار ۴:** بررسی تغییرات زمان در راندمان حذف آمونیوم (دز جاذب کاتولین: ۱/۵ g/L دز جاذب زنولیت: ۲g/L، pH=۷، غلظت آمونیوم: ۲ mg/L): (a) کاتولین (b): زنولیت

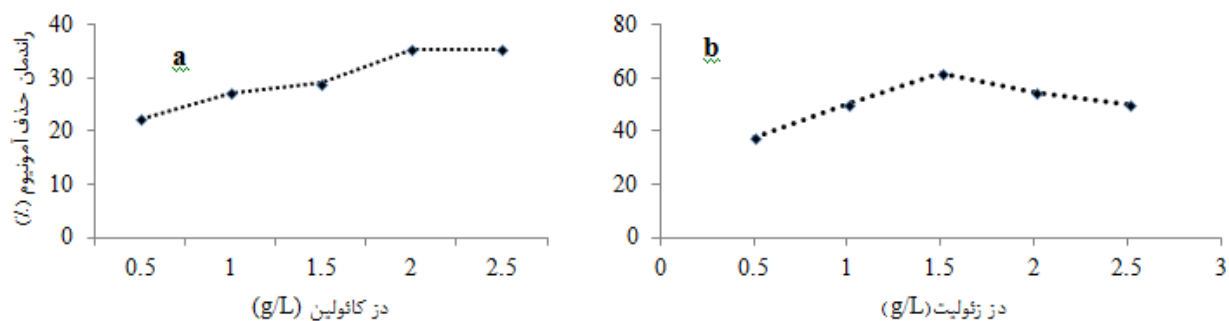
### بررسی تاثیر غلظت اولیه آمونیوم بر راندمان حذف

نمودار ۶، نشان‌دهنده تغییرات راندمان حذف آمونیوم با استفاده از جاذب کاتولین و زنولیت سنتز شده می‌باشد. به منظور تعیین تاثیر غلظت‌های مختلف آمونیوم بر راندمان حذف، گستره‌ای از غلظت‌های مختلف آمونیوم (۱ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) در نظر گرفته شده و در pH بهینه و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و دز جاذب ۲ میلی‌گرم بر لیتر، مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج مربوط به تغییرات غلظت در نمودار (۶-ا) آورده شده است. با افزایش غلظت آمونیوم از ۱ میلی‌گرم بر لیتر تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ظرفیت جذب (qe) افزایش ولی راندمان حذف آمونیوم کاهش می‌یابد.

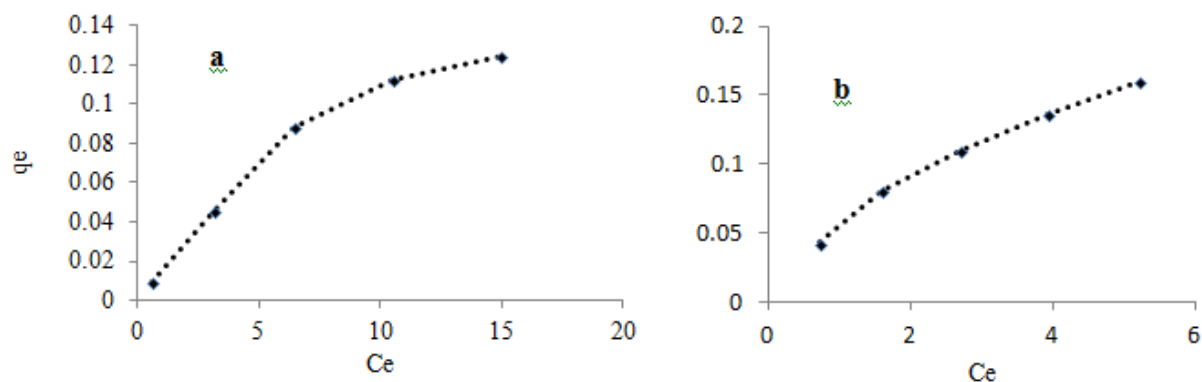
### بررسی تاثیر تغییرات دز جاذب بر حذف آمونیوم

تغییرات راندمان با توجه به تغییرات دز جاذب در نمودار ۵ آورده شده است. همانطور که در نمودار ۵ نشان داده شده است، با افزایش دز جاذب راندمان جذب آمونیوم بر روی کاتولین نیز افزایش یافت، به طوری که بیشترین راندمان جذب در غلظت معادل ۲ میلی‌گرم بر لیتر رخ داد که معادل ۳۵/۴٪ گزارش شده است. با افزایش دز جاذب از ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر تا ۲ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف آمونیوم نیز افزایش می‌یابد.

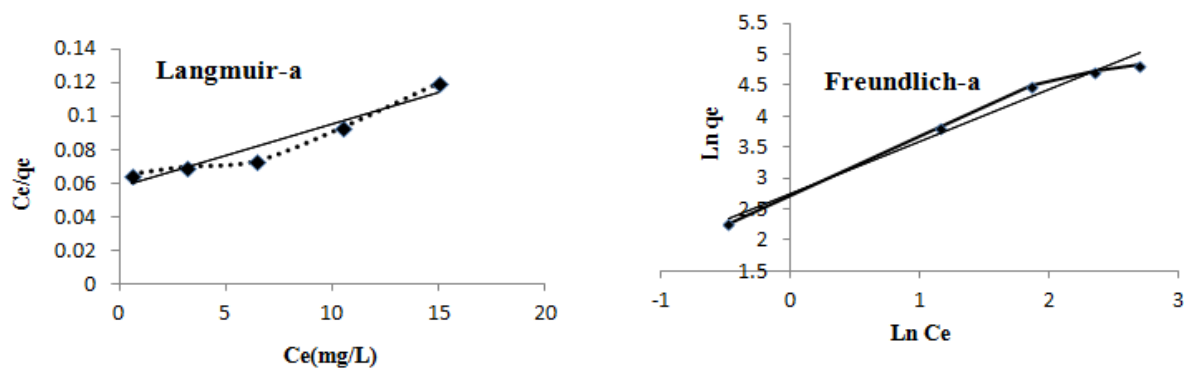
بررسی حذف آمونیوم با استفاده از کائولین، زئولیت تهیه شده از کائولین و زئولیت مگنت شده از محیط‌های آبی



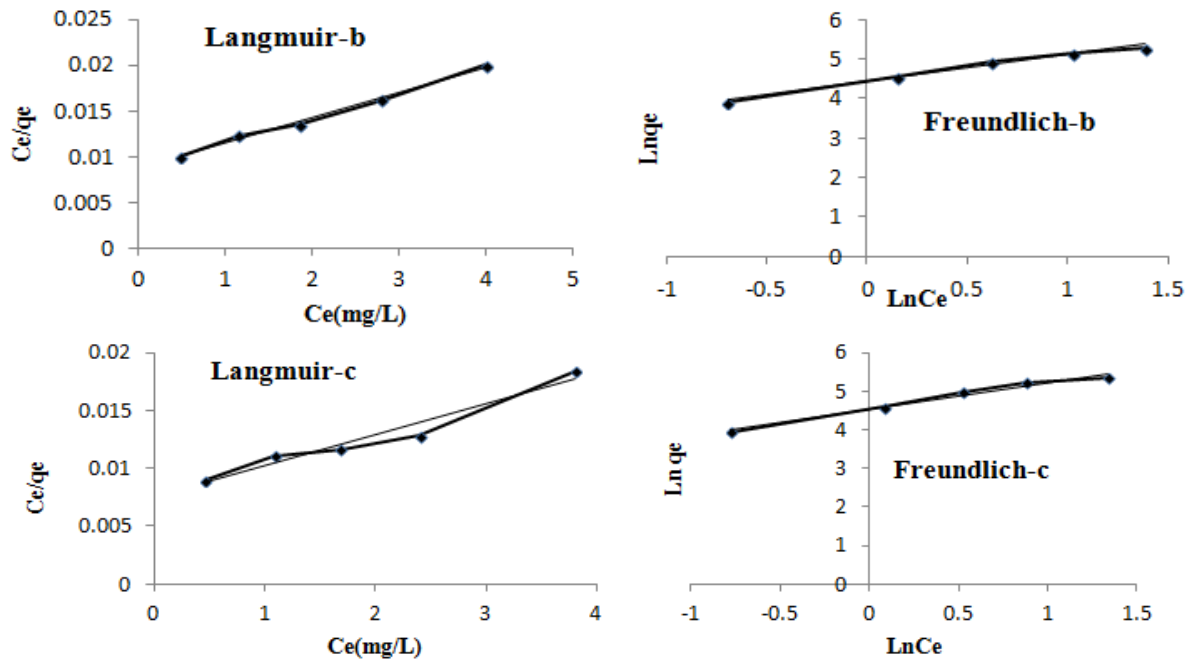
**نمودار ۵:** بررسی اثر دز جاذب بر راندمان حذف آمونیوم (زمان بهینه، pH=۷، غلظت آمونیوم ۲ mg/L) (a): کائولین، (b): زئولیت



**نمودار ۶:** بررسی تاثیر غلظت اولیه آمونیوم ( دز جاذب بهینه، pH=۷، زمان تماس بهینه) (a): کائولین، (b): زئولیت سنتز شده







نمودار ۷: ایزوترم جذب در شرایط بهینه (a): کائولین (b): زئولیت (c): زئولیت مگنت شده

### بررسی ایزوترم جذب کائولین، زئولیت و زئولیت مگنت شده

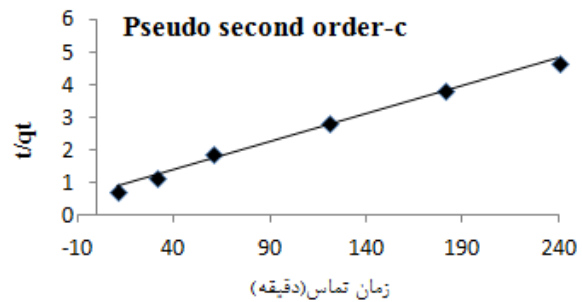
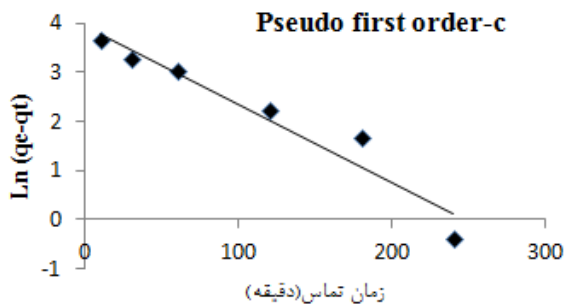
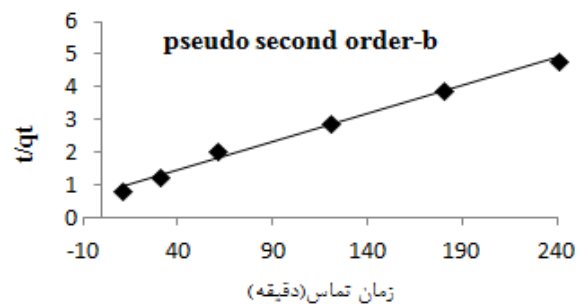
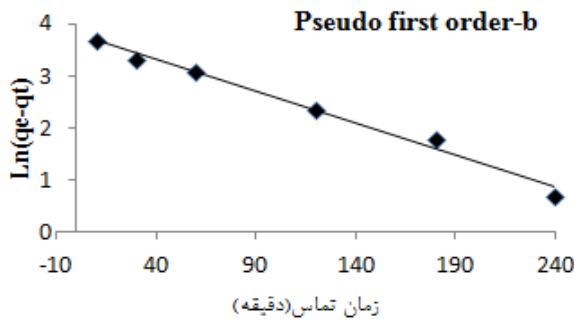
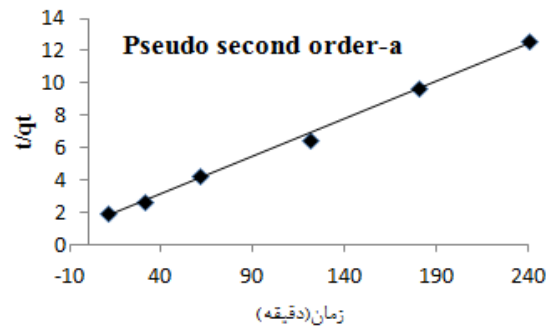
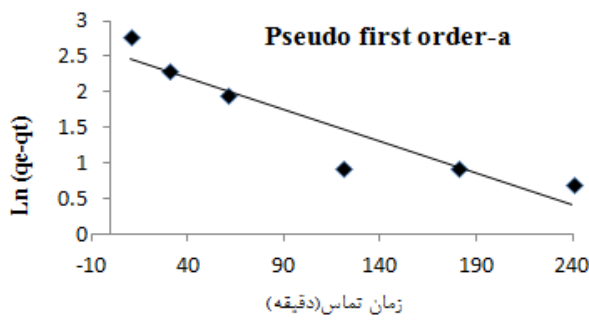
جذب مواد بر روی جاذب‌ها، به طور معمول از طریق مدل‌های مربوط به جذب سطحی، مورد بررسی قرار می‌گیرد. مدل‌های ایزوترم جذب، رابطه بین مقادیر جذب شونده بر روی جاذب و غلظت‌های باقی مانده و تعادلی در محلول را نشان می‌دهند. از جمله مهم ترین مدل‌های جذبی، مدل جذب لانگمیر و مدل

جذب فروندلیچ است. بر طبق نتایج به دست آمده، قابل مشاهده است که هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ دارای ضریب همبستگی قابل توجهی می‌باشند. ولی در این بین نتایج حاصل از آزمایشات همخوانی بیشتری با مدل فروندلیچ داشته است.<sup>۱۸</sup>

جدول ۲: ضرایب ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ جذب آمونیوم توسط کائولین و زئولیت و زئولیت مگنت شده

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمیر			غلظت جاذب
$R^2$	$k_f$	n	$R^2$	$k_l(l/mg)$	$q_0(mg/g)$	
۰/۹۸۲	۱۵/۶۲	۱/۱۹	۰/۹۲	۰/۰۶۶	۲۶۳/۵	کائولین
۰/۹۹۸	۸۳/۸۳	۱/۴۶	۰/۹۹۳	۰/۳۲۳۲	۳۵۹	زئولیت
۰/۹۷۵	۹۱/۸۳	۱/۴۴	۰/۹۵۴	۰/۳۵۵۸	۳۷۰/۳	زئولیت مگنت

بررسی حذف آمونیوم با استفاده از کائولین، ژئولیت تهیه شده از کائولین و ژئولیت مگنت شده از محیط‌های آبی



**نمودار ۸:** سینتیک واکنش جذب آمونیوم با استفاده از جاذب (a) کائولین (b) ژئولیت (c) ژئولیت مگنت شده  
**جدول ۳:** پارامترهای سینتیکی شبه درجه اول و دوم جذب آمونیوم توسط کائولین، ژئولیت و ژئولیت مگنت شده

مدل سینتیکی شبه درجه دو				مدل سینتیکی شبه درجه اول			نوع جاذب
$R^2$	$q_{e(exp)}$	$q_{e(cal)}$	$K_2$	$R^2$	$q_{e(cal)}$	$q_{e(ex)}$	$K_1$
۰/۹۹۷	۲۱	۲۱/۶۴	۰/۰۰۱۵	۰/۸۶۶۳	۱۱/۰۳	۲۱	۰/۰۰۹
۰/۹۹۳	۵۲	۵۸	۰/۰۰۰۳	۰/۹۸	۳۶/۳۱	۵۲	۰/۰۱۲۳
۰/۹۹۳	۵۲	۵۸	۰/۰۰۰۴	۰/۹۳۳	۴۰/۸	۵۲	۰/۰۱۵۹

شبه درجه اول، بیشتر و تقریباً برابر با ۰/۹۹۷ می‌باشد. همچنین مقادیر محاسباتی ظرفیت جذب ( $q_{e,cal}$ ) از مدل شبه درجه دوم نسبت به شبه درجه اول، نزدیکی و همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایشات تجربی ( $q_{e,exp}$ ) دارد. همان طور که در نمودار (۹-b) قابل مشاهده می‌باشد، واکنش حذف آمونیوم با استفاده از ژئولیت سنتز شده از کائولین از سینتیک درجه دوم

### بررسی سینتیک جذب آمونیوم بر روی کائولین، ژئولیت سنتز شده و ژئولیت مگنت شده

مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی جذب آمونیوم توسط کائولین برای غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر آمونیوم در جدول (۳) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم، در مقایسه با مدل

شدن پیک در عدد موجی ۳۶۹۷، ۳۶۲۰ و ۳۶۵۵ مربوط به حضور باندهای OH- می باشد. پیک مشاهده شده در عدد موجی ۹۰۹  $\text{cm}^{-1}$ ، مربوط به پیوند OH-Al می باشد. در عدد موجی ۱۰۲۸، ۱۱۱۲، ۴۶۴  $\text{cm}^{-1}$  حضور گروه Si-O تایید گردید و در نهایت حضور پیک در عدد موجی ۵۴۱  $\text{cm}^{-1}$  نشانگر حضور باندهای Si-O-Al می باشد. در نمودار (b-۲) باندهای  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۹۰ به  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۶۸ تغییر یافته است که این امر، به علت کشش باندهای T-O (T= Si, Al) در آلومینوسیلیکات با ساختار زئولیت می باشد.  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در طول واکنش بین متاکائولین و NaOH، به آلومینوسیلیکات تبدیل می گردند<sup>۱۵، ۱۶</sup>. باندهای  $\text{cm}^{-1}$  ۴۴۳ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۶۹۳ مربوط به لرزش های داخلی  $\text{TO}_4$  (T=Si,Al) که به شکل ۴ وجهی است، می باشد و همچنین باندهای  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۵۰ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۵۰ مربوط به کشش های متقارن در ساختار زئولیت می باشد<sup>۱۷</sup>. حضور باندهای مربوط به عدد موجی  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۴۸ نیز به علت حضور گروه های OH- می باشد. با توجه به باندهای مشاهده شده در زئولیت ساخته شده و مقایسه با زئولیت های تجاری مشخص گردید که زئولیت ساخته شده، بیشترین شباهت را در گروه های عاملی به زئولیت کلینوپتی لولایت (Clinoptilolite) متعلق به گروه ۱-۴=۴ دارد.

### بررسی تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف آمونیوم

همانطور که در نمودار (۳) قابل مشاهده می باشد، در pH های اسیدی حضور یون  $\text{H}^+$  افزایش می یابد و آمونیوم نیز در pH اسیدی به صورت یون آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ) حضور دارد. به این ترتیب، بر سر تبادل یونی در سایت های جاذب زئولیت و کائولین رقابتی بین یون های هیدورژن و یون های آمونیوم صورت می پذیرد و به این ترتیب تعداد کمتری از یون های آمونیوم جذب این سایت ها شده و راندمان حذف کاهش می یابد<sup>۱۸</sup>. همچنین در pH کمتر از ۴، امکان از هم پاشیدن و یا حل شدن بلورهای زئولیت در محلول وجود دارد<sup>۱</sup>. همان طور

کاذب پیروی می کند. مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی جذب آمونیوم توسط کائولین برای غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر آمونیوم، در جدول (۳) نیز نشان داده شده است.

## بحث

### تعیین ویژگی های کائولین و زئولیت سنتز شده

بر اساس نمودار ۱ و مقایسه با استاندارد JCPDS (89-6538)، فاز اصلی در کائولین کوارتز [ $\text{SiO}_2$ ]، کائولینیت و گروه های کائولین [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] می باشند. گروه های فرعی موجود در کائولین شامل کلسیت [ $\text{CaCO}_4$ ] و گروه میکا می باشد. در مورد زئولیت سنتز شده از کائولین نیز مهمترین پیک ها در زاویه  $2\theta$  و  $27^\circ$  ظاهر گردیده که نشان دهنده حضور کوارتز در نمونه زئولیت ( $\text{SiO}_2$ ) می باشد. لی و همکارانش نیز متاکائولین را از کائولین، در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت، به دست آوردند<sup>۱۲</sup>. آلکان و همکارانش نیز با استفاده از حرارت ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی گراد در زمان ۲ ساعت، متاکائولین مورد نظر خود را با ساختار الگوی XRD خاص خود تهیه کردند<sup>۱۳</sup>. با توجه به شکل a-۱ مربوط به کائولین ایرانی، تصویر SEM نشان دهنده این است که ذرات کائولین، ورقه ورقه می باشند. حضور گروه های کائولینیت با ساختار ورقه ورقه آنها و شکل ۶ وجهی و حضور بلورهای سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) در ساختار کائولین قابل مشاهده می باشد<sup>۱۰، ۱۱</sup>. با توجه به شکل b-۱ تصویر SEM مربوط به زئولیت سنتز شده از کائولین، در ابعاد مختلف، ذرات زئولیت به شکل ورقه ورقه حضور دارند. همان طور که در شکل مشخص شده است، ابعاد ذرات به شکل نامنظم بوده و سطوح دارای برآمدگی های زیادی می باشد. فرآیند کلسینه کردن قادر به آزدایی از کائولین بوده و ساختار زئولیت را به صورت ورقه های جدا از هم تبدیل کرده است. فضاهای ایجاد شده، باعث افزایش مساحت سطح در زئولیت می گردد<sup>۱۰، ۱۴</sup>. همان طور که در نمودار (a-۲) نشان داده شده است، ظاهر

راندمان حذف یون آمونیوم رخ می‌دهد.<sup>۵</sup>

### بررسی تاثیر تغییرات زمان تماس بر راندمان حذف آمونیوم

همان طور که در شکل ۵ قابل مشاهده است، با افزایش زمان واکنش و در تماس قرار گرفتن کائولین با آمونیوم، راندمان حذف نیز افزایش یافته و این روند تا ۱۲۰ دقیقه ادامه داشته است. در زمان‌های اولیه، تعداد محل‌های خالی بر روی سطح جاذب بیشتر می‌باشد و سرعت واکنش نیز بیشتر است. پس از گذشت مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، راندمان حذف ثابت شده است که به علت اشباع شدن تمام سایت‌های جذب موجود در کائولین می‌باشد. پس از این زمان، تغییر قابل توجهی در راندمان رخ نداده و به این ترتیب زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شده است.<sup>۵</sup>

با افزایش زمان واکنش و در تماس قرار گرفتن ژئولیت با آمونیوم، راندمان حذف نیز افزایش یافته و این روند تا ۲۴۰ دقیقه ادامه داشته است. در زمان‌های اولیه، تعداد سایت‌های خالی بر روی سطح جاذب بیشتر می‌باشد و سرعت واکنش نیز بیشتر است. پس از گذشت مدت زمان ۲۴۰ دقیقه، راندمان حذف ثابت گشته است که به علت اشباع شدن تمام سایت‌های جذب موجود در ژئولیت می‌باشد. پس از این زمان تغییر قابل توجهی در راندمان رخ نداده و به این ترتیب زمان ۲۴۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شده است.<sup>۵</sup> ژانگ و همکارانش، مطالعه ای را بر روی حذف آمونیوم با استفاده از ژئولیت ساخته شده از خاکستر فرار انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که فرآیند جذب آمونیوم بر روی ژئولیت سنتز شده، یک فرآیند سریع است.<sup>۱</sup> ژانگ مولان و همکارانش، بر طبق مطالعه ای که به منظور حذف آمونیوم توسط ژئولیت سنتز شده انجام دادند، دریافتند که به منظور رسیدن به بیشترین میزان جذب آمونیوم زمان تعادل ۱/۲۵ ساعت می‌باشد.<sup>۲۰</sup>

که در شکل مذکور قابل مشاهده است، بیشترین راندمان در میزان pH خنثی یا همان ۷ ظاهر شده است. قابل ذکر است که در میزان pH قلیایی، یون‌های غیر فرار  $NH_4^+$  با گروه‌های OH- ترکیب شده و به شکل  $NH_3$  (آمونیاک مولکولی) در می‌آیند و به صورت گاز از محیط خارج شده و به این ترتیب افزایشی کاذب در راندمان حذف آمونیوم قابل مشاهده است.<sup>۱۹</sup> در pHهای قلیایی، امکان حل شدن ژئولیت در محلول وجود دارد. همچنین با تبدیل یون آمونیوم به گاز آمونیاک، امکان حذف آمونیاک توسط ژئولیت کاهش می‌یابد. به این ترتیب ظرفیت جذب آمونیوم در pHهای قلیایی کاهش می‌یابد. در فرآیندهای تبادل یونی، امکان حذف یون‌ها توسط ژئولیت وجود دارد و در صورتی که یون آمونیوم به مولکول آمونیاک تبدیل گردد، امکان حذف توسط روش تبادل یونی وجود نداشته و این مولکول‌های آمونیاک به شکل گاز از محلول خارج می‌گردند.<sup>۱</sup> قابل ذکر است که در صورت افزایش pH به بالاتر از ۷ و میل به سمت قلیایی شدن، بخشی از یون آمونیوم به شکل  $NH_3.H_2O$  ظاهر می‌گردد. با توجه به اینکه این حالت شیمیایی از یون، قابل جذب توسط جاذب نمی‌باشد، راندمان جذب کاهش می‌یابد.<sup>۱</sup> میزان pH در نقطه ایزوالکتریک ( $pH_{pzc}$ ) برای کائولین، حدود ۷ می‌باشد. به این ترتیب در pHهای کمتر از این، میزان بار روی سطح جاذب مثبت بوده و در pHهای بیشتر از این، میزان بار روی سطح جاذب منفی می‌باشد. با توجه به بار مثبت یون آمونیوم، ممکن است جذب این یون در pHهای بالاتر، بهتر صورت پذیرد.<sup>۱۱</sup> ژانگ و همکارانش، مطالعه ای را بر روی حذف آمونیوم با استفاده از ژئولیت ساخته شده از خاکستر فرار انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که حذف یون آمونیوم در pH خنثی، بیشترین راندمان را دارد و در pH اسیدی و قلیایی راندمان حذف کاهش یافته است.<sup>۱</sup> ویدیاستی و همکارانش، مطالعه ای را بر روی حذف آمونیوم با استفاده از ژئولیت انجام دادند و نتایج این مطالعه در رابطه با اثرات pH نشان داد که در pH معادل ۶ بیشترین

### بررسی تاثیر تغییرات دز جاذب بر حذف آمونیوم

همانطور که در نمودار a-5 نشان داده شده است، با افزایش دز جاذب، راندمان جذب آمونیوم بر روی کاتولین نیز افزایش یافت، به طوری که بیشترین راندمان جذب در غلظت معادل ۲ میلی گرم بر لیتر رخ داد که معادل ۳۵/۴٪ گزارش شده است. با توجه به نمودار b-5، با افزایش دز جاذب، راندمان جذب آمونیوم بر روی زئولیت نیز افزایش یافت، به طوری که بیشترین راندمان جذب در غلظت معادل ۱/۵ میلی گرم بر لیتر رخ داد که معادل ۶۲٪ گزارش شده است. افزایش راندمان، به دلیل افزایش سایت‌های جذب و نقاط تبادل یونی، در اثر افزایش دز جاذب می‌باشد. در دزهای بالاتر از ۲ میلی گرم بر لیتر از جاذب کاتولین و ۱/۵ میلی گرم بر لیتر جاذب زئولیت سنتز شده، راندمان حذف آمونیوم کاهش یافته است. این کاهش در راندمان، به دلیل کاهش در گرادیان غلظتی آمونیوم در اثر افزایش دز جاذب می‌باشد. به دنبال کاهش در گرادیان غلظت، نیروی پیش برنده به منظور جذب نیز کاهش می‌یابد.<sup>۱۹</sup> تهرانی بقا و همکارانش، مطالعه ای را بر روی چند رنگرهای کاتیونی با استفاده از روش جذب بر روی کاتولین ایرانی انجام دادند. نتایج نشان داد که با افزایش دز جاذب، افزایش قابل ملاحظه ای در جذب رخ می‌دهد که به علت افزایش سایت‌های جذب بر روی جاذب می‌باشد. در حالی که پس از گذر از غلظت بهینه، با افزایش دز جاذب، افزایش قابل ملاحظه ای در راندمان مشاهده نشده است.<sup>۱۱</sup> یانهی لی و همکارانش، در مطالعه ای بر روی حذف یون مس توسط کاتولین بروس جذب یونی نشان دادند که با افزایش دز جاذب، راندمان حذف یون مس نیز افزایش می‌یابد، ولی در غلظت‌های بالاتر از ۱/۸ گرم بر میلی لیتر با افزایش دز جاذب افزایشی در راندمان حذف رخ نداده است.<sup>۲۲</sup>

### بررسی تاثیر غلظت اولیه آمونیوم بر راندمان حذف

به منظور تعیین تاثیر غلظت‌های مختلف آمونیوم بر راندمان

حذف، گستره ای از غلظت‌های مختلف آمونیوم (۲۰-۱ میلی گرم بر لیتر) در نظر گرفته شده و در pH بهینه و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و دز کاتولین ۲ میلی گرم بر لیتر، مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج مربوط به تغییرات غلظت در نمودار (a-6) آورده شده است. با افزایش غلظت آمونیوم از ۱ میلی گرم بر لیتر تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب (qe) افزایش، ولی راندمان حذف آمونیوم کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آمونیوم از ۱ میلی گرم بر لیتر تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب از ۰/۰۱ میلی گرم بر گرم به ۰/۱۲۵ میلی گرم بر گرم افزایش می‌یابد. این در صورتی است که راندمان حذف آمونیوم به ترتیب از ۳۸٪ به ۲۵٪ کاهش می‌یابد. همچنین با توجه به نمودار (b-6) با افزایش غلظت آمونیوم از ۲ میلی گرم بر لیتر تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب (qe) افزایش ولی راندمان حذف آمونیوم کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آمونیوم از ۲ میلی گرم بر لیتر تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب از ۰/۰۴۲ میلی گرم بر گرم به ۰/۱۶ میلی گرم بر گرم افزایش می‌یابد. این در صورتی است که راندمان حذف آمونیوم به ترتیب از ۶۲٪ به ۴۸٪ کاهش می‌یابد. کاهش در راندمان حذف آمونیوم مرتبط با این موضوع است که همه جاذب‌ها، سایت‌های جذب محدودی دارند که با اشغال شدن این سایت‌ها، با افزایش غلظت راندمان حذف آمونیوم، کاهش خواهد یافت. به این ترتیب، افزایش غلظت یک عامل محدود کننده ارزیابی شده و باعث کاهش راندمان حذف آمونیوم می‌گردد. در رابطه با افزایش ظرفیت جذب، قابل ذکر است که با افزایش غلظت آمونیوم از ۱ به ۲۰ میلی گرم بر لیتر، گرادیان غلظتی افزایش یافته و این گرادیان غلظتی سبب بوجود آمدن نیروی پیش برنده به سمت سایت‌های جاذب می‌گردد که این نیروهای پیش برنده باعث غلبه بر مقاومت حاصل از جابجایی آمونیوم از فاز آبی به فاز جامد (سطح جاذب) می‌گردد. به این ترتیب ظرفیت جذب با افزایش غلظت آمونیوم افزایش می‌یابد.<sup>۱۸</sup>

پولی براگوئیان و همکارانش بر روی حذف آمونیوم با

می‌باشند. ولی نتایج حاصل از آزمایشات همخوانی بیشتری با مدل فروندلیچ داشته است.<sup>۱۸</sup>

با توجه به نتایج حاصل از معادلات مربوط به ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر و همچنین جدول (۲)، قابل مشاهده است که با توجه به ضریب رگرسیون معادله فروندلیچ ( $R^2=0/98$ )، جذب آمونیوم بر روی کائولین از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. بنابراین جذب آمونیوم بر روی کائولین در لایه‌های مختلف با سطح انرژی متفاوت انجام گرفته است. پارامتر  $n$  در ایزوترم فروندلیچ بیانگر شدت جذب است و مطلوبیت فرآیند جذب در مقادیر  $1/n$ ، کمتر از ۱ مشخص می‌شود که در این فرآیند، مقادیر  $1/n$  کمتر از ۱ بود.<sup>۳۳</sup>

با توجه به نتایج حاصل از نمودار  $(b-V)$ ، قابل مشاهده است که ضریب رگرسیون معادله فروندلیچ ( $R^2=0/998$ ) در جذب آمونیوم بر روی ژئولیت از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. در این فرآیند نیز مقادیر  $1/n$  کمتر از ۱ می‌باشد.<sup>۲۴</sup> لی و همکارانش با انجام مطالعه ای بر روی حذف آمونیوم با استفاده از ژئولیت مگنت شده تهیه شده از ژئولیت NaA، نشان دادند که ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند.<sup>۱</sup> با استفاده از رسم نمودارهای مربوط به ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ، نتایج نشان داد جذب آمونیوم بر روی ژئولیت مگنت از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند.

### بررسی سینتیک جذب آمونیوم بر روی کائولین،

#### ژئولیت سنتز شده و ژئولیت مگنت شده

مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی جذب آمونیوم توسط کائولین و ژئولیت سنتز شده و مگنت شده در جدول (۳) نشان داده شده است. ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم در مقایسه با مدل شبه درجه اول، بیشتر و تقریباً برابر با ۰/۹۹۷، ۰/۹۹۳ و ۰/۹۹۳ به ترتیب برای کائولین، ژئولیت سنتز شده و ژئولیت مگنت شده می‌باشد. همچنین مقادیر محاسباتی ظرفیت جذب ( $q_{e,cal}$ ) از مدل شبه درجه دوم

استفاده از بنتونیت و کائولین انجام دادند. نتایج حاصل از افزایش غلظت آمونیوم نشان داد که با افزایش غلظت، راندمان حذف آمونیوم کاهش و ظرفیت جذب آن افزایش می‌یابد. افزایش در ظرفیت جذب در غلظت‌های بالاتر آمونیوم، به علت افزایش در نیروهای پیش برنده در غلظت‌های بالاتر بوده و کاهش در راندمان حذف آمونیوم نیز به علت اشغال شدن سایت‌های جذب ثابت در غلظت‌های بالاتر از آمونیوم گزارش شده است.<sup>۱۸</sup>

ژانگ مولان و همکارانش بر اساس مطالعه ای که بر روی حذف یون آمونیوم با استفاده از ژئولیت سنتز شده انجام دادند، نشان دادند که تغییرات در غلظت آمونیوم تاثیر به سزایی را در راندمان حذف یون آمونیوم دارد. با افزایش غلظت آمونیوم، راندمان حذف آن کاهش یافته به طوری که از راندمان ۶۶٪ به ۲۸٪ رسیده است و این در صورتی است که با افزایش در غلظت آمونیوم ظرفیت جذب نیز افزایش یافته است. این محققان علت افزایش در ظرفیت جذب را افزایش نیروی پیش برنده در فرآیند جذب به دلیل افزایش در غلظت آمونیوم بیان کرده اند.<sup>۱</sup> سایر محققین نیز نتایج مشابه آنچه ذکر گردید را بدست آورده اند.<sup>۳۵</sup>

### بررسی ایزوترم جذب کائولین، ژئولیت و ژئولیت

#### مگنت شده

مدل‌های ایزوترم جذب، رابطه بین مقادیر جذب شده بر روی جاذب و غلظت‌های باقی مانده و تعادلی در محلول را نشان می‌دهند. از جمله مهم ترین ایزوترم‌های جذب، مدل جذب لانگمیر و فروندلیچ است. در ایزوترم لانگمیر، جذب سطحی فقط به صورت تک لایه انجام شده و در ایزوترم فروندلیچ، جذب مواد از فاز مایع بر روی جاذب در لایه‌های مختلف با انرژی‌های جذب سطحی مختلفی انجام می‌شود. بر طبق نتایج به دست آمده، قابل مشاهده است که هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ دارای ضریب همبستگی قابل توجهی

طول واکنش بین متاکائولین و NaOH، به آلومینوسیلیکات تبدیل می‌گردند. با توجه به باندهای مشاهده شده در زئولیت ساخته شده و مقایسه با زئولیت‌های تجاری، مشخص گردید که زئولیت ساخته شده بیشترین شباهت را در گروه‌های عاملی به زئولیت کلینوپتی لولایت (Clinoptilolite) متعلق به گروه  $\text{E}=\text{E}-4$  می‌باشد.

در این مطالعه تاثیر متغیرهای مختلف بر روی راندمان جذب آمونیوم بر روی جاذب کائولین و زئولیت، مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج موجود، میزان pH بهینه در حدود خشتی بوده و میزان دز بهینه جاذب برای کائولین ۲ گرم بر لیتر و برای زئولیت ۱/۵ گرم بر لیتر محاسبه گردید. با افزایش زمان تعادل در واکنش جذب، راندمان جذب افزایش یافته و تا زمان مشخصی ادامه یافت. با افزایش غلظت اولیه آمونیوم، راندمان جذب کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش یافته است. به این ترتیب می‌توان در یک غلظت مشخص، به حداکثر ظرفیت جذب و حداکثر راندمان دست یافت. واکنش جذب آمونیوم بر روی زئولیت از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی کرده و ایزوترم جذب آمونیوم با کائولین و زئولیت، با هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ تبعیت داشته ولی بیشترین همخوانی را با ایزوترم فروندلیچ داشته است.

### تشکر و سپاسگزاری

این مقاله منتج از طرح تحقیقاتی با شماره ۹۲۱۲۱۳۴۲۷۲ می‌باشد. نویسندگان این مقاله بدین وسیله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به خاطر حمایت‌های مالی و از دانشکده بهداشت جهت فراهم نمودن امکانات لازم در راستای انجام پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

نسبت به شبه درجه اول نزدیکی و همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایشات تجربی ( $q_{e,exp}$ ) دارد. به این ترتیب، هر سه جاذب مورد استفاده از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می‌کنند.

در مطالعه ای که شافی و همکارانش بر روی حذف آمونیوم با استفاده از کائولین مصری انجام دادند، نتایج نشان داد که واکنش حذف آمونیوم با استفاده از این کائولین نیز از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می‌کند.<sup>۲۰</sup> در مطالعه ای که بروگامیان و همکارانش بر روی حذف آمونیوم با استفاده از کائولین و بتونیت انجام دادند، قابل مشاهده است که حذف آمونیوم با استفاده از کائولین و بتونیت از واکنش درجه ۲ کاذب پیروی و ایزوترم جذب نیز با ایزوترم لانگمیر بیشترین همخوانی را دارد.<sup>۱۸</sup> سایر پژوهش‌های انجام گرفته نیز بیانگر این مطلب است که واکنش حذف یون آمونیوم با استفاده از انواع جاذب‌ها از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می‌کند.<sup>۱۰،۲۰،۲۶،۲۷</sup>

### نتیجه گیری

نتایج XRD نشان دهنده این است که در کائولین فاز اصلی کوارتز ( $\text{SiO}_2$ )، کائولینیت و گروه‌های کائولین می‌باشند و در زئولیت سنتز شده، حضور بلورهای کوارتز ( $\text{SiO}_2$ ) تایید گردید. تصاویر SEM نشان دهنده ساختار ورقه ورقه ذرات کائولین می‌باشد و در زئولیت سنتز شده، ذرات به شکل نامنظم بوده و سطوح دارای برآمدگی‌های زیادی می‌باشند. نتایج FTIR در کائولین نشان داد که پیوند OH-AL، گروه‌های OH- و باندهای Si-O در این ترکیب وجود دارد، همچنین در رابطه با زئولیت سنتز شده نیز باندهای  $1090 \text{ cm}^{-1}$  به  $1068 \text{ cm}^{-1}$  تغییر یافته است که این امر به علت کشش باندهای T-O (T= Si, Al) در آلومینوسیلیکات با ساختار زئولیت می‌باشد.  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### منابع

1. Zhang M, Zhang H, Xu D, Han L, Niu D, Tian B, et al.

Removal of ammonium from aqueous solutions using

- zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. *Desalination* 2011;271(1): 111-21.
2. Saltal K., A. Sar and M. Aydn. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish zeolite for environmental quality. *J Hazard Mater* 2007;141(1): 258-63.
  3. Li M, Zhu X, Zhu F, Ren G, Cao G, Song L. Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water. *Desalination* 2011;271(1): 295-300.
  4. Booker, N.A., E.L. Cooney, and A.J. Priestley. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Sci Technol* 1996;34(9): 17-24.
  5. Widiastuti N, Wu H, Ang HM, Zhang D. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination* 2011;277(1): 15-23.
  6. Wang Y-F, Lin F, Pang WQ. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *J Hazard Mater* 2007;142(1): 160-4.
  7. Halim AA, Aziz HA, Johari MAM, Ariffin KS. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. *Desalination* 2010;262(1): 31-5.
  8. Cooney EL, Booker NA, Shallcross DC, Stevens GW. Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. II. Pilot-scale study using continuous packed column process. *Sep Sci Technol* 1999;34(14): 2741-60.
  9. Ouki SK, Kavannagh M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Manage Res* 1997;15(4): 383-94.
  10. Liu H, Peng S, Shu L, Chen T, Bao T, Frost RL. Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> addition on removal of ammonium by zeolite NaA. *J Colloid Interf Sci* 2013;390(1): 204-10.
  11. Tehrani-Bagha A, Nikkar H, Mahmoodi N, Markazi M, Menger F. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination* 2011;266(1): 274-80.
  12. Lin D-C, Xu X-W, Zuo F, Long Y-C. Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin. *Micropor Mesopor Mat* 2004;70(1): 63-70.
  13. Alkan M, Hopa Ç, Yılmaz Z, Güler H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Micropor Mesopor Mat* 2005;86(1): 176-84.
  14. Mgbemena CO, Ibekwe NO, Sukumar R, Menon AR. Characterization of kaolin intercalates of oleochemicals derived from rubber seed (*Hevea brasiliensis*) and tea seed (*Camelia sinensis*) oils. *J King Saud U Sci* 2013;25(2): 149-55.
  15. Gougazeh M, Buhl J-C. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. *J Assoc Arab U Basic Appl Sci* 2014;15: 35-42.
  16. Karge HG, Hunger M, Beyer HK. Characterization of Zeolites—Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *Catalysis and Zeolites*, Springer, 1999: 198-326.
  17. Byrappa K, Kumar BS. Characterization of zeolites by infrared spectroscopy. *Asian J Chem* 2007;19(6): 4933.
  18. Buragohain P, Sredeep S, Saiyouri N. A study on the adsorption of ammonium in bentonite and kaolinite. *Int J Chem Environ Biolog Sci* 2013;1(1): 157-60.
  19. El-Shafey OI, Fathy NA, El-Nabarawy TA. Sorption of Ammonium Ions onto Natural and Modified Egyptian Kaolinites: Kinetic and Equilibrium Studies. *Adv Phys Chem* 2014;2014: 1-13.
  20. Zhang M, Zhang H, Xu D, Han L, Niu D, Zhang L, et al. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes. *Desalination*. 2011;277(1): 46-53.
  21. Dianati-Tilaki RA, Kahe D, Zazouli MA. Efficiency of Zeolite Clinoptilolite in Removal of Ammoniumion from Polluted Waters. *J Mazandaran U Med Sci* 2013;23(97): 250-256 [In Persian].
  22. Li Y, Xia B, Zhao Q, Liu F, Zhang P, Du Q, et al. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin. *J Environ Sci* 2011;23(3): 404-11.
  23. Zheng Y, Liu Y, Wang A. Fast removal of ammonium ion using a hydrogel optimized with response surface methodology. *Chem Eng J* 2011;171(3): 1201-8.
  24. Zhang X, Bai R. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. *J Colloid Interf Sci* 2003;264(1): 30-8.
  25. El-Shafey OI, Fathy NA, El-Nabarawy TA. Sorption of Ammonium Ions onto Natural and Modified Egyptian Kaolinites: Kinetic and Equilibrium Studies. *Advances in Physical Chemistry*. 2014;2014: 1-12.
  26. Yusof AM, Keat LK, Ibrahim Z, Majid ZA, Nizam NA. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. *J Hazard Mater* 2010;174(1): 380-5.
  27. Zheng Y, Liu Y, Wang A. Fast removal of ammonium ion using a hydrogel optimized with response surface methodology. *Chem Eng J* 2011;171(3): 1201-8.



# Evaluation of the Removal of Ammonium by Kaolin, Synthesized Zeolite Produced from Kaolin and Magnetic Zeolite from Aqueous Solutions

Zahra Rahmani<sup>1</sup>, Alireza Rahmani<sup>2\*</sup>, Yousef Poureshgh<sup>1\*</sup>

1. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2. Research Center for Health Sciences, Hamadan University of medical sciences, Hamadan, Iran

E-mail: [rahmani@umsha.ac.ir](mailto:rahmani@umsha.ac.ir)

Received: 8 Mar 2014 ; Accepted: 2 Aug 2014

## ABSTRACT

**Background:** Ammonium has introduced to environment by various resources such as industrial, domestic and agricultural effluents. Ammonium is toxic which can lead to oxygen depletion in the water and threatening aquatic. On the current method for ammonium removal from water and wastewater is ion exchange and adsorption of the ion by zeolite. The objective of this study was removing of ammonium by Kaolin, zeolite synthesized from Kaolin and magnetic zeolite from aqueous solutions.

**Methods:** In this study, various concentrations of Kaolin and synthesized zeolite (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 g/l) within aqueous solution containing ammonium ions (1- 20 mg/l) with different contact time (10-240 min) and pH values (3, 5, 7, 9, and 11) were probed. Using SEM, XRD and FTIR analysis, chemical characterization of synthesis Zeolite were studied.

**Results:** The maximum ammonium adsorption occurred at pH=7 and in 240 minutes contact time. By increasing initial concentration of ammonium, its sorption capacity was increased. However, by increasing the adsorbent dose, the removal efficiency was decreased. Optimum dosage of kaolin and zeolite was 2 g/L and 1.5 g/L, respectively. The isotherm data of ammonium were correlated reasonably well by Freundlich isotherm model. It was found that the adsorption of ammonium ion on kaolin, synthesis zeolite and magnetic zeolite followed pseudo-second order kinetic model.

**Conclusion:** This research confirmed that the adsorption of ammonium by Kaolin, synthesized Zeolite and magnetic Zeolite is a low-cost and high-efficient method.

**Keywords:** Ammonium ion, Synthesized zeolite, Kaolin, Magnetic zeolite.