J TOLOO E BEHDASHT, School of Public Health, Yazd Shahid Sadoughi Univ Med Sci

ORIGINAL ARTICLE

Received:2020/09/28 *Accepted:2021/01/11*

A new Method for the Removal of Ammonium from Drinking Water Using Hybrid Method of Modified Zeolites / Catalytic Ozonation

Shaghayegh Mirzade Ahari(Ph.D.s)[1] , Amir Hossein Mahvi(Ph.D.)[2] , Reza Jalilzadeh Yangejeh(Ph.D.)[3], Yousef Dadban Shahamat(Ph.D.)[4], Afshin Takdastan(Ph.D.)[5]

1.Ph.D.s, Department of Environmental Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

2. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

3.Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran. Email: R.jalilzadeh@iauahvaz.ac.ir Tel: 09124794322

4. Associate Professor , Department of Environmental Health Engineering, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran.

5. Professor , Department of Environmental Health Engineering, Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Abstract

Introduction: Ammonia in form of ammonium ions is toxic and could decrease the dissolved oxygen in water and endanger the aquatic life. The aim of this study is the removal of ammonium using oxidation and adsorption by catalytic ozonation and clinoptilolite zeolite, respectively.

Methods: The research method is Experimental. First, optimal pH of ammonium adsorption on carbon catalyst (5 g/L), Garmsar and Firoozkooh zeolites and oxidation were determine. Then, in catalytic ozonation process, the effect of other variables on ammonium removal efficiency such as the concentration of carbonic catalyst (0.5- 50 g/L) and the reaction time were investigated. Then the effect of retention time and adsorbent concentration on adsorption of the remaining ammonium and nitrate produced by the oxidation process using zeolites and their modifications were determined.

Resuts: The results showed that optimum pH for the ammonium adsorption process by carbon catalyst, catalytic ozonation and zeolite was 8, 9 and 8, respectively. However, the optimum pH 4 was determined for nitrate removal. The highest ammonium absorption capacity was related to natural Firoozookh zeolite and 18.5 mg/g, and the effect of ligand and acid modification decreased 12 and 14% of absorbed capacity, respectively. It is also, the highest nitrate removal efficiency was related to Garmsar ligand modified zeolite (98%) and an absorption capacity of 11.2 mg/g. In the COP/absorption process the concentration of ammonium was decreased to 0.6 m /L.

Conclusion: This method effectively eliminates ammonium, and the modification of zeolite with cationic surfactant increases the efficiency of nitrate removal and the concentrates of all pollutants are brought below standards.

Keywords: Adsorption, Ammoniume, Catalytic ozonation, Nitrate, Water, Zeolite, Clinoptilolite

Conflict of interest: The authors declared that there is no Conflict interest.

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

This Paper Should be Cited as:
Author : Shaghayegh Mirzade Ahari, Amir Hossein Mahvi, Reza Jalilzadeh Yangejeh, Yousef Dadban Shahamat, Afshin Takdastan.A new Method for the Removal of Ammonium from Drinking Wate ……Tolooebehdasht Journal.2021;20(2):89-104.[Persian]

روشی جدید در حذف آمونیوم از آب آشامیدنی با استفاده از روش تلفیقی زئولیت های اصلاح‌شده به همراه ازن زنی کاتالیزوری

نویسندگان:سیده شقایق میرزاده اهری[۱]، امیر حسین محوی[۲]، رضا جلیل زاده ینگجه[۳]، یوسف دادبان شهامت[۴]، افشین تکدستان[۵]

۱. دانشجوی دکتری گروه مهندسی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

۲. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳. نویسنده مسئول: استادیار گروه مهندسی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

تلفن تماس :۰۹۱۲۴۷۹۴۳۲۲ Email: R.jalilzadeh@iauahvaz.ac.ir

۴. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گلستان، گرگان، ایران.

۵ . استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران.

طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی دانشکده بهداشت یزد

سال بیستم

شماره دوم

خرداد و تیر۱۴۰۰

شماره مسلسل: ۸۶

تاریخ وصول: ۱۳۹۹/۰۷/۰۷

تاریخ پذیرش:۱۳۹۹/۱۰/۲۲

چکیده

مقدمه: آمونیاک به شکل یون آمونیوم علاوه بر سمی بودن، قادر است اکسیژن محلول آب‌های پذیرنده را پایین آورده و حیات موجودات آبزی را به خطر بیاندازد. هدف از این تحقیق حذف آمونیوم به روش اکسیداسیون با روش ازن زنی کاتالیزوری و جذب با زئولیت کلینوپتیلولایت است.

روش بررسی: روش تحقیق به‌صورت آزمایشگاهی است. ابتدا PH بهینه جذب آمونیم بر کاتالیست کربنی (g/L ۵)، زئولیت های گرمسار و فیروزکوه و اکسیداسیون تعیین شد. سپس در فرایند ازناسیون کاتالیزوری اثر سایر متغیرهای بهره‌برداری مانند غلظت کاتالیست کربنی (۰/۵ تا ۵۰ گرم در لیتر) و زمان‌ماند بر راندمان حذف آمونیوم بررسی شد. سپس اثر پارامترهای زمان تماس، غلظت ماده جاذب بر جذب باقیمانده آمونیم و نیترات تولید شده توسط فرایند اکسیداسیون با زئولیت ها و مدیفای های آن ها بررسی شد.

یافته ها: نتایج نشان داد PH بهینه برای فرایند جذب کربنی آمونیم، ازناسیون کاتالیزوری و زئولیت به ترتیب ۸، ۹ است. این در حالی است که بیشترین راندمان حذف نیترات در PH 4 است. بیشترین ظرفیت جذب آمونیم مربوط به زئولیت طبیعی فیروز کوه و معادل mg/g ۱۸/۵ بود و اثر لیگاند و اصلاح اسیدی سبب کاهش به ترتیب ۱۲ و ۱۴ درصدی ظرفیت جذب‌شده بود. بیشترین راندمان حذف نیترات توسط زئولیت اصلاح‌شده لیگاندی گرمسار معادل ۹۸٪ و ظرفیت جذب mg/g ۱۱/۲ است. در فرایند تلفیقی COP و جذب غلظت آمونیوم mg/L ۱۰ به mg/L ۰/۶رسید.

نتیجه گیری: این روش سبب حذف مؤثر آمونیم می‌گردد و اصلاح زئولیت با سورفاکتانت کاتیونی سبب افزایش راندمان حذف نیترات می‌شود و غلظت همه آلاینده‌ها را به زیر مقادیر استاندارد می رساند.

واژه های کلیدی: آمونیوم، جذب، آب، ازناسیون کاتالیزوری، نیترات، زئولیت، کلینیپتولولایت

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

مقدمه

آلودگی آب های زیرزمینی و سطحی به آمونیوم در بسیاری از مناطق دنیا به‌صورت یک مشکل جدی مطرح است. محدودیت منابع آبی و خطر بحران آب در کشور از یک‌سو و افزایش آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی توسط یون‌های آمونیوم، نیترات و سایر آلاینده‌های حاصل از فاضلاب‌های صنعتی و شهری از سوی دیگر، یافتن راه‌حل‌های قابل‌قبول زیست‌محیطی را برای حذف این مواد از منابع آبی و نیز بازیافت آب ضروری می‌سازد(۱). آمونیاک یکی از اشکال ازت است که در آب آشامیدنی یافت می‌شود که می‌تواند به‌صورت ازت آمونیاک، آمونیاک نمک‌دار و یا آمونیاک آزاد وجود داشته باشد. این آلاینده ممکن است از نفوذ فاضلاب‌های بهداشتی به آب های زیرزمینی، تجزیه گیاهان و یا در اثر احیاء نیترات‌ها یا به‌وسیله باکتری‌ها و یا گذر آب از لایه‌های زمین به وجود آمده باشند. بر طبق استاندارد ملی ایران میزان استاندارد مقدار آمونیاک در آب ۱/۵ mg/L است (۲). مطابق رهنمودهای سازمان جهانی بهداشت (WHO) مقادیر مجاز نیترات در آب آشامیدنی ۵۰ mg/L است. دستورالعمل‌های مجمع اروپایی به‌عنوان راهنما، مقدار نیترات را معادل ۵/۶ mg/L برحسب ازت پیشنهاد می‌کند. بر این اساس EPA، حداکثر مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۱۰ mg/L نیتروژن نیترات پیشنهاد کرده است (۴-۳). روش‌های حذف ترکیبات نیتروژنه از آب مشتمل بر فرآیندهای فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی است. این روش‌ها شامل تبادل یونی، اسمز معکوس، نیتریفیکاسیون بیولوژیکی و اکسیداسیون و احیاء شیمیایی و الکتروشیمیایی می‌باشند (۶-۵). فرآیندهای اسمز معکوس و تبادل یونی به‌صورت انتخابی در حذف آمونیوم عمل نمی‌کنند و نیاز به بازیابی مداوم محیط دارند. این دو فرآیند تغییر فرم شیمیایی در نیترات ایجاد نمی‌کنند و در نهایت پساب آلوده‌ای نیز تولید می‌گردد (۷). نیتریفیکاسیون بیولوژیکی نیز بیشتر در مورد فاضلاب‌ها انجام‌گرفته و در فرآیندهای تصفیه آب به دلیل نیاز به مواد آلی و هم‌چنین نگهداری زیاد سیستم، نامطلوب است. به‌علاوه لجن بیولوژیکی حاصله، نیاز به تصفیه و دفع دارد. فرایند دنیتریفیکاسیون برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد معدنی مشکل است زیرا یک سری مواد آلی اضافی به‌عنوان گیرنده الکترون موردنیاز است(۸). فرآیند تبادل یونی می‌تواند برای حذف آنیون‌ها و کاتیون‌های نامطلوب از فاضلاب و پساب مورداستفاده قرار گیرد (۷). تحقیقات نشان داده است که ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت مناسب برای حذف آمونیوم از آب است(۹). از طرفی می‌توان برای افزایش ظرفیت جذب آلاینده‌ها، زئولیت‌ها را اصلاح نمود(۵).

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های معدنی کریستالین و هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با شبکه سه‌بعدی هستند. اسکلت باز آن‌ها شامل کانال‌ها و حفراتی از کاتیون‌ها و مولکول‌های آب است و به علت تحرک این کاتیون‌ها پدیده تبادل یونی، که یکی از ویژگی‌های زئولیت‌ها است، میسر می‌شود. از خصوصیات بارز زئولیت‌ها ، قابلیت آن‌ها در دهیدراسیون برگشت‌پذیر و نیز تبادل کاتیون‌ها بدون تغییر ساختمانی است(۱۰) و کلینوپتیلولایت از فراوان‌ترین زئولیت‌ها طبیعی ایران است که در مناطق فیروزکوه، سمنان و میانه به فراوانی یافت می‌شود (۱۱). فرایند ازن زنی کاتالیزوری هتروژنیکی در واقع یک روش جدیدی از AOP است که با افزودن کاتالیست،

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

به‌طور مؤثرتر و زمان واکنش کمتر اکسیداسیون آلاینده‌ها را انجام داد(۱۲). اگرچه فلزات واسطه و اکسیدهای فلزی، کاتالیزورهای رایج در فرایند ازن زنی می‌باشند ولی اخیراً کربن فعال نیز به‌عنوان یک جایگزین جالب و مناسب برای اکسیداسیون آلاینده‌ها موردتوجه قرارگرفته است؛ زیرا ویژگی‌های شیمیایی سطح کربن فعال و گروه‌های سطحی اکسیژن‌دار نقش مهمی در مکانیسم واکنش دارند(۱۳-۱۴). کربن فعال به تجزیه ازن کمک می‌کند و منجر به تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن‌دار که مسئول بهبود اکسیداسیون شیمیایی هستند، می‌شود. همچنین ازن می‌تواند مواد به دام افتاده در کربن فعال را پس از فرایند جذب، اکسید نماید. درنتیجه کاربرد هم‌زمان کربن فعال و ازن می‌تواند سبب افزایش راندمان حذف گردد(۱۵). در این تحقیق اکسیداسیون به روش ازن زنی کاتالیزوری با کاتالیست کربنی و جذب با زئولیت‌ها طبیعی و اصلاح‌شده کلینوپتیلولایت گرمسار و فیروزکوه باهدف حذف آمونیوم از آب در راکتورهای منقطع و پیوسته موردبررسی قرار گرفت.

روش بررسی

کلیه مواد شیمیایی مورداستفاده در این طرح از قبیل مینرال استابلایزر، پلی ونیل الکل، معرف نسلر، هیدروکسید سدیم، تیوسولفات سدیم، سولفیت سدیم، بافر دی هیدروژن سدیم فسفات، نیترات آمونیوم (CAS:101187)، اسید استیک، لیگاند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید و اسید سولفوریک دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند می‌باشند.

زئولیت کلینپتولولایت به‌عنوان جاذب آمونیوم و نیترات نیز از شرکت کیمیا گستر تهیه شد. جاذب کلینوپتیلولایت با فرمول مولکولی $Na_6\ [(AlO_2)6(SiO_2)_3O].24H_2O$ و در رده بندی ترکیبات سیلیکات بلوری شکل تقریبا" صدفی و نیمه شفاف می باشد و دارای چگالی نسبی ۳.۵ تا ۴ است.

روش تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و بر اساس متد بهینه یابی One factor at a time برای حذف آمونیوم از منابع آبی است. راندمان حذف آمونیاک توسط زئولیت‌های طبیعی کلینوپتیلولایت منطقه گرمسار و فیروزکوه موردسنجش قرار گرفت و راندمان جذب و ظرفیت جذب آن‌ها قبل و پس از اصلاح سازی توسط لیگاند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) و اسید، به روش مرسوم اشباع سازی ، تعیین شد و سپس نسبت کاربرد کربن فعال مغناطیسی به همراه ازناسیون برای حذف آمونیوم اقدام شد. همچنین برای اصلاح اسیدی سطح زئولیت‌ها ، بر اساس مطالعات انجام‌گرفته، از اسیدکلریدریک استفاده شد (۱۶، ۵). به‌طورکلی آزمایش‌ها در ۳ فاز مجزا انجام شد.

در فاز اول آزمایش جذب آمونیم با غلظت اولیه ۱۰ mg/L، بر کاتالیست (۵ g/L) برای تعیین pH، در محدوده ۴ تا ۱۰، بهینه بررسی شد. بدین‌صورت که با تحقیق بر روی فرایند ازناسیون کاتالیزوری نسبت به حذف آمونیاک از آب با مقدار دزاژ کاتالیست کربن فعال مغناطیسی ۱۰ g/L، تأثیر pH اولیه بر راندمان حذف آمونیاک در فرایند اکسیداسیون پیشرفته به دست آمد.

در فاز دوم پس از تعیین pH بهینه در فرایند ازناسیون کاتالیزوری آمونیوم ، در محدوده ۴ تا ۱۰، اثر سایر متغیرهای بهره‌برداری مانند غلظت کاتالیست کربنی (چهار سطح ۰/۵ ، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ گرم در لیتر) و زمان‌ماند (نه سطح صفر ، ۵، ۱۰،

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) بر راندمان حذف آمونیوم بررسی‌شده و روند تغییرات غلظت آمونیوم باقیمانده، pH، نیترات و نیتریت تولیدی بررسی گردید.

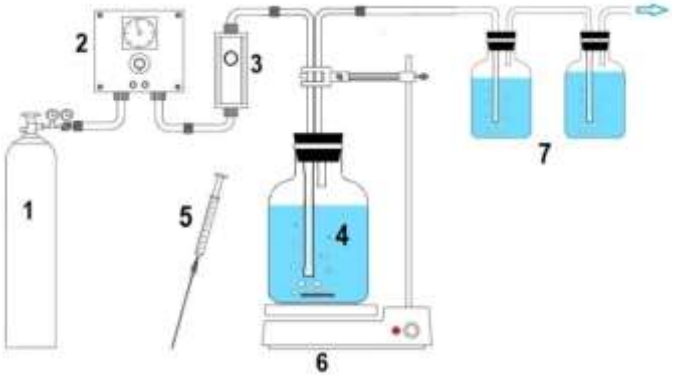
طبق واکنش تعادلی ۱ و ۲ با افزایش pH معادله به سمت مصرف پروتون و تولید آمونیاک گازی و خروج آن از سیستم آبی نیز بیشتر رفته و راندمان حذف آمونیم بیشتر می‌گردد.

در فاز سوم ابتدا اثر pH بر فرایند جذب آمونیم توسط زئولیت‌های طبیعی انجام شد، سپس جذب باقیمانده آمونیم و نیترات تولیدشده توسط فرایند اکسیداسیون با زئولیت‌های گرمسار و فیروزکوه و اصلاح‌شده‌های آن‌ها انجام گردید و اثر پارامترهای مختلف مانند زمان تماس (پنج سطح صفرتا ۲ساعت)، غلظت ماده جاذب (چهار سطح ۰/۵ ، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ گرم در لیتر) تعیین شد و نسبت به تهیه ایزو ترم‌های آن‌ها و ظرفیت جذب هرکدام اقدام گردید. سپس در راکتور جریان مداوم تغییرات سایر پارامترهای فیزیکوشیمیایی از قبیل pH، TDS، آمونیم، نیترات و نیتریت با روش‌های استاندارد اشاره‌شده در کتاب "روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب"، سنجش شد (۱۷) . شرایط آزمایشگاهی همه فازها در جدول ۱ نشان داده‌شده است.

برای تولید ازن از جریان اکسیژن خالص با فشار ۱ اتمسفر با دبی ۱ لیتر در دقیقه استفاده گردید که مقدار ازن معادل mg/min ۴۰ را تولید می‌کرد. راکتور مورداستفاده در این تحقیق از جنس ایمپینجر شیشه‌ای به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر ساخته‌شده بود. از آنجائی که سیستم راکتور به‌صورت Semi Batch طراحی‌شده است. نمای شماتیک و تصویر واقعی پایلوت و متعلقات آن در شکل ۱ نشان داده‌شده است.

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (۱)$$

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+ \quad (۲)$$



شکل۱- شماتیک راکتور ازن زنی به همراه کاتالیست زئولیت؛ ۱- کپسول اکسیژن خالص، ۲- ازن ژنراتور، ۳- روتامتر، ۴- راکتور، ۵- سرنگ نمونه‌برداری، ۶- میکسر، ۷- تخریب‌کننده گاز ازن (KI 20% v:v)

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

جدول ۱ : شرایط و مراحل انجام آزمایش‌های جذب و اکسیداسیون آمونیم

	اثر شرایط آزمایش بر راندمان حذف آمونیم	غلظت اولیه آمونیم (mg/L)	غلظت کاتالیست (g/L)	pH	زمان (دقیقه)
۱	تعیین اثر pH بر جذب آمونیم در کاتالیست	۱۰	۵	۴-۱۰	۰-۱۲۰
۲	تعیین اثر pH بر اکسیداسیون آمونیم در COP	۵۰	۱۰	۴-۱۰	۱۲۰
۳	تعیین pH بهینه در فرایند جذب آمونیم توسط زئولیت فیروزکوه و گرمسار	۱۰	[b]۵	۴-۱۰	۱۲۰
۴	اثر لیگاند و اصلاح اسیدی برجذب NH4 با زئولیت فیروزکوه و گرمسار	۱۰	[b]۵	۸	۰-۱۲۰
۵	اثر غلظت جاذب بر جذب NH4 با زئولیت G و F اصلاح‌نشده	۱۰	[b]۰/۵ - ۵۰	۸	۰-۱۲۰
۶	تعیین ظرفیت جذب NH4 با زئولیت G و F اصلاح‌شده و نشده	۵۰	[b]۰/۵ - ۵۰	۸	۱۲۰
۷	تعیین pH بهینه در فرایند جذب نیترات توسط زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده فیروزکوه و گرمسار	۱۰	[b]۵	۴-۱۰	۹۰
۸	اثر غلظت زئولیت گرمسار اصلاح‌شده لیگاندی برجذب نیترات و تعیین ظرفیت جذب	۲۵	[b]۱۰	۶	۰-۹۰
۹	حذف آمونیم، نیترات، نیتریت و TDS در فرایند تلفیقی COP و جذب زئولیت گرمسار لیگاندی	۱۰	۱۰	۸	۰-۳۹۰

[a]انجام آزمایش در شرایط بدون کاتالیست (ازن زنی تنها) [b] استفاده از زئولیت

یافته‌ها

نتایج میزان راندمان حذف آمونیوم در pH های مختلف در شکل (a) 2 نشان داده‌شده است. بیشترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۳۰ ٪ با غلظت اولیه mg/L ۱۰ و غلظت کاتالیست کربنی معادل g/L ۵ در pH معادل ۸ سنجش شد. درحالی‌که بیشترین راندمان حذف آمونیوم در فرایند COP معادل ۵۰ ٪ با غلظت اولیه mg/L ۱۰ و غلظت کاتالیست کربنی معادل g/L ۱۰ در pH معادل ۹ سنجش شد.

در تشریح مکانیسم فرایند می‌توان گفت که pHzpc یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های خصوصیات سطحی جاذب‌ها است و برای تعیین نوع بار الکتریکی سطح کاتالیست در pH های مختلف و تفسیر مکانیسم جذب بسیار مهم است. یا به عبارتی در pH بالاتر از این مقدار آمونیوم به‌صورت آنیون آمونیوم یا همان آمونیاک می‌گردد، بهترین pH برای اینکه آن جذب کاتالیست شود محدوده بین (pHzpc تا pKa) یا ۷/۷ تا ۹/۲۵ یا همان pH معادل ۸ است. به‌عبارت‌دیگر آمونیوم به‌صورت خنثی و یا دارای

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

بار مثبت بوده و سطح کاتالیست دارای بار منفی است و این دو همدیگر را بشدت جذب می‌کنند. در فرایند جذب آمونیم توسط زئولیت طبیعی فیرورکوه و گرمسار، مطابق شکل (b) 2، بیشترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۸۱ ٪ مربوطه به زئولیت فیروزکوه در pH معادل ۸ سنجش شد. با توجه به این‌که بهترین pH برای اینکه آمونیم جذب زئولیت شود محدوده بین (pHzpc تا pKa) یا ۵/۳ تا ۹/۲۵ (۱۸) یا همان pH معادل ۸ است. به‌عبارت‌دیگر آمونیوم به‌صورت خنثی و یا دارای بار مثبت بوده و سطح زئولیت دارای بار منفی است و این دو همدیگر را به شدت جذب می‌کنند.

در بررسی تأثیر pH بر جذب نیترات با زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده فیروزکوه و گرمسار بیشترین راندمان حذف نیترات معادل ۹۸ ٪ توسط زئولیت گرمسار اصلاح‌شده لیگاندی (HDTMA) در pH اسیدی معادل ۴ سنجش شد و کمترین راندمان جذب توسط زئولیت طبیعی فیروزکوه در pH 10 و معادل ۴۵٪ سنجش شد.

نتایج اثر لیگاند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) و اصلاح اسیدی زئولیت فیروزکوه و گرمسار بر جذب آمونیم با غلظت اولیه آمونیوم mg/L ۱۰، غلظت زئولیت g/L ۵، دور همزن ۲۰۰rpm، زمان ۱۲۰ دقیقه و pH 8 بعنوان pH بهینه چنین ارائه نمود که بیشترین میزان راندمان حذف آمونیوم توسط زئولیت طبیعی فیروزکوه و معادل ۸۱٪ است؛ که البته برای اصلاح لیگاندی و اسیدی آن به ترتیب ۶۶٪ و ۶۲٪ است. همچنین نتایج نشان داد که در pH 4، اصلاح لیگاندی و اسیدی زئولیت گرمسار به ترتیب سبب افزایش به ترتیب ۲۴ و ۱۶ درصدی حذف نیترات گردید. هم چنین بیشترین میزان راندمان حذف آمونیوم توسط زئولیت طبیعی گرمسار و معادل ۷۹٪ سنجش گردید؛ که برای اصلاح‌شده لیگاندی و اسیدی به ترتیب ۶۳٪ و ۶۱٪ اندازه‌گیری شد. به‌طورکلی نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف آمونیم در نوع اصلاح‌نشده هر دو زئولیت صورت گرفت؛ و در مقایسه دو جاذب، نوع زئولیت طبیعی فیروزکوه دارای راندمان بالاتری بود.

نتایج میزان راندمان حذف آمونیوم در غلظت‌های مختلف زئولیت طبیعی فیروزکوه و در pH بهینه ۸ و با غلظت اولیه آمونیوم mg/L ۱۰ و حذف نیترات در غلظت‌های مختلف زئولیت اصلاح‌شده لیگاندی گرمسار؛ غلظت اولیه نیترات mg/L ۲۵، pH=6 و دور همزن ۲۰۰rpm حاکی از آن است که بیشترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۹۰ ٪ در غلظت جاذب g/L ۵۰ و کمترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۳۹ ٪ در غلظت زئولیت g/L ۰/۵ با غلظت اولیه آمونیوم mg/L ۱۰ و در pH بهینه معادل ۸ سنجش شد. با توجه به این‌که راندمان حذف آمونیوم در غلظت زئولیت g/L ۵ تنها ۶ درصد از غلظت زئولیت g/L ۵۰ کمتر است، ولی ۴۵ درصد بیشتر از غلظت زئولیت g/L ۰/۵ است. لذا به‌عنوان غلظت بهینه جاذب انتخاب گردید.

هم چنین بیشترین راندمان حذف نیترات توسط زئولیت اصلاح‌شده لیگاندی گرمسار معادل ۹۸ ٪ در غلظت جاذب g/L ۵۰ و کمترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۲۲ ٪ در غلظت زئولیت g/L ۰/۵ با غلظت اولیه نیترات mg/L ۲۵ و در pH بهینه معادل ۶ سنجش شد.

نتایج ظرفیت جذب NH_4 با زئولیت فیروزکوه و گرمسار اصلاح شده و اصلاح‌نشده در pH بهینه ۸ در جدول ۲ آمده است. نتایج

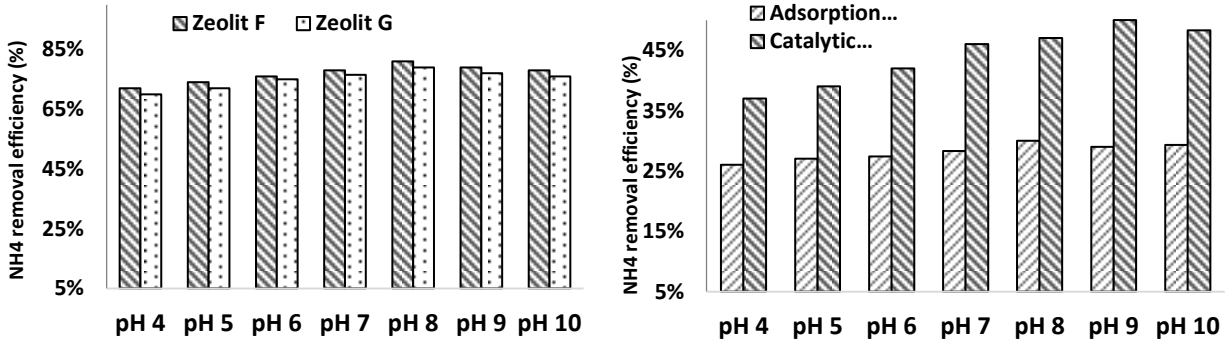
[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

نشان داد کمترین و بیشترین ظرفیت جذب به ترتیب مربوط به زئولیت اصلاح‌شده اسیدی گرمسار و زئولیت طبیعی فیروزکوه با ظرفیت جذب‌های ۱۲/۷ و ۱۸/۵ میلی‌گرم در گرم است. این نتایج در مقایسه با ظرفیت جذب سایر جاذب‌ها رتبه خوبی را دارد.

از طرفی دیگر، با توجه به این‌که بیشترین راندمان حذف نیترات مربوط به زئولیت اصلاح‌شده با لیگاند و در pH اسیدی است و همچنین اینکه pH بعد از فرایند ازناسیون آب ۶/۳ است، لذا نتایج در pH بهینه ۶ نشان داد که کمترین و بیشترین ظرفیت جذب نیترات به ترتیب مربوط به زئولیت طبیعی فیروزکوه و زئولیت اصلاح‌شده لیگاندی گرمسار با ظرفیت جذب‌های ۴/۹ و ۱۱/۲ میلی‌گرم در گرم است. نتایج نشان داد که در pH 4، اصلاح لیگاندی و اسیدی زئولیت گرمسار به ترتیب سبب افزایش به ترتیب ۲۴ و ۱۶ درصدی حذف نیترات گردید.

نتایج نشان داد (جدول ۳) که فرایند جذب آمونیم و نیترات به ترتیب توسط زئولیت طبیعی فیرورکوه و زئولیت اصلاح‌شده لیگاندی گرمسار، با توجه به مقدار بیشتر توان دوم همبستگی داده‌ها (R^2=0.99)، از ایزوترم لانگموئر تبعیت می‌کند و حداکثر ظرفیت جذب آن‌ها نیز به ترتیب mg/g ۱۸/۵ و mg/g ۱۱/۲ است.



شکل ۲: (a) مقایسه راندمان حذف آمونیوم در pH های مختلف فرایند جذب کاتالیست و COP، دور همزن ۲۰۰rpm، زمان فرایند ۱۲۰ دقیقه و جریان ازن ۴۰ mg/min. (b) مقایسه راندمان حذف آمونیوم در pH های مختلف در فرایند جذب آمونیم توسط زئولیت طبیعی فیروزکوه و گرمسار ؛ غلظت اولیه آمونیوم ۱۰ mg/L، غلظت زئولیت ۵ g/L، دور همزن ۲۰۰rpm، زمان فرایند ۱۲۰ دقیقه.

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

جدول ۲: ظرفیت جذب آمونیم و نیترات توسط زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده فیروزکوه و گرمسار

آلاینده	نوع زئولیت	pH	اصلاحات	ظرفیت جذب (mg/g)
NH_4	زئولیت فیروز کوه	۸	طبیعی	۱۸/۵
			Zeo./HDTMA	۱۶/۲۸
			Zeo./HCl	۱۵/۹۱
	زئولیت گرمسار	۸	طبیعی	۱۵/۲
			Zeo./HDTMA	۱۳/۲۲
			Zeo./HCl	۱۲/۷۷
NO_3	زئولیت فیروز کوه	۶	طبیعی	۴/۹۳
			Zeo./HDTMA	۹/۸
			Zeo./HCl	۷/۴
	زئولیت گرمسار	۶	طبیعی	۵/۵
			Zeo./HDTMA	۱۱/۲
			Zeo./HCl	۸/۳

جدول ۳: نتایج پارامترهای ایزوترم های لانگموئر و فروندلیچ برای جذب آمونیم و نیترات توسط زئولیت طبیعی فیروزکوه

آلاینده	پارامتر ایزوترم فروندلیچ				پارامتر ایزوترم لانگموئر			
	ln Kf	R2	n	Kf	1/ab	R^2	b or KL (L/mg)	q_m (mg/g)
NH4	0.33322	0.970	0.665	1.40	0.739	0.990	0.07	18.54
NO_3	0.137	0.980	1.012	1.147	0.737	0.990	0.121	11.22

با توجه تبعیت کردن مدل جذب آمونیم و نیترات از ایزوترم لانگموئر، این بدین معنی است که انرژی جذب آلاینده‌ها یکسان بوده و بستگی به مقدار ماده جذب‌شده بر روی جاذب ندارد؛ به‌عبارت‌دیگر قابلیت جذب هر جایگاه فعال یکسان و حضور ماده جذب‌شده در هر جایگاه تأثیری در دیگری ندارد. هم چنین پیوندهای جذب برگشت‌پذیر بوده و ماده جذب‌شده به‌صورت یک‌لایه به ضخامت یک مولکول است و جذب یک‌لایه‌ای است. علاوه بر دو پارامترq_{max} و b، پارامتر b تعیین‌کننده مطلوبیت ایزوترم جذب است. اگر b >۱ باشد، فرایند جذب نامطلوب، b =۱، فرایند خطی، ۱>b>۰، فرایند مطلوب و اگر b معادل صفر باشد فرایند جذب غیرقابل‌برگشت خواهد بود. با توجه به اینکه b برای جذب آمونیم و نیترات به ترتیب L/mg ۰/۰۷ و ۰/۱۲۱ است، لذا فرایند مطلوب است.

نتایج حذف آمونیم، نیترات، نیتریت، TDS و تغییرات pH در فرایند تلفیقی COP و جذب زئولیت گرمسار لیگاندی نشان داد که غلظت اولیه آمونیم پس از فرایند COP و زمان واکنش ۱۲۰

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

دقیقه و غلظت کاتالیست کربنی g/l ۱۰ با راندمان ۵۶٪ از mg/L ۱۰ به mg/L ۴/۴ رسید و سپس در انتهای فرایند جذب توسط زئولیت (5g/L) و زمان ۹۰ دقیقه به mg/L ۰/۶ رسید، به‌طوری‌که راندمان کلی حذف آمونیم ۹۴٪ بود. در همین شرایط غلظت نیترات پس از ۱۲۰ دقیقه ازن زنی کاتالیزوری از صفر به mg/L ۳/۹ رسید و در انتهای فرایند جذب به mg/L ۰/۱ کاهش یافت. غلظت نیتریت نیز به‌طور متغیر در فرایند اکسیداسیون تولید و کاهش یافت، به‌طوری‌که در فرایند جذب غلظتی سنجش نگردید. pH اولیه فرایند ۸ بود که در انتهای ازن زنی به ۶/۳ کاهش یافت و سپس در انتهای فرایند جذب به ۷/۳ افزایش یافت. همچنین مقدار TDS اولیه از mg/L ۹۸ پس از فرایند COP به mg/L ۱۵۶ رسید؛ سپس در انتهای فرایند جذب توسط زئولیت لیگاندی گرمسار به mg/L ۲۱۷ رسید. نتایج نشان دادند که حذف آمونیم توسط این فرایند تلفیقی به حدی بود که درنهایت به زیر حد استاندارد رسید و پارامتر TDS اولیه نیز با اندکی افزایش باز هم زیر حد استاندارد قرار گرفت.

بحث و نتیجه‌گیری

در حالت طبیعی بار الکتریکی سطحی غالب در سطح انواع مختلف جاذب‌ها، با توجه به گروه‌های عامل سطحی و ترکیبات تشکیل‌دهنده آن، ممکن است به‌صورت مثبت یا منفی باشد. نقطه‌ای از pH که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیست به حالت تعادل می‌رسند را pHzpc می‌نامند. pHzpc این کاتالیست کربنی مطابق نتایج محققان معادل ۷/۷ است (۱۹)، که در سایر مطالعات برای این جاذب مقادیر مشابه گزارش‌شده است. با توجه به اینکه ثابت اسید و باز (pKa) آمونیوم معادل ۹/۲۵ است (۱۸).

در اکسیداسیون آمونیم در فرایند COP، بیشترین راندمان حذف آمونیوم معادل ۵۰ ٪ در pH قلیایی معادل ۹ سنجش شد. نتایج نشان داده است که با افزایش pH میزان اکسیداسیون آمونیم افزایش‌یافته است که این می‌تواند مربوط به اثر pH بر ضریب انتقال ازن از فاز گازی به فاز مایع (۲۰)، افزایش میزان تجزیه ازن و افزایش رادیکال‌های فعال در اثر افزایش میزان آنیون‌های OH باشد(۲۱)، که دارای پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به ازن می‌باشند(۲۲). زیرا رادیکال‌های هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون بیشتری (۱/۳۴ برابر) نسبت به ازن دارند و سبب اکسیداسیون مؤثر آمونیم می‌گردند. هم چنین علت دیگر می‌تواند افزایش سرعت تجزیه ازن در آب مقطر با افزایش pH باشد، که از مهم‌ترین عوامل تجزیه خودبه‌خودی ازن در آب های خالص رادیکال هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) است که به‌عنوان آغازگر و پیش برنده واکنش تجزیه ازن مطرح است. بنابراین با افزایش pH و افزایش یون هیدروکساید، مقدار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر ازن زنی افزایش‌یافته و در نتیجه تجزیه ازن نیز افزایش خواهد یافت(۲۳). به‌طوری‌که سطح کاتالیست کربنی دارای عواملی از قبیل گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل است که نقش عمده‌ای در تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل دارند، که به دنبال آن افزایش سرعت تجزیه ازن را به دنبال خواهد داشت(۲۴).

در این زمینه، در سایر مطالعات نیز نتایج مشابه به‌دست‌آمده است. به‌طور مثال آقای Zhao و همکارانش (۲۵) دریافتند که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، در فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کریستال‌های منگنز، راندمان حذف نیترو بنزن افزایش می‌یافت. از طرفی دیگر بعضی مطالعات کاهش معدنی سازی ترکیبات

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]
[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

آلی را درCOP با کاتالیست های Mn-Ce-O با افزایش pH از ۳ به ۱۰ را گزارش نموده‌اند(۲۶). گزارش‌شده است که مناسب‌ترین pH برای رنگ‌زدایی و معدنی سازی یک رنگ آزو در COP با نانوذرات اکسید منیزیوم در شرایط قلیایی و pH بالای ۸ است(۲۷).

هرچند pH بهینه برای فرایند جذب منطبق با نتایج سایر تحقیقات است (۲۸) ولی از طرفی دیانتی و همکاران pH معادل ۷ را به‌عنوان بهینه تعیین نمودند (۲۹) و همچنین سلیمانی بیشترین راندمان جذب آمونیم را در pH 5.5 گزارش نمود (۱) و در تحقیقی دیگر pH مناسب برای جذب آمونیم توسط رزین طبیعی کلینوپتیلولایت معادل ۶ گزارش‌شده است (۲۵). در تحقیق Chabani در خصوص کارایی رزین آمبرلایت در حذف نیترات نیز حداکثر درصد حذف نیترات در pH بهینه اسیدی ۶/۸ حاصل شد (۳۰).

لیگاند و اصلاح اسیدی بر ظرفیت جذب آمونیم، بر هر دو جاذب فیروزکوه و گرمسار، اثر کاهشی داشتند. علت این پدیده را می‌توان در بار سطح جاذب اصلاح‌شده جستجو کرد. زیرا سورفاکتانت های کاتیونی مانند HDTMA معمولاً زنجیره بلند آلکیل با یک گروه کواترنری آمونیم در انتهای زنجیره خود دارند که تمایل آن‌ها را به تبادل با آنیون‌ها بیشتر می‌کند؛ که این پدیده با پوشش بارهای مثبت در سطح زئولیت در اصلاح اسیدی نیز مشاهده می‌شود. لذا تمایل برای جذب با کاتیون‌هایی نظیر آمونیم کاهش می‌یابد (۳۱-۳۲).

به‌طورکلی در فرآیندهای جذب، با افزایش غلظت جاذب راندمان فرایند جذب نیز افزایش می‌یابد که این به علت افزایش سایت‌های فعال در سطح جاذب به ازای تعداد مولکول‌های آلاینده قابل‌جذب و هم چنین جذب سریع یون‌های آمونیوم موجود در آب به سطح کاتالیست زئولیت به علت اختلاف بار الکتریکی است (۳۳)؛ که در سایر مطالعات جذب نیز مشاهده‌شده است. این در حالی است که افزایش بیش‌ازحد غلظت جاذب سبب کاهش ظرفیت جذب می‌گردد (۳۴).

دیانتی و همکاران ظرفیت جذب آمونیوم توسط زئولیت را ۶ mg/g سنجش نمودند (۳۰). Lin و همکارانش ظرفیت جذب آمونیم توسط رزین سنتتیک Dowex SAR با غلظت اولیه ۵ mg/L معادل ۳/۲ mg/g محاسبه نمودند (۳۴).

به‌طورکلی استفاده از سورفاکتانت های کاتیونی سبب افزایش شدت و ظرفیت جذب آنیون‌ها می‌شود. در تحقیقات Guan و همکارانش (۲۰۱۰) نیز زئولیت های اصلاح‌شده با سورفاکتانت آلی نوع هگزا دسیل تری متیل آمونیوم سبب افزایش جذب نیترات شده بود(۱۶)؛ همچنین در تحقیقات فقیهیان و همکاران در سال ۲۰۰۱ با مطالعه جذب یون‌های نیتریت و نیترات به‌وسیله زئولیت کرمان به این نتیجه رسیدند که استفاده از ترکیبات تترامتیل آمونیوم و تتراتیل آمونیوم باعث افزایش جذب این یون ها توسط این کانی از آب های آلوده‌شده بود (۳۵). در مطالعات سلیمانی و همکارانش (۲۰۰۸) زئولیت‌های معادن سمنان و فیروزکوه به‌منظور حذف یون‌های نیترات و آمونیم استفاده شد. به‌منظور اصلاح خصوصیات جذبی، زئولیت‌های مورداستفاده با سورفاکتانت آلی نوع هگزا دسیل تری متیل آمونیم اصلاح شدند. نتایج نشان داد که بیشترین جذب آمونیم مربوط به زئولیت طبیعی سمنان و کمترین جذب مربوط به زئولیت

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

اصلاح‌شده فیروزکوه بوده است که مطابق با نتایج این تحقیق است. همچنین استفاده از سورفاکتانت سبب افزایش تقریباً دو برابری نیترات به میزان ۹/۹۲ mg/g شد (۱).

Sudipta Chatterjee و همکارانش (۲۰۰۹) تأثیر کیتوزان اصلاح‌شده با سدیم بی سولفات را در جذب نیترات موردبررسی قراردادند. مدل جذب داده‌های آزمایش از ایزوترم لانگموئیر تبعیت کرده و ظرفیت جذب کیتوزان اصلاح‌شده از کیتوزان طبیعی بیشتر بوده است (۳۶). در مطالعه Ren و همکارانش (۲۰۱۶) نیز فرایند جذب فلزات سنگین بر زئولیت از هر دو ایزوترم فروندلیچ و لانگموئر تبعیت می‌کرد، ولی با ایزوترم فروندلیچ تطابق بیشتری داشت (۳۴)؛ این در حالی است که در مطالعه Demir و همکارانش ایزوترم لانگموئر در جذب آمونیم توسط زئولیت تطابق بیشتری داشت (۷). مطالعه علیدادی و همکارانش (۲۰۱۶) نیز فرایند جذب نیترات توسط زئولیت از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کرد و مقدار k_F و $1/n$ به ترتیب ۴/۸ و ۰/۴۳ سنجش شد که در مقایسه با جذب نیترات و آمونیم در این تحقیق، پیوند جذب آن‌ها قوی‌تر است (۳۷).

طبق نتایج مطالعات مشابه ازناسیون تنها قادر است کل نیتریت را به نیترات تبدیل کند؛ ولی توانایی آن در حذف آمونیم محدود است؛ به‌طوری‌که راندمان برای زمان تماس ۲۰ دقیقه معادل ۲۵٪ گزاش شده است، و آمونیم به محصولات واسطه مانند نیترات تبدیل می‌شود. این در حالی است که در ستون ازن زنی نیتریت در زمان‌های اولیه واکنش به نیترات تبدیل می‌گردد (۳۴).

مطابق نتایج سایر مطالعات کاهش pH ازناسیون آمونیم می‌تواند تبدیل آمونیم یا نیتریت به اسید نیتریک، که یک اسید قوی است، باشد (۳۴). البته در تحقیقات دیگر در خصوص احیاء کاتالیزوری نیترات، محصولات واسطه نیتریت، آمونیم و گاز نیتروژن به وجود آمده بود (۳۸). در تحقیقات مشابه به‌غیراز کاهش اولیه EC و TDS در شروع بهره‌برداری از ستون جذب، روند افزایشی آن‌ها در طول دوره بهره برای مشاهده‌شده است (۳۹). در مطالعه Mazeikiene و همکارانش (۲۰۰۸) نیز به ازای افزایش غلظت نیترات میزان هدایت الکتریکی آب نیز افزایش‌یافته بود و میزان EC و pH آب تصفیه‌شده توسط ستون جاذب زئولیت کلینیپتو لولایت افزایش‌یافته بود (۴۰). هم چنین میزان یون‌های کلرور و سولفات در دوره‌های بهره‌برداری بیشتر رو افزایش گذاشته بود (۴۱)، که این پدیده با یافته‌های این تحقیق همخوانی دارد. از طرفی دیگر بر اساس مطالعات تصفیه شیرابه با زئولیت، با افزایش غلظت جاذب میزان TDS کاهش یافت. به‌طوری‌که نتایج نشان می‌دهد کاربرد زئولیت در تصفیه پساب نه‌تنها باعث شوری آن نمی‌شود بلکه سبب کاهش جامدات محلول آن نیز می‌گردد و کمک به بهبود کیفیت آن می‌نماید (۴۲).

در این تحقیق اکسیداسیون به روش ازن زنی کاتالیزوری با کاتالیست کربنی و جذب با زئولیت کلینوپتیلولایت باهدف حذف آمونیوم از آب در راکتورهای منقطع و پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. فرایند اکسیداسیون سبب حذف و تبدیل آمونیم به محصولات واسطه می‌گردد و اصلاح زئولیت با سورفاکتانت کاتیونی سبب افزایش راندمان حذف نیترات می‌شود. به‌طورکلی همان‌طوری که نتایج نشان می‌دهد، این فرایند روش مؤثری برای تصفیه آب های آلوده به آمونیوم ازنظر راندمان حذف و زمان واکنش است. همچنین در این روش مشکلات سایر روش‌ها از قبیل مصرف بالای مواد، باقی ماندن

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

ترکیبات جدید در پساب تصفیه شده و پیچیدگی‌های فرایند و بهره‌برداری وجود ندارد. به‌طورکلی نتایج نشان دادند که حذف آمونیم توسط این فرایند تلفیقی به حدی بود که درنهایت به زیر حد استاندارد رسید و سه پارامتر EC ، TDS و کدورت اولیه با اندکی افزایش بازهم زیر حد استاندارد بودند.

تضاد منافع

در مقاله حاضر هیچ تضاد منافعی وجود ندارد.

تشکر و قدر دانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند که از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز جهت حمایت های معنوی تشکر و قدردانی کنند.

Reference

1-Soleimani M, Ansarie A, Haj Abassie M, Abedie J. Investigation of Nitrate and Ammonium Removal from Groundwater by Mineral Filters. Journal of Water and Wastewater(parallel title); Ab va Fazilab .2008;19(3):18-26.[Persian]

2-Tekerlekopoulou AG ,Pavlou S, Vayenas DV. Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review. J Chem Technol Biotechnol. 2013;88(5):751-73.

3- Karimi M, Entezari MH, Chamsaz M. Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. Ultrason Sonochem. 2010;17(4):711-7.

4-Hassan Izanloo, Tayebeh Rahimi, Mohammad Hassan Mahmoodian, Mohammad, Khazaei, Zeinab Yavari, et al. Nitrate Removal from Water Using Granules Ferric Hydroxide Absorbent . Journal of Health System Research (jhsr). 2010;6.

5-Arora M, Eddy NK, Mumford KA, Baba Y, Perera JM, Stevens GW. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions. Cold Regions Science and Technology. 27-92:(2)62;010.

6- Cabeza A, Urtiaga A, Rivero M-J, Ortiz I. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. J Hazard Mater. 2007;144(3):715-9.

7- Demir A, Gunay A, Debik E. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. Water SA. 2002;28(3):329-36.

8-Van Oostrom AJ, Russell JM. Denitrification in constructed wastewater wetlands receiving high concentrations of nitrate. Water Sci Technol. 1994;29(4):7-14.

9- Rahmani A, Mahvi A. Use of ion exchange for removal of ammonium: a biological regeneration of zeolite. Global NEST Journal. 2006;8(2):146-50.

10- Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Dominguez JR, Garcia J. Aerobic biological treatment of black table olive washing wastewaters: effect of an ozonation stage. Process Biochem. 2000;35(10): 1183-90.

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

11-Iran Zeolite. Iran and universe natural zeolite. Available on: http://www. Iran-zeolite.ir

12-Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. Desalination Water Treat. 2016;57(43):20447-56.

13-Valdes H, Zaror CA. Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: Influence of carbon chemical surface properties. J Hazard Mater. 2006;137(2):1042-8.

14-Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Shahryari A. Catalytic Ozonation of Phenolic Wastewater: Identification and Toxicity of Intermediates. Journal of Engineering. 2014;2014:10.

15- Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. Appl Catal B. 2010;99(1):27-42.

16-Guan H, Bestland E, Zhu C, Zhu H, Albertsdottir D, Hutson J, et al. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. J Hazard Mater. 2010;183(1):616-21.

17-Eaton AD, Franson MAH, Association AWW, Federation WE. Standard methods for the examination of water & wastewater: American Public Health Association; 2005.

18-Cha W, Meyerhoff ME. Enhancing the selectivity of amperometric nitric oxide sensor over ammonia and nitrite by modifying gas-permeable membrane with Teflon AF®. Chem Anal (Warsaw). 2006;51(6):949.

19-Dadban Shahamat Y ,Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carboneus Nanocomposite. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2016;25(133):49-138.

20-Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. Bioresour Technol. 2012;119:66-71.

21-Valdes H, Farfan VJ, Manoli JA, Zaror CA. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. Journal of Hazardous Materials.2009;165(1-3):915-22.

22- Rodrıguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Res. 2002;36:1034-42.

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

23-Guzman Perez CA. Application of heterogeneous catalysts in ozonation of model compounds in water. Saskatchewan, Canada: University of Saskatchewan Saskatoon; 2010.

24-Valdes H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. Chemosphere.2006;65(7):1131-6.

25-Zhao L, Ma J, Sun Zz, Zhai Xd. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. Appl Catal B. 2008;83(3):256-64.

26-Martins RC, Quinta-Ferreira RM. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn–Ce–O catalyst. Applied Catalysis B: Environmental. 2009;90(1):268-77.

27- Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. Chem Eng J. 2009;152(1):1-7.

28-Karadag D, Koc Y, Turan M, Ozturk M. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. J Hazard Mater. 2007;144(1):432-7.

29-Dianati Tilaki RA, Kahe D, Zazouli MA. Efficiency of Zeolite Clinoptilolite in Removal of Ammoniumion from Polluted Waters. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2013;22(97):250-6.

30- Chabani M, Amrane A, Bensmaili A. Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA 400. J Hazard Mater. 2009;165(1):27-33.

31-Mortazavi B, Rasuli L, Kazemian H. Reduction of Hexavalent Chromium fromAqueous Solution Using Modified Zeolite Cationic Surfactant. ijhe. 2010;3(1):37-46.

32-Li Z, Willms C, Roy S, Bowman RS. Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces. Environmental Geosciences. 2003;10(1):37-45.

33- Huanga H, Xiaoa X, Yana B, Yanga L. Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Using Natural Chinese (Chende)Zeolite as Adsorbent. Hazardous Materials. 2010;175:247–52.

34- Lin SH, Wu CL. Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange. Water Res. 1996;30(8):1851-7.

35- Faghihian H, Mostafavi A, Mohammadi A. Surface modification of analcime for removal of nitrite and nitrate from aqueous solutions. JOURNAL OF Sciences ISL Amic Republic of Iran . 2001;12(4):327-32.

35- Ren H, Jiang J, Wu D, Gao Z, Sun Y, Luo C. Selective adsorption of Pb (II) and Cr (VI) by surfactant-modified and unmodified natural zeolites: a comparative study on kinetics, equilibrium, and mechanism. Water, Air, Soil Pollut. 2016;227(4):101.

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]

36- Chatterjee S, Woo SH. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. J Hazard Mater. 2009;164(2):1012-8.

37- Alidadi H, Dolatabadi M, Mehrabpour M. Evaluation of Clinoptilolite Modified by Cationic Surfactant for Nitrate Removal from Aqueous Solutions. Journal of Research in Environmental Health. 2017;3(1):21-9.

38- Zhao W, Zhu X, Wang Y, Ai Z, Zhao D. Catalytic reduction of aqueous nitrates by metal supported catalysts on Al particles. Chem Eng J. 2014;254:410-7.

39-Jafarpour M, Foolad A, Mansouri M, Nikbakhsh Z, Saeedizade H. Ammonia removal from nitrogenous industrial waste water using iranan natural zeolite of clinoptilolite type. World Academy of Science, Engineering and Technology. 2010;70(2010):939-45.

40-Mazeikiene A, Valentukevičiene M, Rimeika M, Matuzevičius AB, Dauknys R. Removal of nitrates and ammonium ions from water using natural sorbent zeolite (clinoptilolite). Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. 2008;16(1):38-44.

41-Hekmatzadeh A, Karimi-Jashani A, Talebbeydokhti N, Kløve B. Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. Desalination. 2012;284:22-31.

42-VILASRAO BR. Influence Of Zeolite On Sewage Irrigated Soils In Periurban Areas Of Hyderabad, AP: Acharya N. G. Ranga Agricultural University; 2011.

[Downloaded from tbj.ssu.ac.ir on 2026-11-22]

[DOI: 10.18502/tbj.v20i2.6768]