

## بررسی مقایسه‌ای عملکرد زئولیت اصلاح شده و رزین آمبرلایت در جذب آنیون‌های نیتروژنی از سیستم مدار بسته آبی پروری

ظهیر شکوه سلجوقی<sup>\*</sup>، غلامرضا رفیعی<sup>۲</sup>، اکبر ملک‌پور<sup>۳</sup>، مجید بختیاری<sup>۱</sup> و احمد ایمانی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران

<sup>۳</sup> استادیار دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، ایران

<sup>۴</sup> دانشجوی دکتری شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران

(تاریخ دریافت: ۸۸/۲/۲۰، تاریخ تصویب: ۸۹/۱/۲۳)

### چکیده

تصفیه آب در سیستم‌های مدار بسته یکی از مهم‌ترین ابزارهای مدیریت کیفیت آب محسوب می‌شود. ابداع روش‌های متنوع تصفیه‌ای با حداکثر کارایی و حداقل هزینه اولیه یکی از بارزترین دغدغه‌های صنعت آبی پروری محسوب می‌شود، زئولیت‌ها بدلیل منفی بودن بار شبکه‌ای تنها قادر به جذب کاتیون‌ها بوده، ازاینرو با تغییر ساختار سطحی، آنها را قادر به جذب یونهای بار منفی می‌نمایند. رزین‌های آلی بازی آنیونی از جمله تعویض گره‌های یونی سنتزی می‌باشند که قابلیت جذب بالای آنیونی را دارا می‌باشند. دراین تحقیق زئولیت طبیعی ایران که با استفاده از سورفکتانت کاتیونی تغییر ساختار داده شد و در شرایط مختلفی از دما و pH، توانایی آن در جذب آنیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. این آزمایش در سه تکرار و تحت تیمارهای محیطی دما (۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتیگراد) و pH (۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵ و ۸) به بررسی نقش جذب زئولیت اصلاح شده و آمبرلایت پرداخته شد. نتایج نشان داد که فاکتورهای محیطی در میزان جذب آنیونی موثر می‌باشند. با افزایش دما میزان جذب نیترات توسط دو جاذب روند تقریباً یکسانی را نشان داد، در حالیکه میزان جذب توسط آمبرلایت بسیار معنی دار بود ( $P < 0/05$ ). در مورد نیتريت، جذب از ۱۰ به ۱۵ درجه سانتیگراد توسط آمبرلایت کاهش سپس افزایش یافت. در مورد زئولیت اصلاح شده این روند معکوس بود. روند جذب نیترات توسط دو جاذب منظم و افزایشی بود روند جذب نیتريت با تغییرات pH بسیار نامنظم بود. نتایج نشان داد که استفاده از زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت بدلیل ارزان بودن مواد اولیه آن می‌تواند به عنوان ابزار موثر دو گانه‌ای در جذب ترکیبات آنیونی و کاتیونی در سیستم مدار بسته آبی پروری آب شیرین مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** سیستم مدار بسته آبی پروری، ترکیبات نیتروژنی، آمبرلایت، زئولیت اصلاح شده، ماده جاذب سطحی، جذب آنیونی

## مقدمه

یون‌های قابل تبادل منفی در سطح خود بوده و در تصفیه صنعتی آب مورد استفاده قرار می‌گیرند و دارای قابلیت تورم پذیری در آب می‌باشند. رزین‌های آلی دارای قیمت بالای بوده و نیز در محیط تصفیه‌ای تحت تاثیر فعالیتهای باکتریای قرار می‌گیرند، لذا ضروری است از مواد ارزانتر و با مقاومت فیزیکوشیمیای بالا استفاده شود. ژئولیت‌ها ترکیبات با مقاومت بسیار بالا در مقابل تغییرات محیطی می‌باشند. استفاده از ژئولیت‌های اصلاح شده توسط ترکیبات آلی در حذف ترکیبات فنوله، برخی رنگها و ... به تازگی آغاز شده است (Bowman, 2003). استفاده از ژئولیت‌ها در آبی‌زی پروری بدلیل منفی بودن ساختار شبکه‌ای آنها تنها در حذف ترکیبات باردار مثبت مانند  $\text{NH}_4^+$  در تفریخگاه‌ها و مراکز پرورشی صورت پذیرفته است و تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از ژئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت به منظور حذف آنیون‌ها گزارش نشده است. در این تحقیق با استفاده از ترکیب آلی تترا تری متیل آمونیوم برامید ساختار سطحی ژئولیت‌ها به منظور حذف آنیون‌ها اصلاح گردید و به بررسی اثرات فاکتورهای محیطی مانند دما و pH پرداخته شد.

## مواد و روش‌ها

### تهیه ژئولیت کلینوپتیلولایت اصلاح شده (Surfactant Modified Zeolite, SMZ)

قبل از آماده‌سازی ژئولیت ابتدا دانه‌های ژئولیت را توسط الک‌های ASTM به اندازه ذرات  $1/2-0/8$  میلیمتر درآورده شد، در مرحله بعد به صورت چشمی، کلیه ناخالصی‌های موجود در ژئولیت را جداسازی نموده و ژئولیت خالص تهیه گردید، ژئولیت مورد استفاده کلینوپتیلولایت بوده که از منطقه سمنان تهیه و به آزمایشگاه انتقال داده شدند. پس از اصلاح اولیه و دانه‌بندی ذرات ژئولیت به آماده‌سازی سطحی ژئولیت پرداخته می‌شود:

- ابتدا ژئولیت به مدت ۴۸ ساعت در محلول ۱ مولار از کلرید سدیم ساخت شرکت مرک آلمان در دمای  $25^\circ\text{C}$  توسط دستگاه همزن دیجیتالی هم زده شد.  
- سپس با آب دو بار تقطیر به منظور از بین رفتن

تولید تجاری آبی‌زیان در قلمرو فن آوری زیستی قرار می‌گیرد. برای موفقیت در آن بایستی از علوم مختلفی همچون زیست شناسی، شیمی، اقتصاد، صنایع غذایی و ... بهره برد. در سیستم‌های مدار بسته آلودگی‌ها به طور عمده ناشی از آبی‌زی و همچنین غذای مصرفی می‌باشد (Lio and Mayo, 1974)، که می‌بایستی به منظور استفاده مجدد توسط سیستم‌های پالایشگر تمیز شوند، این سیستم‌ها آب را تا حد ممکن از آلاینده‌های موجود حذف می‌نمایند. این آلودگی‌ها شامل ترکیبات آلی محلول و معلق، ذرات غذایی، مدفوع ماهی، آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف می‌باشند که دارای اثرات سوئی بر آبی‌زی و محیط پرورشی آن می‌باشند (Tacon and Forster, 2003). تصفیه فاضلاب از روش‌های موثر در کاهش بار آلودگی است و از این طریق می‌توان به بهبود کیفیت آب قبل از ورود مجدد به سیستم پرورشی و محیط طبیعی پرداخت. از روش‌های تصفیه‌ای به کار گرفته شده در سیستم‌های پرورشی مدار بسته روش تصفیه‌ای تعویض یون است که از مواد تعویض گر (معدنی، آلی) که سبب کاهش میزان ترکیبات نیتروژندار و فسفردار می‌شوند، می‌توان اشاره نمود (Mumpton and Fishman, 1977). ژئولیت‌ها تنها به منظور حذف آمونیاک ( $\text{NH}_4^+$ ) در سیستم‌های پرورشی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از مواد تعویض گر یونی به صورت محدود در حذف آنیون‌های نیتروژندار و فسفات‌ها صورت گرفته است (Kiuassis et al., 2000; Koffinas and Kiuassis, 2003). ژئولیت‌ها دسته‌ای از آلومینوسیلیکات‌های بلورین ریز حفره آبدار که شامل کاتیون‌های قابل تعویض از قبیل Na, K, Ca, Sr, Mg, Br می‌باشند. جایگزینی ایزومورفی هر  $\text{Al}^{3+}$  به جای  $\text{Si}^{4+}$  در ساختار اصلی یک بار منفی شبکه‌ای را سبب می‌شود که با حضور کاتیون‌های خارج چهار چوب جبران می‌شوند (Davis, 1991). این ساختار شبکه‌ای دارای کانالها و حفراتی متصل بهم می‌باشند. سطح باردار منفی آنها را به عنوان موان مواد ارزان قیمت مناسب در حذف کاتیون‌ها و یون‌های فلزی تبدیل نموده است. رزین‌های آلی از پلیمریزاسیون ترکیبات آلی حاصل شده است که دارای

یون‌های  $Cl^-$  چندین بار شسته شدند.

بود).

- شستشوی آهسته که برای تزریق ماده شیمیایی در سرتاسر رزین و در نتیجه تماس بهتر ماده با رزین است.
- شستشوی سریع برای حذف سود باقی مانده.

- سپس در دمای  $105^{\circ}C$  به منظور خشک نمودن دانه‌های ژئولیت در آن قرار داده شد.

- در مرحله بعد و پس از آماده‌سازی سطحی ژئولیت به اصلاح سطح ژئولیت توسط سورفکتانت (Surfactant) تترادسیل‌تری‌متیل آمونیوم‌پرماید پرداخته شد. بدین منظور محلول  $0/01$  مولار از سورفکتانت تهیه شده و بعد به نسبت  $1$  به  $20$  (ژئولیت به سورفکتانت) به مدت  $6$  ساعت توسط دستگاه همزن الکتریکی هم زده شده و بعد در دمای  $25^{\circ}C$  به مدت  $12$  ساعت به منظور خشک شدن ذرات ژئولیت در آن قرار داده شد.

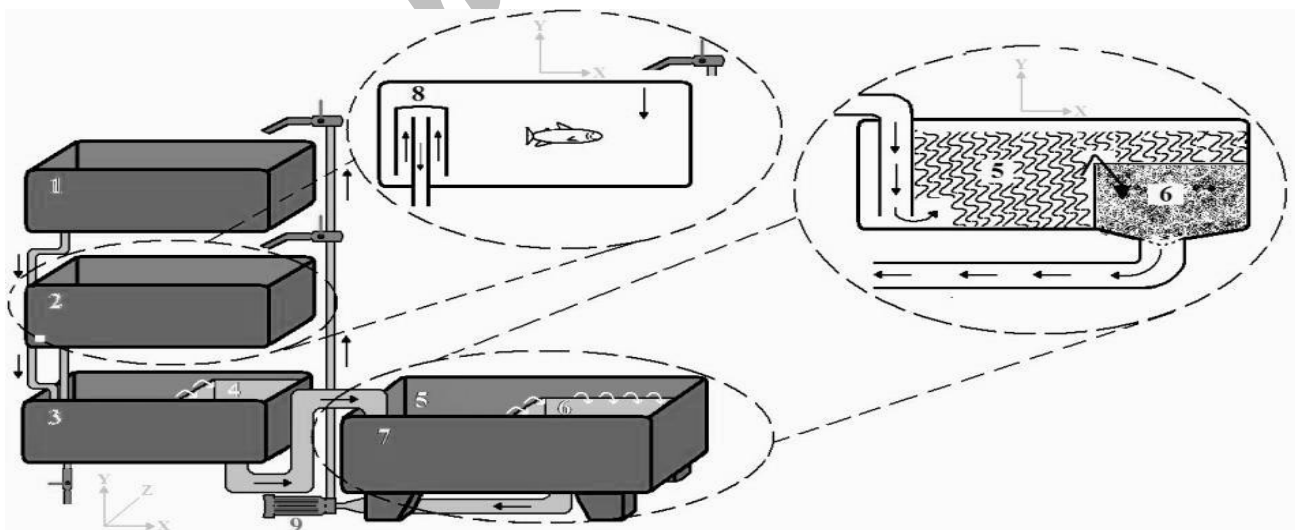
#### احیاء رزین‌های بازی آنیونی (Amberlite RIA 410)

- ابتدا رزین‌ها را از طریق شستشوی معکوس که آب از کف بستر رزین به طرف بالا جریان می‌یابد شسته که هدف از این کار معلق نمودن دانه‌های رزین و رسوب ذرات زائد است.

- تزریق ماده شیمیایی احیاء کننده (سود سوزآور  $4/$ ) که بدین منظور  $41/71$  گرم سود را در یک لیتر آب حل نموده تا سود  $1/04$  نرمال حاصل شود، سود حاصله را در دمای  $C$   $50-40$  به رزین می‌افزاییم (زمان تماس  $100-70$  دقیقه

#### ساخت سیستم مدار بسته آبی پروری:

در ابتدای آزمایش به ساخت سیستم مدار بسته آبی پروری مبادرت ورزیده شد. این سیستم همانطوریکه در شکل ۱ نیز آورده شده است دارای سه مخزن که ۲ دو مخزن حاوی  $30$  عدد ماهی  $120$  گرمی و مخزن دیگر، مخزن جمع آوری پساب بود. قسمت دیگر سیستم مخزن حاوی فیلتر شنی و بیوفیلتر بود، که به ترتیب نقش جمع آوری کننده مدفوع و سایر ذرات معلق موجود در سیستم و تصفیه زیستی را بر عهده داشتند. آب پس از تصفیه در این مرحله مجدداً توسط پمپ گردش آب به داخل هر یک از مخازن پرورشی برگشت داده می‌شد. ماهیان دو بار در طول شبانه روز با جیره تجاری تغذیه می‌شدند. تعویض آب، به مقدار  $10$  درصد آب کل سیستم صورت می‌گرفت. از مخزن جمع آوری کننده پساب به منظور انجام آزمایشات نمونه برداری شد.



شکل ۱- تصویر شماتیک از سیستم مدار بسته مورد استفاده در آزمایش (۱) ۲) تانک های حاوی ماهی، ۳) تانک جمع آوری پساب، ۴) فیلتر شنی اول، ۵) مدیای بیوفیلتر، ۶) فیلتر شنی دوم، ۷) بیوفیلتر، ۸) تنظیم کننده سطح آب، ۹) پمپ آب)

۸ درصد چربی خام و ۵ درصد فیبر خام به مدت ۵۲ روز تغذیه شدند. پساب موجود مستقیماً از مخزن جمع آوری پساب تهیه و بطور روزانه عوامل فیزیکی شیمیایی آن مورد سنجش قرار گرفت. اندازه‌گیری میزان ترکیبات با استفاده از دستگاه فوتومتر *Palintest*<sup>®</sup> 8000 صورت پذیرفت.

**اندازه‌گیری عوامل فیزیکی شیمیایی موثر در روند جذب**  
جدول ۱ نشانگر غلظت ترکیبات فیزیکی شیمیایی موجود در سیستم مدار بسته آبی پروری است. ماهیان قزل آلا توسط جیره غذایی تجاری حاوی ۳۸ درصد پروتئین خام،

جدول ۱- غلظت ترکیبات فیزیکی شیمیایی موجود در پساب سیستم مدار بسته آبی پروری (میانگین  $\pm$  SE)

۷/۹۷	pH
۳۸/۶۰ $\pm$ ۳/۰۴ (میلی گرم بر لیتر)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
۱/۷۶ $\pm$ ۰/۱۷ (میلی گرم بر لیتر)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
۹۸/۳۳ $\pm$ ۴/۰۴ (میلی گرم بر لیتر)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
۲/۷۷ $\pm$ ۰/۰۶ (میلی گرم بر لیتر)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
۱۱/۱۰ (میلی گرم بر لیتر)	اکسیژن محلول
۲۵۹/۰۲ (میلی گرم بر لیتر)	مواد جامد محلول کل
۵۰۷/۶۴	هدایت الکتریکی
۱۱۸ (میلی گرم بر لیتر کربنات کلسیم)	قلیائیت

### روش‌های آماری مورد استفاده

این مطالعه در قالب یک طرح کاملاً تصادفی با ۲ تیمار و ۳ تکرار اجرا شد. میزان جذب یون‌های نیترات و نیتريت توسط زئولیت اصلاح شده کلینوپتیلولایت و رزین آلی آمبرلایت در pH های ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸ و دماهای ۱۰، ۱۵، ۲۰ درجه سانتیگراد بصورت جداگانه و مستقل در ۳ تکرار مورد مطالعه واقع شد. از آزمون Shapiro-Wilk به منظور تعیین نرمالی داده‌ها استفاده شد. آزمون همگنی واریانس ها با استفاده از آزمون Leven صورت پذیرفت. از آزمون تجزیه واریانس یک طرفه برای مقایسه واریانس تیمارها و از آزمون دانکن برای بررسی وجود یا عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین میانگین تیمارها استفاده شد. این موارد در نرم افزار SPSS 11.5 ویندوز XP اجرا شدند. رسم نمودارها نیز در نرم افزار Excel انجام شد.

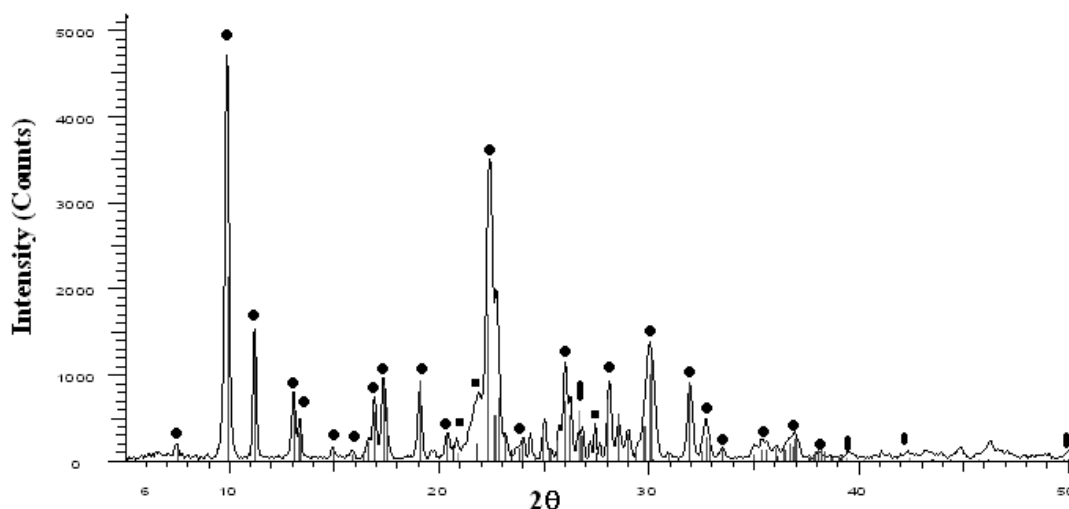
### آزمایشات جذب

به منظور تنظیم pH های مورد نظر از محلولهای از محلولهای ۱ مولار اسید کلرید ریک و سود سوز آور استفاده گردید. دمای محلولها با استفاده از انکوباتور تنظیم گردید، در حالیکه محلولها در لوله‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۲ سانتیمتر و ارتفاع ۲۵ سانتیمتر قرار داده شدند و به مدت یک ساعت با تنظیم فاکتورهای موثره مورد بررسی قرار گرفت. این آزمایش در سه سطح دمایی (۱۰، ۱۵، ۲۰) و پنج سطح pH (۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸) در سه تکرار انجام شد. نمونه‌ها پس از یکساعت توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰ فیلتر شدند و غلظت تعادلی توسط دستگاه فوتومتر *Palintest*<sup>®</sup> 8000 سنجش گردید. میزان فسفات جذب شده توسط آمبرلایت احیا شده توسط سود سوز آور و زئولیت احیا شده توسط سورفکتانت از طریق اختلاف بین غلظت اولیه و تعادلی آنیون فسفات تعیین گردید.

زئولیت کلینوپتیلولایت عمدتاً دارای کانی‌های Heulandite(73/3%), Tridymite(6/7%), Quartz(20%) می‌باشد (شکل ۲، جدول ۲).

### بررسی نتایج حاصل از XRD نمونه زئولیت

به منظور تعیین میزان عناصر موجود در نمونه واقعی از دستگاه XRD (X-R Diffractometer, D8ADVANCE, ) (Germany) استفاده شد. این بررسی نشان داد که



شکل ۲- طیف XRD نمونه زئولیت کلینوپتیلولایت

جدول ۲- نتایج آنالیز XRF نمونه طبیعی زئولیت

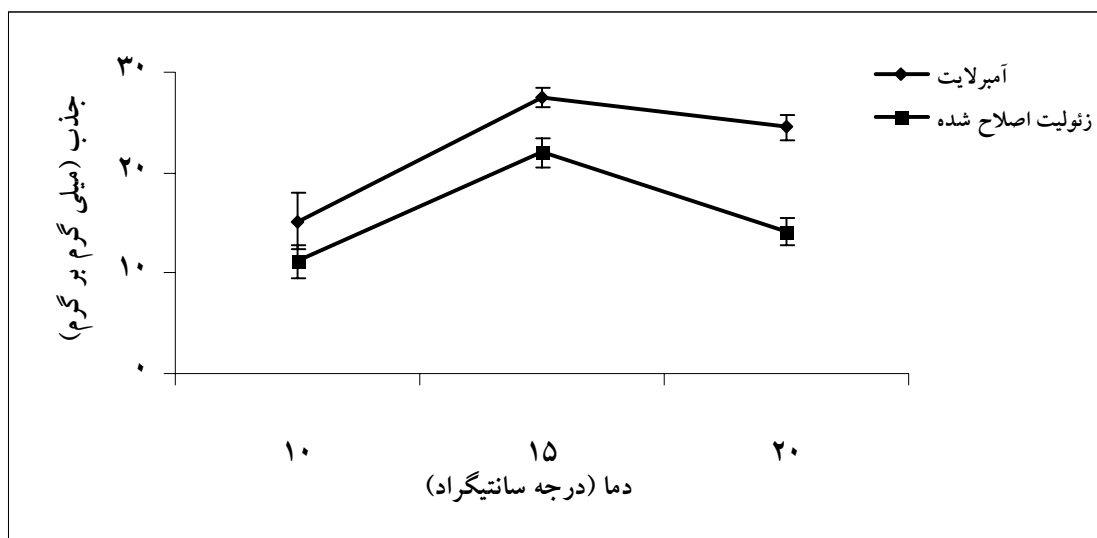
شاخص طیف	نام ترکیب	فرمول شیمیایی	غلظت (% W/W)
□	Heulandite	$Ca_{1.23}(Al_2Si_7)O_{18} \cdot 6H_2O$	73.3
□	Tridymite- ITO RG	$SiO_2$	6.7
□	Quartz, syn	$SiO_2$	20

### بررسی نتایج حاصل از جذب آنیون نیترات توسط

زئولیت اصلاح شده و آمبرلایت در دماهای مختلف نتایج حاصل از اثر بررسی دما بر میزان جذب نیترات در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس نتایج افزایش درجه حرارت از ۱۰ درجه به ۱۵ درجه در مورد آمبرلایت میزان جذب افزایش و سپس کاهش یافت. در مورد زئولیت اصلاح شده نیز روند مشابهی مشاهده شد.

### نتایج

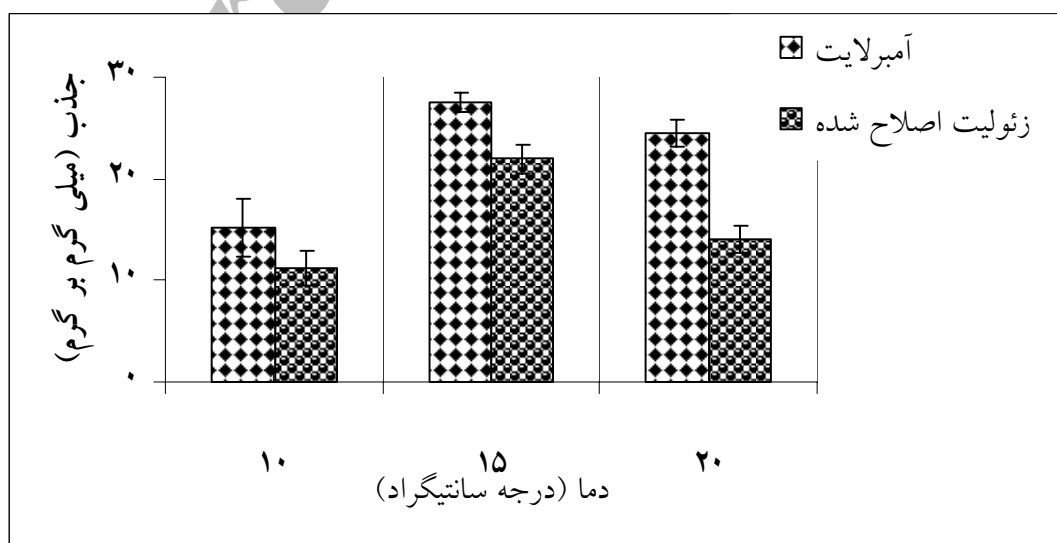
روش‌های مختلفی در سیستم‌های مدار بسته آبی پروری به منظور حذف ترکیبات مضر آنیونی برای بقا بیشتر آبزیان مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله این روش‌ها استفاده از تعویض گره‌های یونی است. در این تحقیق با تغییر ساختار این مواد ارزان قیمت به حذف آنیون‌های مضر با غلظت بالا که هر کدام دارای سمیتی برای آبی می‌باشند، پرداخته شد.



شکل ۳- بررسی اثر دما بر میزان جذب نیترات. مقادیر به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار می باشند.

مقایسه بین دو جاذب نشان داد روند جذبی توسط آمبرلایت نسبت به ژئولیت اصلاح شده بطور معنی‌داری بیشتر بود، این عامل بدلیل آنست که رزین آلی مذکور بدلیل سنتزی بودن و ساختار کوپلیمریزاسیون آن که تشکیل ذرات با حفرات زیاد را داده در حالیکه در ژئولیت اصلاح شده، سورفکتانت به عنوان یک تک لایه جاذب عمل می نماید. دما همچنین می‌تواند سبب تورم در ساختار رزین آلی، فعال نمودن بیشتر یون‌های تبادلی و موجود در محیط و نهایتاً افزایش در میزان جذب شود (شکل ۴).

مقایسه بین دو جاذب نشان داد روند جذبی توسط آمبرلایت نسبت به ژئولیت اصلاح شده بطور معنی‌داری بیشتر بود، این عامل بدلیل آنست که رزین آلی مذکور بدلیل سنتزی بودن و ساختار کوپلیمریزاسیون آن که تشکیل ذرات با حفرات زیاد را داده در حالیکه در ژئولیت اصلاح شده، سورفکتانت به عنوان یک تک لایه جاذب عمل می نماید. دما همچنین می‌تواند سبب تورم در ساختار رزین آلی، فعال نمودن بیشتر یون‌های تبادلی و موجود در محیط و نهایتاً افزایش در میزان جذب شود (شکل ۴).

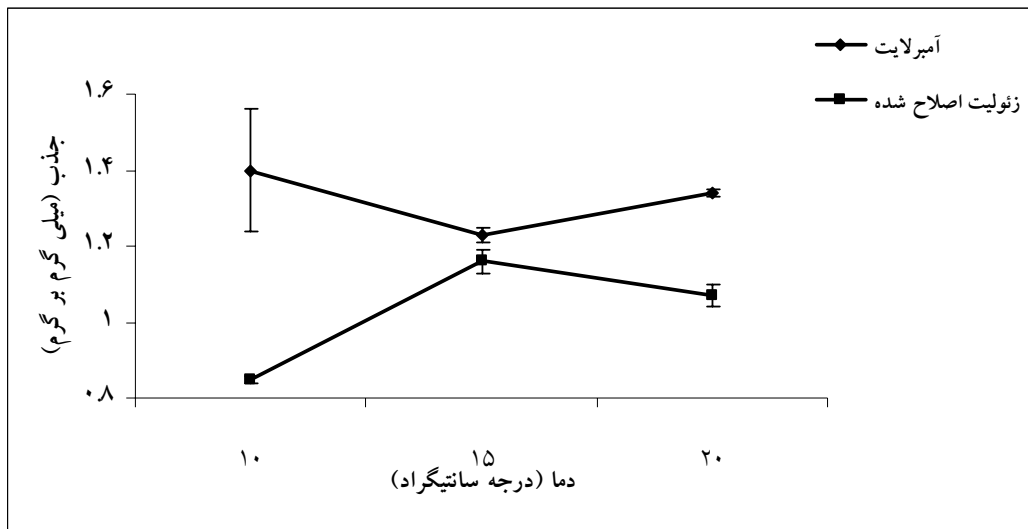


شکل ۴- بررسی مقایسه‌ای میزان جذب نیترات توسط دو جاذب در دماهای مختلف. مقادیر به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار می باشند.

نشان داد این روند تنها در تیمار دمای ۱۰ درجه اختلاف معنی‌دار از خود نشان می‌دهد ( $P < 0/05$ ) و در سایر تیمارها اختلاف معنی‌دار مشاهده نشد. این کاهش میزان جذب را می‌توان به انتخاب پذیری رزین نسبت به نیتريت، حضور یون‌های رقابتی موجود در سیستم، غلظت کم آنیون نیتريت عنوان نمود (نمودار ۶).

### بررسی نتایج حاصل از جذب آنیون نیتريت توسط زئولیت اصلاح شده و آمبرلایت در دماهای مختلف

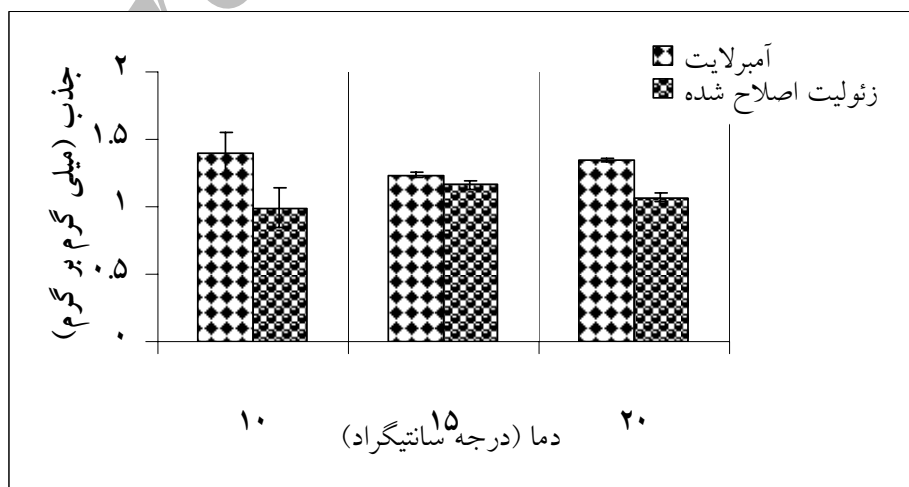
نتایج حاصل از بررسی اثر دما در جذب نیتريت توسط آمبرلایت و زئولیت اصلاح شده نشان داد که با افزایش دما در مورد زئولیت اصلاح شده روند افزایشی جذبی مشاهده شد (نمودار ۵). مقایسه جذبی بین دو ماده جاذب مختلف



شکل ۵- بررسی اثر دما بر میزان جذب نیتريت. مقادیر به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار می باشند.

دلیل آن را می‌توان در ساختمان کوپلیمریزاسیون آمبرلایت و وجود حفرات و آنیون‌های تبدالی بسیار زیاد در سطح حفرات دانست که سبب جذب بالاتر می‌شود.

بررسی مقایسه‌ای بین دو جاذب در تیمارهای دمایی نشان داد که رزین آلی آمبرلایت دارای قابلیت جذبی بالاتر نسبت به زئولیت اصلاح شده در تمامی تیمارهای دمایی می‌باشد.

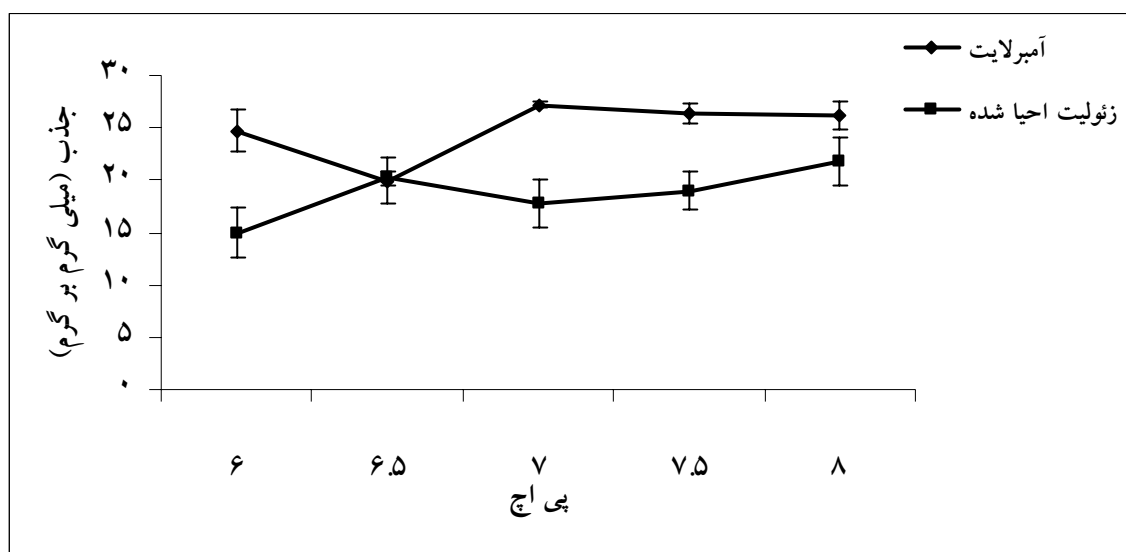


شکل ۶- بررسی مقایسه‌ای میزان جذب نیتريت توسط دو جاذب در دماهای مختلف. مقادیر به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار می باشند.

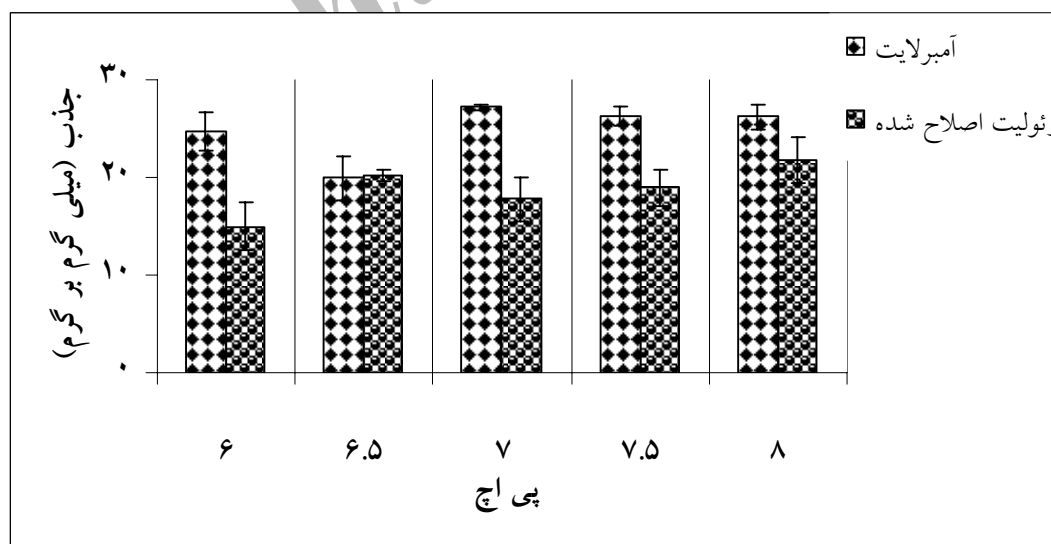
نتایج مویید این مطلب می‌باشند که رزین آلی آمبرلایت دارای خاصیت جذبی بالاتری نسبت به زئولیت اصلاح شده می‌باشند. تغییرات pH اثر معنی‌دار تر بر روند جذبی آنیون نیترات توسط آمبرلایت داشته و سبب افزایش میزان جذب آن می‌شود. در pH های بالاتر به دلیل تغییراتی که در ساختار رزین ایجاد می‌شود افزایش جذب بهتری مشاهده می‌شود (نمودار ۸).

### بررسی نتایج حاصل از جذب آنیون نیترات توسط زئولیت اصلاح شده و آمبرلایت در pH های مختلف

نتایج نشان داد که روند تغییرات جذبی نیترات توسط دو جاذب با افزایش pH از ۶ تا ۸ یک روند منظم داشت در صورتیکه بررسی مقایسه‌ای بین تیمارها در دو جاذب نشان داد که میزان جذب در pH های ۶/۵، ۷ و ۸ در آمبرلایت معنی‌دار بود ( $P < 0.05$ ) (نمودار ۷ و ۸).



شکل ۷- بررسی اثر pH بر میزان جذب نیترات. مقادیر به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار می‌باشند.

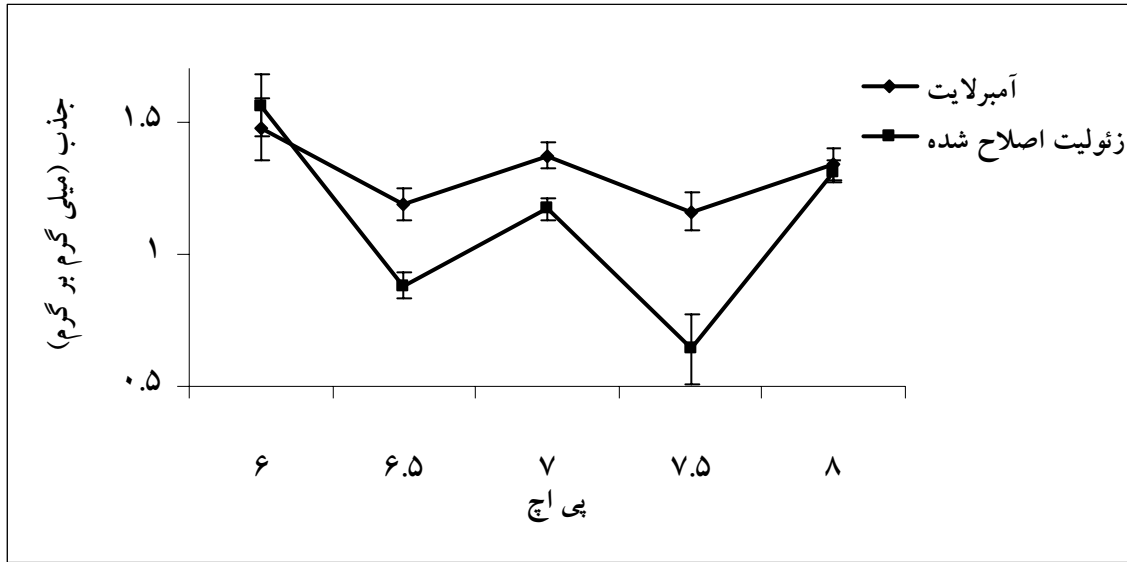


شکل ۸- بررسی مقایسه‌ای میزان جذب نیترات توسط دو جاذب در pH های مختلف. مقادیر به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار می‌باشند.

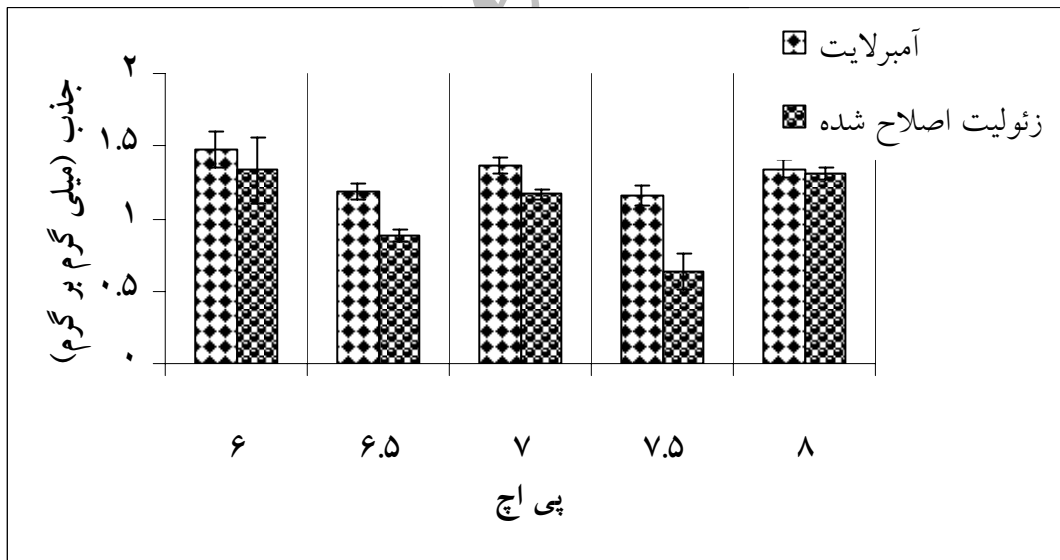


مقایسه‌ای جذبی نشان داد که در pH های بالاتر در مورد زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت در pH های بالاتر اختلاف بسیار معنی‌دار بود (نمودارهای ۹ و ۱۰).

**بررسی نتایج حاصل از جذب آنیون نیتريت توسط زئولیت اصلاح شده و آمبرلايت در دماهای مختلف**  
 روند تغییرات نیتريت در pH های مختلف توسط دو جاذب بسیار نا منظم و بصورت افزایشی و کاهشى بود. بررسی



شکل ۹- بررسی اثر pH بر میزان جذب نیتريت. مقادیر به صورت میانگین ± انحراف معیار می باشند.



شکل ۱۰- بررسی مقایسه‌ای میزان جذب نیتريت توسط دو جاذب در pH های مختلف. مقادیر به صورت میانگین ± انحراف معیار می باشند.

نیتريت، حضور سایر یون‌ها و عوامل رقابتی در محیط نسبت داد.

دلیل کاهش میزان جذب و عدم وجود روند منظم جذبی توسط دو جاذب را می‌توان به قابلیت انتخاب پذیری پایین تر سطوح فعال در دو جاذب ، غلظت کم آنیون

## بحث و نتیجه گیری

روش‌های مختلفی بمنظور حذف آلاینده‌های نیتروژنه در سیستم‌های پرورشی ابداع شده اند که هر کدام دارای نقاط قوت و ضعف مخصوص به خود می‌باشند. استفاده از مواد تصفیه‌ای با حداقل هزینه اولیه و کارایی بالا همواره از اهداف اصلی آبی پروری محسوب می‌گردد. استفاده از روش تعویض یون به عنوان روشی برای تصفیه آب در صنعت در حال گسترش ماهیان آب شیرین شناخته شده است (Kiussis *et al.*, 1999). زئولیت‌ها یک گروه از سیلیکاتهای طبیعی- معدنی با کاربردهای بسیار زیاد در کشاورزی و آبی پروری می‌باشند این مواد دارای خاصیت تعویض یونی منحصر بفرد، جذب و آگیری می‌باشند. این مواد همچنین برای حذف ترکیبات نیتروژن دار از فاضلاب به عنوان سیستم‌های شوره زدا در آبی پروری مورد استفاده قرار می‌گیرد (Kiussis *et al.*, 1999). در مطالعه‌ای نقش قدرت جذب مواد آلاینده از پساب آبی پروری توسط دو جاذب کربن فعال و زئولیت در شوریه‌های مختلف، مقدار آمونیاک کل (TAN) و زمان مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که زئولیت به مراتب کارایی بهتری نسبت به کربن فعال دارد (Emadi *et al.*, 2001). مشخص شده است که ظرفیت تعویض یونی تحت تاثیر فاکتورهای مختلفی از جمله غلظت آمونیاک، مقدار یون کلسیم موجود در محیط (Dryden and Weatherley, 1989)، حضور یون‌های رقابتی قرار می‌گیرد (Dryden and Weatherley, 1989). نتایج نشان داد زئولیت دارای قدرت انتخاب پذیری بالاتری نسبت به یون آمونیاک نسبت به سایر یون‌های رقابتی موجود در محیط دارد (McLaren and Farquhar, 1973). از سیستم‌های تصفیه‌ای تعویض یون به عنوان سیستم حمایتی تصفیه‌ای بیوفیلتر استفاده می‌شود، زیرا بیوفیلتر در دمای زیر ۱۲ درجه (Sieburth, 1967)، سطوح پایین سولفید (Hooper and Terry, 1973) و حضور آنتی بیوتیک‌ها (Johnson *et al.*, 1971) کارایی پائینی دارد. از زئولیت کلینوپتیولایت در حذف ترکیبات نیتروژن دار با بار مثبت ( $\text{NH}_4^+$ ) مزارع پرورشی تیلاپیا استفاده شده است (Batterson and Knud-Hansen, 1973).

از زئولیت (سدیم کابازیت) در مخازن حمل ماهی به عنوان عامل کنترل کننده کیفیت شیمیایی استفاده می‌شود (Zhang and Perschbacher, 2003). تاکنون هیچ گزارشی در زمینه حذف آنیون‌ها توسط زئولیت‌های اصلاح شده در سیستم‌های پرورشی صورت نگرفته است. استفاده از روش تعویض یون و مواد تعویض گر یونی بطور بسیار محدودی در صنعت آبی پروری صورت گرفته است. استفاده از هیدروژل‌های تعویض گر یونی تنها به منظور حذف فسفات (Koffinas and Kiussis, 2003) و ترکیبات نیتروژنه (Kiussis *et al.*, 2000; Koffinas and Kiussis, 2003) از پساب آبی پروری انجام شده است. عواملی از قبیل درجه حرارت آب، وزن ملکولی هیدروژل و pH در حذف مواد آنیونی موثرند (Kiussis *et al.*, 1999). نتایج نشان داد که رزین آلی آمبرلایت جذب بیشتری را از خود برای آنیون‌های نیترات و نیتريت نشان داد، دلیل آنرا می‌توان اینگونه می‌توان بیان نمود که رزین آلی مذکور از کوپلیمریزاسیون ترکیبات آلی بوجود آمده است، تشکیل ذرات با حفرات زیاد را داده، که بهینه جذب را در مورد نیترات از خود نشان می‌دهد (Samatya *et al.*, 2006). در حالیکه در زئولیت اصلاح شده، سورفکتانت به عنوان یک تک لایه جاذب عمل می‌نماید. در مورد آمبرلایت که یک رزین آنیونی بازی قوی است عمل تعویض یونی صورت می‌گیرد در حالیکه در زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت عمل جذب توسط تک لایه فعال صورت گرفته که نسبت به عمل تعویض یون کارایی کمتری را داراست. در مورد آنیون نیتريت نتایج تحقیقات نشان داد که رزین آلی آمبرلایت و نیز زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت جذب خوبی از خود نشان نمی‌دهند (Li *et al.*, 2003). عامل دیگری که بر میزان جذب نیتريت توسط دو جاذب می‌تواند موثر واقع شود غلظت سایر آنیون‌ها و عوامل رقابتی می‌باشد که بر میزان جذب موثر واقع می‌شود. غلظت بالاتر یون نیترات نسبت به نیتريت سبب اشغال شدن سریعتر مکانهای فعال تعویض یونی و جذبی توسط آمبرلایت و زئولیت اصلاح شده (به ترتیب) می‌شود. نتایج تحقیق نشان داد که اثر عامل‌های دمای و pH بر میزان

توسط سورفکتانت بنا به دلایل زیر در سیستم‌های مدار بسته می‌تواند به عنوان ابزاری جدید مورد استفاده قرار گیرد.

- ارزان بودن و فراوانی زئولیت‌ها در محیط طبیعی و سادگی دسترسی به آنها

- سادگی در روش تهیه زئولیت‌های احیا شده توسط سورفکتانت

- قابلیت جذب بالای آنیونی

- استفاده از آن به عنوان سیستم پشتیبان در سیستم‌های

مدار بسته آبی

جذب رزین آلی آمبرلایت موثر تر از زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی می‌باشد. Paul Chen et al (2002) به بررسی اثر فاکتور pH بر میزان جذب آنیونی را بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که pH بر میزان جذب آنیونی موثر می‌باشد. دما نیز بر میزان جذب آنیونی موثر است افزایش دما سبب تغییر در ساختار شبکه‌ای رزین آلی و نیز تک لایه فعال سورفکتانت می‌شود و بر میزان جذب اثر می‌گذارد. نتایج نشان داد که در مورد زئولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت اثر غلظت آنیونی بر میزان جذب موثرتر از سایر عوامل می‌باشد. به طور کلی این گونه می‌توان بیان نمود که استفاده از زئولیت احیا شده

## منابع

- Batterson, T.R., Knud-Hansen, C.F., 2002. Use of clinoptilolite zeolites for Ammonia-N transfer and retention in integrated aquaculture system and for improving pond water quality before discharge. *Appropriate Technology Research* 5, 217-226.
- Bowman, R.S., 2003. Application of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials* 61, 43-56.
- Davis, M.E., 1991. Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts. *American Chemical Society, Industrial & Engineering Chemistry Research* 30, 1675-1683.
- Dryden, H.T., Weatherley, L.R., 1989. Aquaculture Water Treatment by Ion Exchange: Continuous Ammonium Ion Removal with Clinoptilolite. *Aquaculture Engineering* 8:109-126.
- Dryden, H.T., Weatherley, L.R., 1989. Aquaculture Water Treatment by Ion-Exchange: I. Capacity of Hector Clinoptilolite at 0.01-0.05 N. *Aquaculture*, 6, 51-68.
- Emadi, H., Nezhad, J.E., Pourbagher, H., 2001. *In vitro* Comparison of Zeolite (Clinoptilolite) and Activated Carbon as Ammonia Absorbents in Fish Culture. *Naga* 24, 18-20.
- Hooper, A.B., Terry, K.R., 1973. Specific inhibitors of ammonia oxidation in *Nitrosomonas*. *Journal of Bacteriology* 115, 480-485.
- Johnson, P.W., Sieburth, J.McN., Sastry, A., Arnold, C.R., and Doty, M.S., 1971. Leucothrix mucor infestation of benthic crustacea, fish eggs, and tropical algae. *Limnology and oceanography*, 16, 962-969.
- Johnson, P.W., Sieburth, J.M., 1974. Ammonial removal by selective ion exchange, a backup system for microbiological filters in closed-system aquaculture. *Aquaculture* 4, 61-68.
- Kiussis, D.R., Wheaton, F., Koffinas, P., 2000. Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels. *Aquaculture Engineering* 23, 315-332.
- Kiussis, D. R., Wheaton, F., Koffinas, P., 1999. Phosphate binding polymeric hydrogels for aquaculture waste water remediation. *Aquaculture Engineering* 19, 163-178.
- Koffinas, P., Kiussis, D. R., 2003. Reactive Phosphorus Removal from Aquaculture and Poultry Production Systems Using Polymeric Hydrogels. *Environmental Science and Technology*, 37, 423-427.
- Li, Z., Willmas, C.A., Kniola, K., 2003. Removal of anionic contaminants using surfactant-modified Palygorskite and Sepiolite. *Clays and Clay Minerals* 51, 445-451.
- Lio, P.B., Mayo, R.B., 1974. Intensified fish culture combining water recirculation with pollution abatement. *Aquaculture*, 3, 61-65.
- McLaren, J.R., Farquhar, G.J., 1973. Factors affecting ammonia removal by clinoptilolite. *Journal of Environmental Engineering*. Div 99, 429-446.
- Mumpton, F.A., Fishman, P.H., 1977. The application of natural zeolite in animal science and aquaculture. *Journal of Animal Science* 45, 1188-1202.

- Samatya, S., Kabay, N., Yuksel, U., Arda, M., Yuksel, M., 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive & Functional Polymers*, 14, 1-9.
- Paul Chen, J., Chua, M., Zhang, B., 2002. Effects of competitive ions, humic acid, and pH on removal of ammonium and phosphorous from the synthetic industrial effluent by ion exchange resins. *Waste Management* 22, 711-719.
- Pond, W.G., Mumpton, F.A., 1984. Zeo-agriculture: use of natural zeolite in agriculture and aquaculture. *Aquaculture* 12, 302-308.
- Sieburth, J.M., 1967. Seasonal selection of estuarine bacteria by water temperature. *Journal of experimental biology and ecology* 1, 98-121.
- Tacon, A G.J., Forster, I.P., 2003. Aquafeeds and the environment: policy implications. *Aquaculture* 226, 181-189.
- Zhang, Z., Perschbacher, P., 2003. Comparison of the zeolite sodium chabazite and activated charcoal for ammonia control in sealed containers. *Asian Fisheries Science*, 16, 141-145.

Archive of SID

## A Comparative study on the capability of modified zeolite and Amberlite for removal nitrogenous anions from recirculation aquaculture system

Z. Shokouh Saljoghi<sup>1\*</sup>, Gh. Rafiee<sup>2</sup>, A. Malekpour<sup>3</sup>, M. Bakhtiary<sup>1</sup> and A. Imani<sup>4</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. Student, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I.R. Iran

<sup>2</sup> Associate Prof, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I.R. Iran

<sup>3</sup> Assistant Prof., University of Isfahan, Isfahan, I.R. Iran

<sup>4</sup> Ph.D. Student, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I.R. Iran

(Received: 10 May 2009, Accepted: 12 April 2010)

### Abstract

Water treatment in recirculation aquaculture system is one of the main methods in water quality management. Invention of various treatment methods with maximum capability and low primitive cost is significant concern for aquaculturists. The negative surface of zeolites capable them for adsorbing cations, hence by modifying zeolite's surface structure, they will be able absorb anions. Basic anion exchange resins are the main ion exchanger that have high anion adsorption capacity. At the present study natural Iranian zeolite was modified by cationic surfactant at various conditions (temperature and pH), then anionic adsorption capacity was investigated. Experiment was done at three times, under various temperature (10, 15 and 20° C) and pH (6, 6.5, 7, 7.5 and 8). Results showed that environmental conditions influenced the anionic sorption. Increase temperature resulted in similar trend in the anion adsorption by adsorbent materials, however Amberlite had a higher adsorption rate. Nitrite adsorption by amberlite initially decreased and then increased but zeolite showed an inverse of that Amberlite. Nitrate adsorption by the two adsorbents was regular and increasing. An irregular trend was observed in nitrite adsorption with change of pH. Results showed that modification of zeolite by cationic surfactant can be used as a new adsorbent in recirculation aquaculture systems because of the low cost of its primary materials.

**Keywords:** Recirculation aquaculture system, Nitrogenous compounds, Amberlite RIA 410, Modified zeolite, Surfactant, anion, absorption