

## بررسی حذف آمونیوم موجود در پساب خروجی سیستم‌های مدار بسته پرورش ماهی با استفاده از فرآیندهای تبادل یون و ایر استریپینگ

علیرضا رحمانی و حمید رضا احسانی

rah1340@yahoo.com

گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی

همدان صندوق پستی: ۴۱۷۱-۶۵۱۷۵

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۸۴

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۸۴

### چکیده

آمونیم از ترکیبات مهمی است که در هنگام پرورش ماهی در آب تولید می‌شود. افزایش pH می‌تواند ضمن تبدیل آن به آمونیاک در غلظت‌های کم باعث مرگ ماهی گردد. از جمله روش‌های مطرح در حذف این مواد، نیتریفیکاسیون، تبادل یون و ایر استریپینگ می‌باشند. در این تحقیق بمنظور بررسی امکان استفاده مجدد از آب مصرف شده در حوضچه‌های پرورش ماهی مدار بسته، از روش تبادل یون بوسیله زئولیت کلینویتی لولایت برای حذف آمونیوم و از فرآیند ایر استریپینگ برای زدایش آمونیوم از محلول احیا زئولیت در مقیاس پایلوت استفاده شده است.

در این تحقیق ابتدا خصوصیات تبادل یونی نمونه زئولیت کلینویتی لولایت دانه‌بندی شده منطقه سمنان در سیستم پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. سپس روش ترکیبی تبادل یون و ایر استریپینگ بمنظور حذف آمونیوم از پساب حاصل از احیای ستون مبادله کننده استفاده شد.

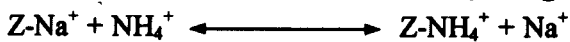
نتایج بدست آمده ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه در سیستم پیوسته را تا نقطه شکست ۷/۶۱ تا ۱۱/۲۲ و ظرفیت کل آن را ۱۶/۳۱ تا ۱۹/۵ میلی‌گرم آمونیوم در گرم وزن مبادله کننده نشان داد. همچنین راندمان احیای شیمیایی ستون با استفاده از محلول کلرور سدیم ۱ نرمال ۹۴/۹ تا ۹۹/۱ و با استفاده از ایر استریپینگ بر روی محلول احیاء جهت حذف آمونیوم حاصل از پساب احیاء در حدود ۹۲ درصد در فاصله زمانی صفر تا ۱۶ ساعت بدست آمد. ۵۵ درصد از آمونیاک آزاد شده جذب اسید شده و باقیمانده آن در هوا دفع می‌گردد.

بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان کاربرد روش حاضر را بعنوان یک روش تکمیلی در سیستم‌های مدار بسته پرورش ماهی جهت حذف ازت آمونیاکی از پساب پیشنهاد نمود.

**لغات کلیدی:** آمونیوم، زئولیت، ایر استریپینگ، پرورش ماهی

## مقدمه

کلینوپتی لولایت یک مبادله‌کننده کاتیونی با ترکیبی از آلومینوسیلیکاتها همراه با فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشد. این ماده بدلیل قابلیت خوبی که در حذف آمونیوم از فاضلاب و برکه‌های پرورش ماهی دارد بخوبی شناخته شده و کاربرد پیدا نموده است (Rahmani et al., 2004). در این روش زئولیت بعنوان عامل مبادله‌کننده، یون آمونیوم را طی واکنشهای بینابینی در ساختمان خود جذب و یون سدیم را در پساب رها می‌سازد (Nguyen & Tanner, 1998). معمولاً سیکل عملیات کاربردی این ماده بصورت یک ستون با جریان پایین رونده و در ادامه احیای شیمیایی ستون با آب نمک می‌باشد (رابطه ۱):



پساب حاصل از احیا ستون تبادل یون محتوی غلظت بالای یون آمونیوم می‌باشد و انتقال آن به محیط زیست باعث مشکلات زیست محیطی شده و از طرف دیگر امکان استفاده مجدد از آب در حوضچه‌های پرورش ماهی از بین می‌رود. از آنجاییکه هزینه اصلی فرآیند تبادل یون مربوط به احیای شیمیایی آن می‌باشد، بنابراین جایگزینی روش احیای ارزانتر و کاهش چشمگیر هزینه‌ها می‌تواند پتانسیل کاربرد آنرا با توجه به دسترسی فراوان و قیمت ارزان آن توجیه پذیر سازد. در این تحقیق چگونگی احیای محلول احیاء خروجی از ستون جذب با استفاده از فرآیند ایراستریپینگ مورد مطالعه قرار گرفته است. در فرآیند ایراستریپینگ با افزایش pH محلول در مرحله اول یون آمونیوم را تبدیل به آمونیاک نموده و سپس با در تماس قرار دادن محلول با هوا، آمونیاک از محلول خارج می‌گردد (Tchobanoglou et al., 2003). به همین دلیل امکان استفاده از محلول احیا در سیکل‌های متعددی امکان‌پذیر می‌باشد.

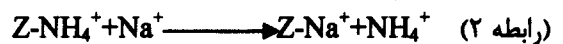
از آنجاییکه استفاده از سیستم‌های بسته پرورش ماهی در کشور رو به افزایش می‌باشد، بدلیل کمبود آب و همچنین امکان استفاده مجدد از آب مصرف شده و همچنین جلوگیری از آلودگی محیط زیست، بکارگیری روش تبادل یون همراه با ایراستریپینگ می‌تواند باعث حذف آمونیوم از پساب گردد.

نیتروژن بشکل یون آمونیوم از ترکیبات موجود در برکه‌های پرورش ماهی است. نیتروژن آمونیاکی در محیط آب به شکل آمونیاک یا یون آمونیوم موجود است. درصد توزیع آمونیاک به pH بستگی دارد و در pH محدوده ۸، یون آمونیوم یون غالب می‌باشد و درصد توزیع آمونیاک ۵/۴ درصد است (Hargreaves & Tucker, 2004). گاز آمونیاک بیشترین سمیت را نسبت به یون آمونیوم برای ماهیان دارد و مناسبترین میزان آن در آب کمتر از حدود ۰/۰۲ میلی‌گرم در لیتر است که از این حد به بالا موجب تورم آبشش‌ها، کاهش فعالیت و رشد و آسیب دیدن مغز و بالاخره مرگ ماهی خواهد شد (کرمی و همکاران، ۱۳۷۷؛ ترابیان و آریان‌نژاد، ۱۳۷۸). لذا حذف دائمی این مواد از آب حوضچه‌های پرورش ماهی و لزوم کنترل آن امری اجتناب‌ناپذیر است (Tchobanoglou et al., 2003).

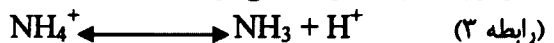
روشهای جداسازی آمونیوم از آب و پساب بر مبنای هزینه و قابلیت استفاده عموماً به سه روش نیتریفیکاسیون (Nitrification)، ستون دفع گاز (Air Stripping) و تبادل یونی (Ion Exchange) توسط زئولیتها تقسیم‌بندی می‌شوند. فرآیند زیستی نیتریفیکاسیون پدیده‌ای است که سالها در تصفیه فاضلاب بخوبی شناخته شده است. در اثر این فعل و انفعالات به اقتضای شرایط مساعد مقدار زیادی از ازت آمونیاکی و ازت آلی تغییر پیدا کرده و به فرم نیتراتی تبدیل می‌شود. این پدیده در روشهای معمول تصفیه هم اتفاق می‌افتد. از مشکلاتی که در بهره‌برداری از این روش وجود دارد ناتوانی عملکرد در غلظتهای کم آمونیوم و راهبری سیستم و پایش مداوم آن می‌باشد (Tchobanoglou et al., 2003). در میان روشهای فوق بدلیل حذف نسبتاً کامل ازت آمونیاکی از پساب و سادگی راهبری عملیات استفاده از زئولیتها بعنوان مواد مبادله‌کننده طبیعی با توجه به هزینه‌های نسبتاً پایین، رو به رونق می‌باشد. در میان این دسته از مواد طبیعی، زئولیت کلینوپتی لولایت (Clinoptilolite) بدلیل دارا بودن خاصیت تبادل از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. (Emadi et al., ; Tchobanoglou et al., 2003).

## مواد و روش کار

در فرآیند تبادل یون زمانیکه غلظت یون  $\text{NH}_4^+$  در خروجی از ستون به نقطه شکست رسید، مرحله احیا ستون آغاز خواهد گردید. در این مرحله ستون حاوی زئولیت با آمونیوم بالا به عنوان یک راکتور با بستر شناور عمل خواهد نمود. بمنظور وا جذب  $\text{NH}_4^+$  به محلول از یک کاتیون مثل  $\text{Na}^+$  استفاده می گردد تا  $\text{NH}_4^+$  مجدداً به محلول آزاد شود.



میزان غلظت آمونیوم واجذب شده در محلول تابعی است از غلظت کل کاتیون در محلول و حجم محلولی که در سیستم چرخش می کند. بنابراین بعد از گذشت مدتی طبق واکنش شماره ۲ محلول به یک غلظت تعادلی مشخص از آمونیوم خواهد رسید. در صورت وجود pH بالا، آمونیوم تبدیل به آمونیاک می شود:



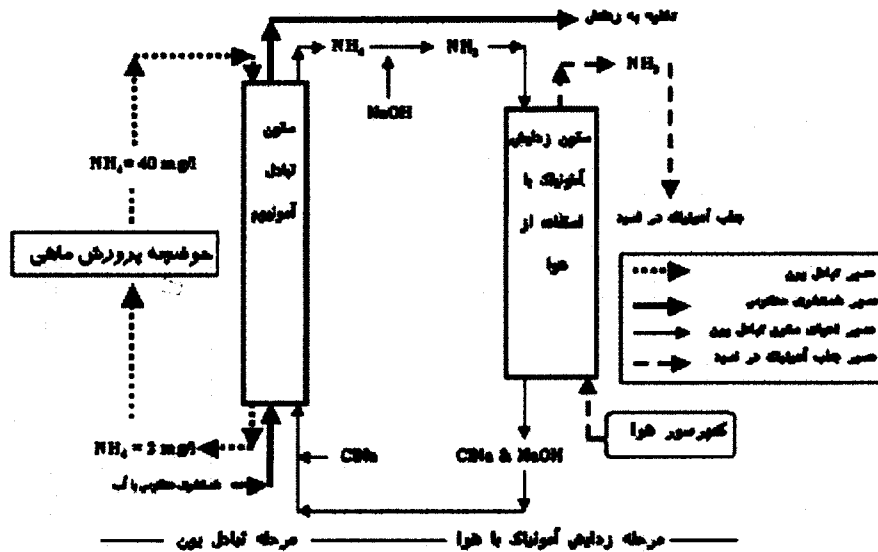
آمونیاک تولید شده همراه با پساب به راکتور ایراستریپینگ وارد شده و در نتیجه تماس هوا با پساب وارد هوا شده و سپس در اسید جذب می گردد. این واکنشها تا رسیدن به غلظت قابل قبول آمونیوم در محلول ادامه می یابد. محلول احیاء خروجی از واحد ایر استریپینگ نیز برای استفاده مجدد ذخیره می گردد.

نمونه های زئولیت کلینوپتی لولایت مورد تحقیق از معادن منطقه سمنان تهیه گردید. این نمونه ها تا مرز رسیدن به اندازه ذرات مطلوب برای ادامه کار آسیاب شده و سپس به کمک الکهای استاندارد در دو محدوده اندازه ذرات با چشمه های ۲۰ و ۳۰ دانه بندی شدند. نمونه های آماده شده در مرحله اول به مدت ۴۸ ساعت در محلول سولفات آمونیوم ۰/۲۵ مولار قرار گرفته و بعد از آبکشی با آب مقطر به مدت ۴۸ ساعت در محلول ۱ مولار نمک طعام قرار گرفتند. زئولیت سپس آبکشی شد و بعد از خشک نمودن جهت انجام آزمایشات نگهداری گردید (Rahmani & Mahvi, 2005).

سیستم مورد مطالعه از دو راکتور تبادل یون و ایراستریپینگ تشکیل شده است. بمنظور راحتی عملیات سیستم تبادل یون از دو ستون مجزا استفاده گردید. هر سیستم شامل یک ستون شیشه ای شفاف با قطر داخلی

۵۵ میلیمتر و ارتفاع ستون ۱۰۰ سانتیمتر بود. در هر ستون از ۲۵۰ گرم نمونه زئولیت با چشمه های ۲۰ و ۳۰ استفاده گردید. قبل از ریختن نمونه در داخل ستونها حجم آنها بترتیب ۲۶۶ و ۲۷۵ میلی لیتر بدست آمد. منبع آب حاوی آمونیوم با اضافه نمودن کلرور آمونیوم در آب با غلظت ۴۰ میلی گرم در لیتر تهیه گردید. دبی تزریق پساب به ستون ۱۰ تا ۱۵ حجم بستر در ساعت در نظر گرفته شد که یک دوزینگ پمپ دیافراگمی عمل تزریق را انجام می داد.

راکتور زدایش آمونیوم با هوا، از یک لوله شفاف از جنس پلاکسی گلاس با قطر داخلی ۶۳ میلیمتر و طول ۹۰ سانتیمتر ساخته شد. در ستون به منظور افزایش سطح تبادل از ۲۰۰ گلوله پلاستیکی با قطر ۱ سانتیمتر استفاده گردید. پساب حاصل از احیاء ستون اشباع شده با آمونیوم از قسمت بالایی ستون از طریق یک نازل در سطح گلوله ها اسپری گردید. همچنین هوای تحت فشار نیز از قسمت پایین ستون با دبی ۱۵۰ تا ۲۲۰ لیتر در ساعت تزریق شد. بنابراین، در این ستون جریان هوا بصورت بالا رونده و جریان مایع بصورت پایین رونده در تماس با یکدیگر قرار داده شد. هوای جمع آوری شده از بالای ستون توسط یک لوله پلاستیکی جهت جذب در اسید به داخل آن منتقل گردید. مایع در تماس با هوا قرار گرفته نیز از قسمت پایین ستون جمع آوری و به مخزن محلول احیا با حجم ۲۰ لیتر تخلیه گردید (شکل ۱).



شکل ۱: شمای راکتور طراحی شده در این تحقیق

ابتدا ستونها با ۲۵ حجم بستر (Bed Volume) از آب بدون آمونیوم مورد شستشو قرار گرفته و در ادامه محلول آب نمک با دبی ۱۰ حجم بستر در ساعت (BV/h) بصورت جریان بالا رونده به ستون تزریق گردید. غلظت آمونیوم آزاد شده به ازای حجمهای معینی در جریان خروجی به روش نسلر تا رسیدن غلظت آمونیوم به حدود صفر میلی گرم در لیتر مورد اندازه گیری قرار گرفت. با توجه به مقدار آمونیوم آزاد شده راندمان احیای ستون محاسبه گردید.

در مرحله احیاء از روش ترکیبی احیاء شیمیایی زئولیت و استفاده از فرآیند ایراستریپینگ برای حذف آمونیوم از پساب احیاء ستون مبادله‌کننده استفاده گردید. قبل از انجام آزمون احیاء، ابتدا تاثیر درجه حرارت و pH در فرآیند ایراستریپینگ روی نمونه پساب با غلظتی حدود مقدار آمونیوم آزاد شده در مرحله احیاء مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از نتایج این مرحله شرایط محلول احیاء ۳۰ درجه سانتیگراد و pH محدوده ۱۱ برای انجام مطالعات انتخاب گردید.

بعد از اشباع نمودن مجدد ستونها، ضمن ثابت نگاه داشتن شرایط احیاء با مرحله قبل، ۲۰ لیتر محلول کلرور

آزونها در دو فاز تبادل یون و احیاء انجام گردید. در فاز تبادل یون، پساب با غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر آمونیوم جهت تزریق به ستون در یک مخزن ۱۵۰ لیتری پلی اتیلن ساخته شد. پساب با استفاده از یک پمپ دیافراگمی با میزان جریان ۴۵ میلی‌لیتر در دقیقه برابر با ۱۲ حجم بستر در ساعت به صورت جریان پایین رونده به ستون تزریق گردید. در فواصل زمانی معین (یا حجم معین) میزان آمونیوم باقیمانده به روش نسلر مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. زمانیکه غلظت آمونیوم در خروجی به غلظت آمونیوم ورودی یا نقطه شکست (۲ میلی‌گرم در لیتر) رسید، جریان ورودی به ستون متوقف می‌گردد. سپس ستون به مدت ۵ دقیقه با آب بدون آمونیوم شستشوی معکوس شده به گونه‌ای که بستر حدود ۳۰ درصد انبساط پیدا نماید. با توجه به غلظت پایین آمونیوم در آب شبکه توزیع، از آب تحت فشار جهت شستشوی معکوس استفاده گردید. بعد از شستشوی معکوس کل محتوی آب داخل ستون تخلیه و مرحله احیاء آغاز گردید. بمنظور تعیین واجذب و شستشوی آمونیوم جذب شده در ستون، ستونهای اشباع شده در بخش قبل توسط محلول کلرور سدیم ۱ نرمال با pH محدوده ۷ مورد بررسی قرار گرفتند.

## نتایج

### تعیین ظرفیت زئولیت کلینویتی لولایت

نتایج حاصل از تعیین ظرفیت زئولیت مورد مطالعه، ظرفیت آن را برای دو دانه‌بندی ۲۰ و ۳۰ بطور متوسط ۹/۶۱ و ۱۰/۰۶ تا نقطه شکست و ۱۷/۳۱ تا ۱۸/۳۸ میلی‌گرم آمونیوم در گرم وزن مبادله‌کننده نشان می‌دهد (جدول ۱).

### روش ترکیبی احیاء شیمیایی زئولیت و حذف آمونیوم

#### از پساب احیاء به روش ایراستریپینگ

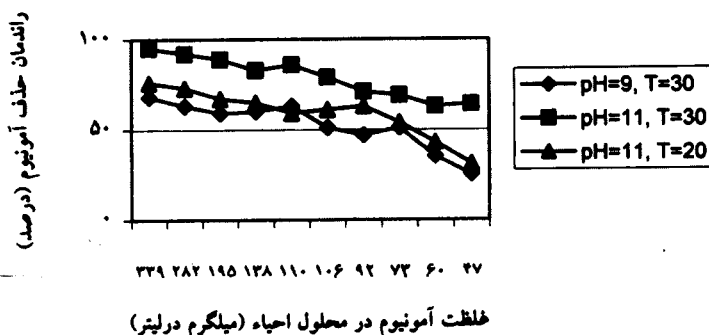
نتایج بدست آمده از آزمونهای بررسی تاثیر عوامل موثر بر ایراستریپینگ نشان داد که راندمان زدایش آمونیوم از پساب با افزایش pH، درجه حرارت و غلظت آمونیوم در محلول نسبت مستقیم دارد. بنابراین در مطالعات احیاء شرایط pH و درجه حرارت بترتیب ۱۱ و ۳۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد (نمودار ۱).

نتایج بدست آمده از آزمونهای احیاء به روش ایراستریپینگ نشان داد که با چرخش محلول آب نمک ۱ مولار و با pH برابر ۱۱ از ستون مبادله‌کننده در فاصله زمانی تا ۱۶ ساعت احیاء زئولیت امکان پذیر می‌باشد (جدول ۲).

سدیم ۱ نرمال با pH محدوده ۱۱ بصورت جریان بالا رونده به ستون تزریق گردید. pH محلول احیاکننده قبل از تزریق به ستون در محدوده ۱۱ با اضافه نمودن سود غلیظ تنظیم می‌گردید. درجه حرارت راکتور نیز در محدوده ۳۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد. محلول انتقال داده شده به ستون حاوی یون سدیم بود که در تماس با یون آمونیوم موجود در مبادله‌کننده باعث آزاد شدن یون آمونیوم می‌گردد. یون آمونیوم آزاد شده بدلیل pH بالا به آمونیاک تبدیل شده و همراه پساب به ستون ایراستریپینگ وارد و در آنجا به دلیل تزریق هوا استریپ شده و از طریق لوله بالای ستون به ظرف اسید جهت جذب انتقال داده می‌شود. از اسید کلریدریک ۱ نرمال با حجم ۱ لیتر بعنوان جاذب استفاده گردید. پساب خروجی از ستون ایراستریپینگ نیز جهت استفاده در سیکل‌های بعدی احیاء جمع‌آوری می‌گردد. انجام عمل احیاء و حذف آمونیوم با کاهش غلظت یون آمونیوم در خروجی ستون ایراستریپینگ به حد تعیین شده در یک سیستم چرخشی تمام می‌یابد. در ادامه عملیات محلول باقیمانده داخل ستون به داخل مخزن احیاء تخلیه و با آب تمیز به مدت ۴ تا ۶ دقیقه شستشوی معکوس گردید. بعد از این مرحله ستون مجدداً به مدار تبادل یون برگشت داده شد. در پایان مدت آزمایش غلظت آمونیوم در خروجی از ستون ایراستریپینگ، در محلول احیاء (۲۰ لیتر) و اسید جاذب تعیین مقدار گردید. انجام کلیه آزمونها در این تحقیق براساس روشهای استاندارد متد انجام پذیرفته است (Eaton et al., 1995).

جدول ۱: نتایج حاصله از تعیین ظرفیت تبادل زئولیت و احیاء آن توسط محلول کلرور سدیم

مش ۳۰	مش ۲۰	
۴۰	۴۰	غلظت اولیه آمونیوم (میلی‌گرم در لیتر)
۱۰/۰۶	۹/۶۱	ظرفیت تبادل تا نقطه شکست، NH <sub>4</sub> /g zeolite (میلی‌گرم)
۱۸/۳۸	۱۷/۳۱	ظرفیت کل زئولیت، NH <sub>4</sub> /g zeolite (میلی‌گرم)
۴۵۹۵	۴۳۲۷	کل آمونیوم جذب شده در مرحله تبادل یون (میلی‌گرم)
۴۴۹۱	۴۱۹۷	کل آمونیوم وا جذب شده در مرحله احیاء (میلی‌گرم)



نمودار ۱: بررسی تاثیر pH و درجه حرارت بر ایراستریپینگ

جدول ۲: نتایج حاصله از آزمونهای احیای ژئولیت کلتیوپی لولایت اشباع از آمونیوم به کمک آب نمک و

روش ایراستریپینگ

۳۰ مش		۲۰ مش		حجم دبی عبوری (لیتر)	ردیف
غلظت آمونیوم در محلول احیاء (میلی گرم در لیتر)	غلظت آمونیوم در خروجی راکتور (میلی گرم در لیتر)	غلظت آمونیوم در محلول احیاء (میلی گرم در لیتر)	غلظت آمونیوم در خروجی راکتور (میلی گرم در لیتر)		
۰/۲	۳۳۹	۰/۲	۲۸۳	۰	۱
۱۳۲	۱۹۵	۶۹	۱۵۲	۷/۲	۲
۱۱۵	۹۶	۶۸	۸۰	۱۴/۴	۳
۱۰۳	۶۳	۶۸	۶۷	۲۱/۶	۴
۸۵	۴۸	۵۷	۶۲	۲۸/۸	۵
۵۲	۱۹	۴۵	۵۲	۳۶	۶
۳۷	۱۳	۴۲	۴۱	۴۳/۲	۷
۲۱	۱۱	۳۷	۲۲	۵۰/۴	۸
۱۷	۸	۲۵	۱۶	۵۷/۶	۹
۲۴۱۲ میلی گرم در لیتر		۱۶۴۵ میلی گرم در لیتر		مقدار آمونیوم در اسید جاذب	

## بحث

آمونیم و میزان جذب کل به ازای هر گرم زئولیت ۴/۷۵ میلی گرم می باشد (تراپیان و آریان نژاد، ۱۳۷۸).  
معصوم پور نیز در مقاله تحقیقی خود با عنوان کاربردهای صنعتی زئولیت و تعیین میزان حذف آمونیم به روش تبادل یونی توسط زئولیت کلینویتی لولایت ضمن بیان مصارف کاربردی آن در صنعت، به بررسی کاربرد زئولیت در تصفیه فاضلاب شهری پرداخته است. در این مطالعات جهت افزایش کارایی احیاء بستر زئولیتی، اثر حجم و غلظت محلول احیا کننده بررسی گردیده است (معصوم پور، ۱۳۷۸).

بررسی روش ترکیبی احیای شیمیایی زئولیت اشباع و حذف آمونیم از پساب احیاء به روش ایر استریپینگ

در این مرحله از مطالعات با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمونهای تبادل یون و احیاء شیمیایی با استفاده از محلول کلرورسدیم در سیستم پیوسته و با در نظر گرفتن عوامل موثر بر استریپ نمودن آمونیاک توسط هوا اقدام به انجام آزمون گردید. نتایج بدست آمده از بررسی عوامل موثر بر ایراستریپینگ آمونیم توسط هوا که در شرایط pH بین ۹ و ۱۱ و همچنین درجه حرارت بین ۲۰ و ۳۰ انجام شد نشان داد که موثرترین pH و درجه حرارت بترتیب ۱۱ و ۳۰ درجه سانتیگراد می باشد. آزمایشات احیاء با استفاده از دو اندازه مش ۲۰ و ۳۰ زئولیت کلینویتی لولایت انجام پذیرفت. نتایج حاصله نشان داد که حدود ظرفیت کل زئولیت با مش ۲۰ و ۳۰ بترتیب ۱۶ و ۱۸ میلی گرم آمونیم در گرم وزن زئولیت می باشد. بنابراین حدود آمونیم موجود در ستون جهت تبادل با توجه به وزن ۲۵۰ گرمی زئولیت در هر یک از ستونها بترتیب حدود ۴۳۰۰ و ۴۵۰۰ میلی گرم خواهد بود. نتایج حاصل از احیاء پساب خروجی از ستون حاوی زئولیت با مش ۲۰ نشان دهنده این مطلب می باشد که در ابتدای مرحله احیاء و در فاز تبادل یون غلظت آمونیم در خروجی راکتور ۲۸۳ میلی گرم در لیتر و در انتهای این مرحله و پس از ۱۶ ساعت به ۱۶ میلی گرم در لیتر رسیده است. بنابراین می توان نتیجه گیری نمود که در این مرحله ۸۷ درصد زئولیت (معادل ۳۵۰۰ میلی گرم آمونیم) به

نتایج بدست آمده از آزمونها مشخص نمود که میزان حذف آمونیم از پساب نسبت عکس با اندازه ذرات دارد. بنابراین در استفاده از دانه های با مش بزرگتر راندمان سیستم افزایش می یابد. ظرفیت این ماده در تبادل تا نقطه شکست برای دانه بندی های با مش ۲۰ و ۳۰ بین ۹/۶۱ تا ۱۰/۰۶ و ظرفیت کل آن ۱۷/۳۱ تا ۱۸/۳۸ میلی گرم آمونیم در گرم وزن خشک ماده مبادله کننده بدست آمد.  
نتایج حاصله از احیای شیمیایی زئولیت اشباع با استفاده از کلرورسدیم ۱ نرمال نیز راندمان احیاء را بین ۹۵ تا ۹۹ درصد نشان داد. بنابراین ستون مبادله کننده در سیکل های متعددی قابل استفاده می باشد. اطلاعات بدست آمده نشان می دهد که یون آمونیم به راحتی از داخل فاز مبادله کننده خارج می شود که این موضوع برای بررسی امکان جداسازی و تخلیص این ماده به کمک زئولیتها قابل تامل می باشد. نتایج بدست آمده با نتایج حاصل از دو تحقیق دیگر مطابقت دارد (Rahmani & Mahvi, 2004) (Rahmani et al., 2004).

در سالیان اخیر نیز بر روی زئولیت کلینویتی لولایت موجود در معادن کشورمان مطالعاتی انجام شده است. کاظمیان در مطالعه خود ضمن شناسایی و مطالعه زئولیت سه منطقه سمنان، میانه و فیروزکوه، کاربرد زئولیت های طبیعی ایران را در آمایش پسمانهای رادیو اکتیو حاصل از محصولات شکافت اورانیوم پرتو دیده مورد بررسی قرار داده است. در این مطالعات ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت های منطقه سمنان، میانه و فیروزکوه در حذف آمونیم از پساب با استفاده از محلول ۱ نرمال آمونیم بترتیب ۱/۵۷، ۱/۵ و ۱/۷۶ میلی اکی والان در گرم بدست آمده است (کاظمیان، ۱۳۷۸).

در مطالعه دیگری که توسط تراپیان و آریان نژاد با عنوان حذف آمونیم از پساب مزارع پرورش ماهی قزل آلا با استفاده از زئولیت انجام شده است، زئولیت طبیعی منطقه سمنان مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعات گزارش شده است که ایزوترم جذب آمونیم توسط این زئولیت از مدل فرنلدلیخ پیروی کرده و میزان جذب آمونیم به ازای هر گرم زئولیت ۰/۹۱ میلی گرم میلی گرم می باشد (تراپیان و آریان نژاد، ۱۳۷۸).

۲۰ در ۱۶ ساعت می‌باشد. اما بدلیل اینکه محلول احیاء در مخزن جمع‌آوری می‌گردد راندمان احیاء با توجه به غلظت آمونیوم در محلول احیاء سنجش می‌گردد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در مورد ذرات با مش ۳۰ احیا ستون در مدت زمان کمتری اتفاق می‌افتد و در ادامه بایستی تنها محلول احیاء به ستون آمونیا ایراستریپینگ چرخش داده شود و ستون تبادل می‌تواند به مرحله سرویس سوئیچ گردد.

از مشکلاتی که در روش احیاء به روش ایراستریپینگ دیده می‌شود لزوم میزان جریان احیای بالا جهت انبساط بستر و کنترل pH بطور مداوم طی عملیات می‌باشد. اما مزیت عمده‌ای که در این روش دیده می‌شود حذف خروجی پساب ناشی از احیاء ستون می‌باشد.

### منابع

تراپیان، ع. و آریان نژاد غ. ، ۱۳۷۸. حذف آمونیوم از پساب مزارع پرورش ماهی قزل آلا با استفاده از زئولیت. مجله آب و فاضلاب، ۱۳۷۸، شماره ۳۲، صفحات ۴۳ تا ۵۱.

کاظمیان، ح. ، ۱۳۷۸. آمایش پسمانهای رادیو اکتیو حاصل از محصولات شکافت اورانیوم طبیعی پرتو دیده بوسیله زئولیت‌های طبیعی ایران. پایان‌نامه دکتری تخصصی شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان. ۲۸۴ صفحه.

کریمی، ع. ؛ اسدزاده منجیلی، ع. و مشائی، م. ، ۱۳۷۷. پرورش ماهیان سردآبی (عمومی). معاونت تکثیر و پرورش آبزیان، اداره کل آموزش و ترویج. ۱۲۳ صفحه.

معصوم‌پور، غ. ، ۱۳۷۸. کاربردهای صنعتی زئولیت و تعیین میزان حذف آمونیوم به روش تبادل یونی توسط زئولیت کلینوپتی لولایت. مجله آب و محیط زیست، ۱۳۷۸ ، شماره ۳۵ ، صفحه ۸ تا ۱۲.

Eaton A.D. ; Clesceri, L.S. and Greenberg, A.E. , 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA, WEF. 19<sup>th</sup> Edn., pp.4.75-4.82.

روش ایراستریپینگ احیاء گردیده است. اما اندازه‌گیری آمونیاک در اسید جاذب نشان می‌دهد که تنها ۱۶۴۵ میلی‌گرم آمونیوم در آن جذب شده است که به این ترتیب راندمان اسید جاذب نیز ۴۷ درصد بدست می‌آید. نتایج حاصل از احیاء پساب خروجی از ستون حاوی زئولیت با مش ۳۰ نشان داد که در ابتدای مرحله احیاء و در فاز تبادل یون غلظت آمونیوم در خروجی راکتور ۳۳۹ میلی‌گرم در لیتر و در انتهای این مرحله و پس از ۱۶ ساعت به ۸ میلی‌گرم در لیتر رسیده است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در این مرحله ۹۲ درصد زئولیت (معادل ۴۱۴۰ میلی‌گرم آمونیوم) به روش ایراستریپینگ احیا گردیده است. اما اندازه‌گیری آمونیاک در اسید جاذب نشان می‌دهد که ۲۴۱۲ میلی‌گرم آمونیوم در آن جذب شده است که به این ترتیب راندمان اسید جاذب نیز ۵۸ درصد بدست می‌آید.

در این آزمایشات محلول احیا بطور مستمر بین ستون تبادل یون و ستون ایراستریپینگ در مرحله احیاء در چرخش می‌باشد. مزیتی که برگشت پساب ستون ایراستریپینگ به راکتور تبادل یون دارد امکان استفاده از کاتیون سدیم موجود جهت تبادل و pH بالای محلول احیا جهت تبدیل آمونیوم به آمونیاک می‌باشد که ضمن صرفه‌جویی در مواد شیمیایی تخلیه پساب حاصل از احیاء به محیط به حداقل می‌رسد. طی مرحله احیاء همانگونه که نتایج بدست آمده از آزمایشات نشان می‌دهد راندمان جذب آمونیاک در اسید نسبتاً پایین می‌باشد که نتیجه آن تخلیه بخشی از آمونیاک به محیط و در نتیجه آلودگی هوا می‌باشد. البته امکان استفاده از فرآیندهای سوزاندن آمونیاک نیز وجود دارد که ضمن افزایش وسایل دستگاهی و بهره‌برداری، هزینه‌های فرآیند نیز افزایش می‌یابد.

در تعیین تاثیر اندازه دانه‌ها بر روی سرعت احیاء نیز نتایج نشان داد که سرعت احیاء در دانه‌های کوچکتر سریعتر می‌باشد. این می‌تواند به این دلیل باشد که با کاهش اندازه ذرات، سطح بیشتر شده و واکنش تبادل نیز سریعتر اتفاق می‌افتد. علت احیای سریعتر ذرات کوچکتر می‌تواند در آزادسازی سریعتر یونهای آمونیوم از ماده باشد. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که انجام عمل احیا در مورد ذرات با مش ۳۰ در ۱۲ ساعت مطابق با نتایج ذرات با مش



- Emadi H. ; Nezhad, J.E. and Pourbagher, H. , 2001.**  
*In vitro* comparison of zeolite (Clinoptilolite) and activated carbon as ammonia absorbents in fish culture. Naga, The ICLARM Quarterly, Vol. 24, Nos. 1&2, pp.18-20.
- Hargreaves, J.A. and Tucker, C.S. , 2004.** Managing ammonia in fish ponds, SRAC Publication No. 4603, pp. 1-4.
- Nguyen, M.L. and Tanner, C.C. , 1998.** Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites, New Zealand Journal of Agricultural Research. Vol. 41, pp.427-446
- Rahmani, A.R. ; Mahvi, A.H. and Mesdaghinia, A.R. , 2004.** Investigation of ammonium removal from polluted water by Clinoptilolite zeolite, International Journal of Environmental Sci. Tec., Vol. 1, No. 2, pp.131-141.
- Rahmani, A.R. and Mahvi, A.H. , 2005.** Use of ion exchange for removal of ammonium: A biological regeneration of zeolite. Pakistan Journal of Biological Sci., Vol. 8, No. 1, pp.30-35.
- Tchobanoglouss, G. ; Burton F.L. and Stensel, H.D. , 2003.** Wastewater Engineering, 4<sup>th</sup> Edn., McGraw Hill, New York, USA. pp.1162-1180.

# Application of ion exchange and Air Stripping Methods to remove ammonium in recirculation fish culture system effluents

**Rahmani A.R. and Ehsani H.R.**

Rah130@yahoo.com

Environmental Health Group, Faculty of Health, Medicine Science University,

P.O.Box: 65175-4171 Hamedan, Iran

Received: May 2005

Accepted: March 2006

**Keywords:** Ammonium removal, Zeolite, Air Stripping, Fish culture

## *Abstract*

Increase in water pH in recirculation fish culture systems turns ammonium into ammonia which can kill fish even in low concentrations. The purpose of this study was to apply ion exchange and air stripping methods to remove ammonium in effluents of recirculation fish culture systems. Ion exchange method was done using Graded Zeolite Clinoptilolite from Semnan Province to remove ammonium and air stripping was applied to zap ammonium from Zeolite. Regeneration tests were conducted in which known weights of ammonium saturated Clinoptilolite were contacted with 1 normal concentration of ClNa solution. Different concentrations of ammonium were selected and the effects of temperature and pH in releasing ammonia were also investigated.

Results show that the cation exchange capacities in continuous systems were 7.61 to 11.22 (in breakthrough point) and 16.31 to 19.5mg ammonium per gram of ion exchanger as total capacity. The results of regeneration experiments by NaCl (1 normal) solution proved the efficiency of chemical regeneration of zeolite column to be as high as 94.9% to 99.1%. The efficiency of regeneration by air stripping was determined to be 92% in 16 hours. The efficiency of acid absorption of released ammonia in stripping process was determined as 55% where the surplus was rejected to the atmosphere. It is concluded that the method may be regarded as a completing process for water treatment in closed fish tanks.