تصفيه پساب سيستم مدار بسته آبزي پروري با استفاده از بنتونيت و كلينوپتيلولايت احياء شده توسط سورفكتانت كاتيوني

ظهير شكوه سلجوقي*[۱]، غلامرضا رفيعي[۲]، اكبر ملک پور[۳]، آرش جوانشير[۲] و عليرضا ميرواقفي[۲]
[۱] گروه شيلات، دانشكده علوم دريايي، دانشگاه دريانوردي و علوم دريايي چابهار، چابهار، ايران
[۲] گروه شيلات، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
[۳] گروه شيمي، دانشكده علوم، دانشگاه اصفهان، ايران
(تاريخ دريافت: ۸۹/۱۱/۱۱ ، تاريخ تصويب: ۹۰/۱۰/۲۰)

چكيده
در سيستم‌هاي مدار بسته پرورشي آبزيان تركيبات نيتروژن‌دار از مهمترين آلاينده‌هاي آنيوني محسوب مي‌شوند. تعويض گرهاي يوني معدني عمدتاً بدليل داشتن بار در ساختار شبكه اي خود در حذف كاتيونها مورد استفاده قرار مي‌گيرند و هيچ تمايلي از خود نسبت به جذب آنيونها نشان نمي‌دهند، از اين رو با تغيير ساختار سطحي آنها مي‌توان علاوه بر جذب كاتيون ها به جذب آنيون‌ها نيز مبادرت ورزيد. در اين تحقيق با استفاده از يک تركيب آلي بنام تترا دسيل تري متيل آمونيوم برماید (TDTMA) و تيمارهاي گرمايي به اصلاح ساختار سطحي و لايه اي تركيبات معدني موجود پرداخته شد تا به جذب آنيونهاي نيتروژن‌دار موجود در سيستم‌پرورشي پرداخته شود. در اين بررسي از سه سطح دمايي (۱۰، ۱۵ و ۲۰) و پنج سطح pH (۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵ و ۸) استفاده شد. نتايج نشان داد كه فاكتورهاي محيطي بر ميزان جذب آنيوني موثر مي باشند. اثر افزايش دما بر ميزان جذب آنيوني نيترات و نيتريت در نمونه پساب آبزي پروري و دما در نمونه استاندارد بر جذب نيترات داراي اثر معني داري توسط دو جاذب داشت ($p<۰/۰۵$) در حالي كه در پساب آبزي پروري،pH بر ميزان جذب آنيون نيتريت توسط دو جاذب روند منظمي را از خود نشان نداد. نتايج مشخص نمود كه فاكتورهاي محيطي از قبيل دما، pH، غلظت آنيوني، حضور ساير آنيون ها و يو نهاي مزاحمتي در ظرفيت جذب موثر مي باشند. استفاده از تعويض گرهاي يوني اصلاح شده به منظور جذب آنيون‌هاي مضر در مدار بسته مي تواند به عنوان ابزاري جديد مورد استفاده قرار گيرد.

واژه هاي كليدي: سيستم مدار بسته، تركيبات نيتروژن‌دار، تعويض گرهاي يوني، جذب آنيون

* نويسنده مسئول: تلفن: ۰۹۱۳۳۷۹۱۳۲۰ فاكس: ۰۲۶-۳۲۲۴۵۹۰۹ E-mail: zoheirsaljoghi@yahoo.com

مقدمه

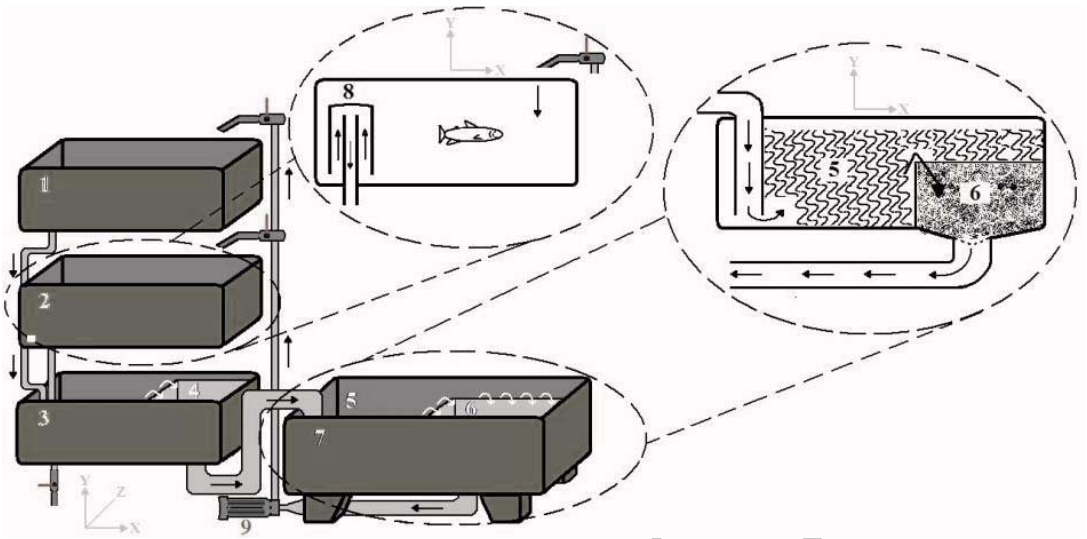
در سيستم هاي مدار بسته پرورشي آبزيان، آب به طور دائم توسط آبزي پرورشي آلوده و توسط سيستم‌هاي پالايشگر تميز مي شود. سيستم‌هاي پالايشگر آلودگي را تا حد ممكن حذف و آب را به منظور استفاده مجدد وارد سيستم مدار بسته مي‌نمايند. در سيستم‌هاي مدار بسته آلودگي ها به طورعمده ناشي از آبزي و همچنين غذايي مصرفي مي باشد (Lio and Mayo, 2001). فاضلاب آبزي پروري مستقيماً به درون آب تخليه مي‌شود. اين آلاينده ها مي‌توانند شامل تركيبات نيتروژني، فسفاتها، سولفاتها و ... باشند كه داراي اثرات بسيار سوئي مي باشند كه بايستي از اثرات نامطلوب آنها كاست؛ طبق نظر محققين توسل به يک روش معقول و موثر به منظور بهبود وضعيت آبزي‌پروري از طريق به كار گيري بهترين عمليات مديريتي (Best Management Practices)يا BMPs جهت به حداقل رساندن اثرات زيست محيطي آبزي-پروري مي‌تواند موثر باشد (Tacon *et al*., 2003). عمده آنيون هاي متشكله در سيستم‌هاي پرورشي آبزيان را تركيبات نيتروژندار به خود اختصاص مي دهند. در ماهيان آب شيرين محصول نهايي دفع، آمونياک مي باشد و نيترات محصول نهايي تجزيه باكتريايي است كه بايستي به طريقي از سيستم حذف شود زيرا تجمع آن در محيط آبي و تحت شرايط دما و ميزان اسيديته مي تواند منجر به توليد تركيباتي از قبيل نيتريت شوند كه داراي سميتي به مراتب بالاتر از نيترات مي باشند. به منظور حذف اثرات نامطلوب اين تركيبات بايستي به طريقي آنها را از سيستم پرورشي آبزيان حذف نمود. استفاده از روشهاي-تصفيه فاضلاب يكي از اين اهداف است، و با اعمال اين روشهاي تصفيه اي، مي توان به بهبود وضعيت كيفيت آب قبل از ورود به محيط طبيعي پرداخت (Macmillian *et al*., 2003). از جمله روشهاي تصفيه اي به كار گرفته شده در سيستم هاي پرورشي مدار بسته؛ به روش تصفيه اي تعويض يون مي باشد كه از رزين هاي تعويض گر(معدني، آلي) استفاده مي كنند و سبب كاهش ميزان تركيبات باردار مي شود (Mumpton and fishman, 1977). حذف آمونياک با بار مثبت مرسوم ترين مصرف مواد تعويض گر يوني در آبزي پروري است.

رس ها و زئوليت ها از جمله موادي مي باشند كه به طور بسيار محدود در سيستم‌هاي پرورشي مورد استفاده قرار گرفته اند. عمده مصرف اين مواد بدليل ساختار منفي لايه‌اي آنها در حذف تركيبات با بار مثبت، يونهاي فلزي مي باشد. به منظور جذب آنيوني‌مي توان به اصلاح ساختار اين مواد پرداخت (Bowman, 2003). در اين پژوهش به اصلاح ساختار سطحي و لايه‌اي رس بنتونيت و زئوليت با استفاده از سورفكتانت كاتيوني تترا دسيل تري متيل آمونيوم برمايد پرداخته شد تا بدين وسيله به جذب آنيوني در سيستم پرورشي‌مبادرت گردد. اين آزمايش در سه تكرار و با تاكيد اثر فاكتورهاي محيطي (دما و pH) بر ميزان جذب در دو حالت استفاده از نمونه پساب آبزي پروري و حالت استاندارد صورت پذيرفت و كارايي جذبي هر يک از اين مواد ارزيابي شد.

مواد و روش‌ها

ساخت سيستم مدار بسته آبزي‌پروري

در ابتداي آزمايش به ساخت سيستم مدار بسته آبزي پروري مبادرت ورزيده شد. اين سيستم همانطوري‌كه در شكل شماره ١ نيز آورده شده است داراي سه مخزن بوده كه ٢ دو مخزن حاوي ٣٠ عدد ماهي ١٢٠ گرمي و مخزن ديگر، مخزن جمع آوري پساب بود. قسمت ديگر سيستم مخزن حاوي فيلتر شني و بيوفيلتر بود، كه به ترتيب نقش جمع آوري‌كننده مدفوع و ساير ذرات معلق موجود در سيستم و نيز تصفيه زيستي را بر عهده داشتند. آب پس از تصفيه در اين مرحله مجدداً توسط پمپ گردش آب به داخل هر يک از مخازن پرورشي برگشت داده مي شد. ماهيان دو بار در طول شبانه روز با جيره تجاري تغذيه مي‌شدند. تعويض آب، به مقدار ١٠ درصد آب كل سيستم صورت مي گرفت. از مخزن جمع آوري كننده پساب به منظور انجام آزمايشات نمونه برداري‌شد.



شکل ۱- تصویر شماتیک از سیستم مدار بسته مورد استفاده در آزمایش

تهیه زئولیت احیا شده توسط سورفکتانت (Surfactant Modified Zeolite)

قبل از آماده‌سازي زئوليت ابتدا بايستي دانه‌هاي زئوليت را توسط الك‌هاي ASTM به اندازه ذرات ۱/۲-۰/۸ mm درآورد، در مرحله بعد كليه ناخالصي‌هاي موجود در زئوليت را جداسازي نموده و زئوليت خالص تهيه مي‌شود، زئوليت مورد استفاده كلينوپتيولايت بوده كه از منطقه سمنان تهيه و به آزمايشگاه انتقال داده شدند. پس از اصلاح اوليه و دانه‌بندي ذرات زئوليت به آماده‌سازي سطحي زئوليت پرداخته مي‌شود:

۱- ابتدا زئوليت به مدت ٤٨ ساعت در محلول ۱ مولار از كلريد سديم ساخت شركت مرك آلمان در دماي ۲۵°C توسط دستگاه همزن ديجيتالي هم زده شد.

۲- سپس با آب دو بار تقطير به منظور از بين رفتن يون‌هاي Cl^- چندين بار شسته شدند.

۳- سپس در دماي ۱۰۵°C به منظور خشك نمودن دانه‌هاي زئوليت در آون قرار داده شد.

٤- در مرحله بعد و پس از آماده‌سازي سطحي زئوليت به اصلاح سطح زئوليت توسط سورفكتانت (Surfactant) تترادسيل‌تري‌متيل آمونيوم برمايد پرداخته شد. بدين منظور محلول ۰/۰۱ مولار از سورفكتانت تهيه شده و بعد به نسبت ۱ به ۲۰ (زئوليت به سورفكتانت) به مدت ٦ ساعت توسط دستگاه همزن الكتريكي هم زده شده و بعد در دماي ۲۵°C به مدت ۱۲ ساعت به منظور خشك شدن ذرات زئوليت دراون قرار داده شد.

تهیه بنتونیت احیا شده توسط سورفکتانت (Surfactant Modified Bentonite)

رس‌هايي كه در مرحله قبل آماده‌سازي شده‌بودند با نسبت ٤ گرم رس به محلول سورفكتانت ۰/۰۱ مولار در ۳۰۰rpm در دماي ٦۰°C به مدت ۳ ساعت هم زده مي‌شود و سپس رس حاصله را صاف نموده با آب مقطر چندين بار آنرا شسته و سپس ارگانوبنتونيت حاصله را در دماي ۷۰°C خشك نموده و با الك ASTEM به اندازه ذرات۱/۲ mm - ۰/۸ دانه بندي‌گرديد.

اندازه گيري عوامل فيزيكوشيميايي موثر بر روند جذبي

جدول شماره ۱ نشانگر غلظت تركيبات فيزيكوشيميايي موجود در سيستم مدار بسته آبزي پروري است. ماهيان قزل آلا توسط جيره غذايي تجاري حاوي ۳۸ درصد پروتئين خام،۸ درصد چربي خام و ۵ درصد فيبر خام به مدت ۵۲ روز تغذيه شدند. پساب موجود مستقيماً از

مخـزن جمـع آوري پـساب تهيـه و بطـور روزانـه عوامـل فيزيكو شيميايي آن مـورد سـنجش قـرار گرفـت. انـدازه گيري ميـزان تركيبـات بـا اسـتفاده از دسـتگاه فوتـومتر *Palintest® 8000* ساخت كشور انگلستان صورت پذيرفت.

جدول ١- اندازه گيري مربوط به فاكتورهاي فيزيكوشيميايي آب محيط پرورش آزمايش (انحراف معيار ± ميانگين)

عامل	pH	اكسيژن محلولmg/L	دبي L/min	تعويض روزانه آب %	دماي آب °C	N-NH3 mg/L	N-NO3 mg/L	N-NO3 mg/L
مقدار	٧/٩٧	١١/١٠	٣ ±٠/٢٠	١٠	١٧/٤ ± ٠/١٦	٠/٠٧ ± ٠/٠٥	١/٦ ± ٠/١٧	٣٨/٠ ± ٣/٠٤

آزمايشات جذبي

تنظيم pH محلول ها با استفاده از HCl و NaOH و پي اچ متر (Corning 120, Japan) صورت پذيرفت. و دماي محلولها با استفاده از انكوباتور تنظيم‌گرديد، در حاليكه‌محلول ها درلوله هاي شيشه اي با قطر داخلي ٢ سانتيمتر و ارتفاع ٢٥ سانتيمتر قرار داده شدند و به مدت يک ساعت با تنظيم‌فاكتورهاي‌موثره ميزان جذب مورد بررسي قرارگرفت.اين‌آزمايش درسه‌سطح دمايي(١٠، ١٥ ،٢٠) و پنج سطح پي اچ (٦، ٦/٥، ٧، ٧/٥، ٨) و در سه تكرار انجام شد. نمونه ها پس از يک ساعت توسط كاغذ صافي واتمن فيلتر شدندو غلظت تعادلي توسط دستگاه فوتومتر (*Palintest® 8000*) سنجش گرديد. ميزان آنيون‌هاي‌جذب‌شده‌توسط زئوليت احيا شده توسط سورفكتانت (SMZ)وبنتونيت‌احيا شده توسط سورفكتانت (SMB) از طريق اختلاف بين غلظت اوليه و تعادلي آنيون فسفات تعيين گرديد. ظرفيت جذبي (K_d) با استفاده از معادله زير تعيين گرديد:

$$Kd = \frac{(Ci - Ce)V}{m}$$

كه در اينجا C_i و C_e به ترتيب غلظت اوليه و نهايي آنيون فسفات بر حسب (mg/l) بود و V بر حسب ليتر حجم محلول و m ميزان جاذب مورد استفاده بر حسب‌گرم بود.

روش‌هاي آماري مورد استفاده

در مطالعه بخش دمايي سه سطح (سه تيمار: ١٠، ١٥ و ٢٠ درجه سانتيگراد) براي هريک از جاذب ها به طور جداگانه و در بحث pH (پنج سطح (پنج تيمار: ٦، ٦/٥، ٧، ٧/٥ و ٨) براي هر يک از دو جاذب و در سه تكرار انجام گرديد. از آزمونهاي Shpiro-Wilk به منظور تعين نرمالي داده ها استفاده شد. آزمون همگني واريانس ها با استفاده از آزمون Levene صورت پذيرفت. از آزمون‌تجزيه واريانس يک طرفه براي مقايسه واريانس تيمارها و از آزمون دانكن براي بررسي وجود يا عدم وجود اختلاف معني دار بين ميانگين تيمارها استفاده شد.اين موارد در نرم افزار SPSS 11.5 ويندوزXP اجرا شدند. رسم نمودارها نيز در نرم افزار Excel انجام شد.

نتايج

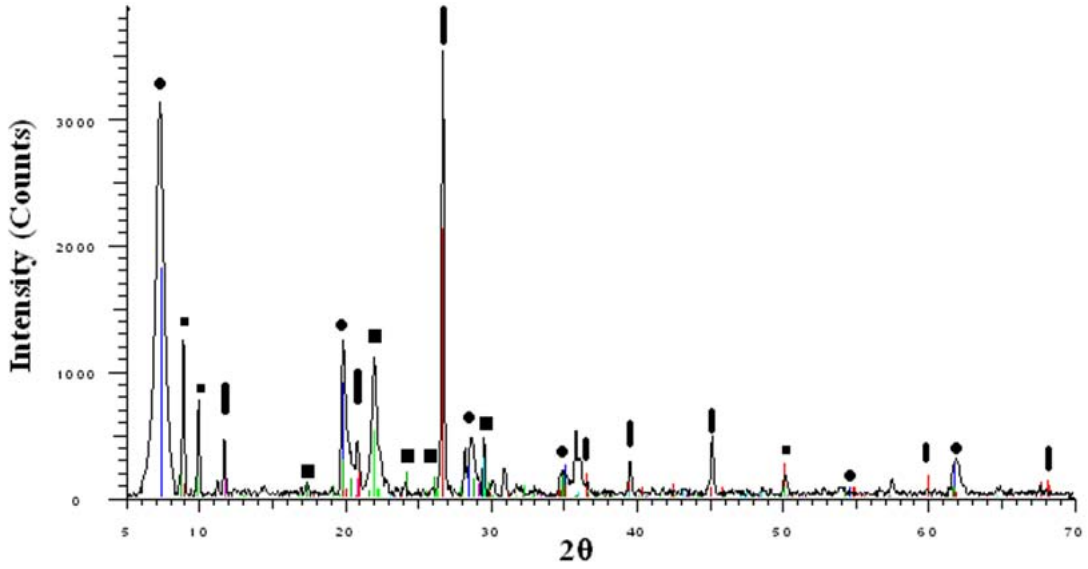
بررسي نتايج حاصل از XRD نمونه بنتونيت منطقه بنتونيت منطقه ديهوک طبس

منحني‌حاصل از پراش پرتو ايكس موجود در شكل شماره ٢ آورده شده است. نتايج نشان داد كه نمونه رس موجود داراي كانيهاي‌كوارتز(٤١ درصد)،سيليكاتهاي آبدار سديم، كلسيم، منزيوم و آلومنيوم(٣٥/٥ درصد)، سديم استرليت(١٠/٣ درصد)،ايليت (٥/٩ درصد)، مسكوويت (٢/٢ درصد) و گچ (١/٦درصد) يافت شد (جدول شماره ٢).

بررسي نتايج حاصل از XRD نمونه بنتونيت اصلاح شده توسط سورفكتانت

منحني حاصل از پراش پرتو ايكس موجود در شكل ٣ موید آنست كه با روش اصلاحي موجود و با استفاده از سورفكتانت تترا دسيل تري متيل آمونيوم برماید و ساير

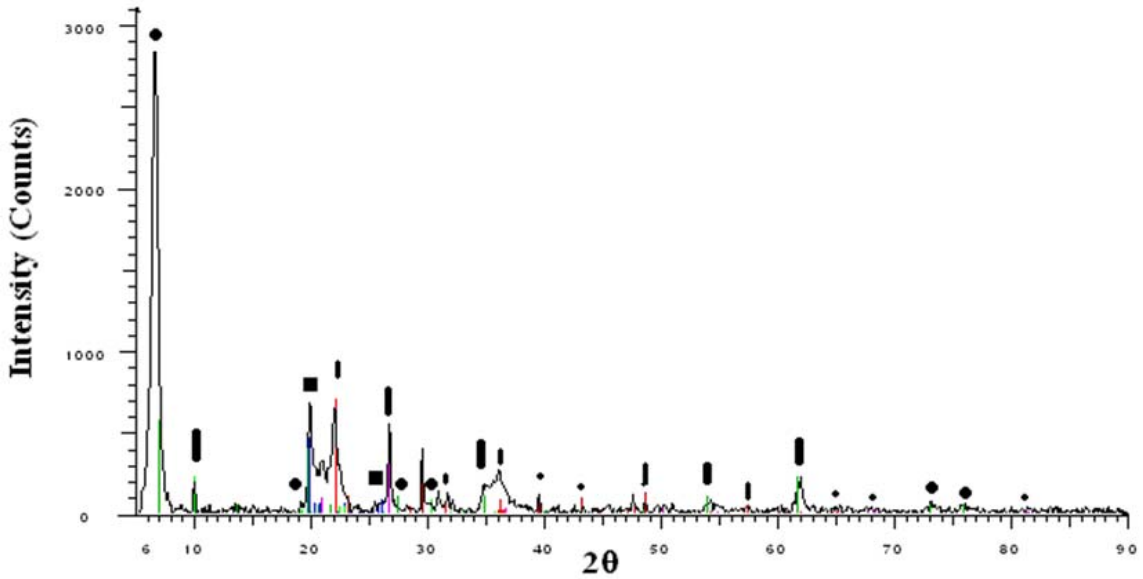
تيمارهاي انجام شده تغييرات اساسي در ساختار لايه اي و بلورين نمونه بنتونيت حاصل شد. ترکيب حاصله داراي کانيهاي کريستوباليت (۲۷/۸ درصد)، هيولانديت (۹/۲ درصد)،کوارتز (۵/۱ درصد)، منتموريلونيت(۲۳/۱ درصد)، کلسيت (۱۶/۲ درصد)وآلومينيوم‌سولفات هيدراته (۱۸/۵ درصد)مي باشد(جدول شماره ۳).



شکل ۲- بررسي نتايج حاصل از **XRD** نمونه بنتونيت منطقه بنتونيت منطقه ديهوک طبس

جدول ۲- آناليز رس بنتونيت منطقه ديهوک طبس

شاخص طيف	نام ترکيب	فرمول شيميايي	غلظت (%W/W)
	Quartz, Syn	SiO_2	٤١/٤
	Sodium Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydrate	Na-Ca-Al-Mg-Si-O-H_2O	۳۵/۵
	Stellerite (Na)	$Na_2(Al_2Si_7)O_{18}.7H_2O$	۱۰/۳
	Gypsum, syn	CaSO4.2H2O	۱/٦
	Illite-l ITM RG, ammonia	$[(NH_4),K](Si,Al)_4Al_2O_{10}(OH)_2$	۵/۹
	Muscovite 2Ml, syn	$KAl_2Si_3Alo_{10}(OH)_2$	۲/۲
	Quartz, syn	SiO_2	٤١/٤



شكل ۳- بررسي نتايج **XRD** نمونه بنتونيت اصلاح شده توسط سورفكتانت

جدول ۳- انالیز شیمیایي رس بنتونیت احیاء شده توسط سورفکتانت

شاخص طيف	نام تركيب	فرمول شيميايي	غلظت (%W/W)
	Cristobalite, syn	SiO_2	۲۷/۸
	Aluminum Sulfate Hydrate	$Al_2(SO_4)_3{\cdot}16H_2O$	۱۸/۵
	Heulandite	$Ca(Al_2Si_7O_{18}){\cdot}6H_2O$	۹/۲
	Quartz, syn	SiO_2	۵/۱
	Montmorillonite	$Na_x(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2{\cdot}zH_2O$	۲۳/۱
	Calcite	$CaCO_3$	۱۶/۲

بررسي نتايج حاصل از XRD نمونه زئوليت كلينوپتيلولايت سبز سمنان

به منظور تعيين ميزان عناصر موجود در نمونه واقعي از دستگاه XRD (X-R Diffractometer, D8ADVANCE, Germany) استفاده شد. نتايج نشان داد كه زئوليت موجود عمدتا داراي كانيهاي كوارتز (۲۰ درصد)، هيولانديت (۷۳/۳) وتريميديت (۶/۷ درصد) مي‌باشند. (شكل شماره٤)

بررسي نتايج حاصل از جذب آنيونهاي نيترات در دماهاي مختلف در نمونه پساب آبزي پروري

همانطوري كه در شكل شماره ۵ نشان داده شده است در سه سطح دمايي مورد استفاده مواد جاذب آنيوني، روندهاي مختلفي در زمينه جذب نيترات از خود نشان دادند. با افزايش دما از ۱۰ درجه به ۱۵ درجه در مورد زئوليت احيا شده توسط سورفكتانت بتدريج افزايش جذب مشاهده شدكه اين روند با افزايش دما معنادار بود ($p<۰/۰۵$)، در حالي كه اين روند جذبي در نوع ديگر

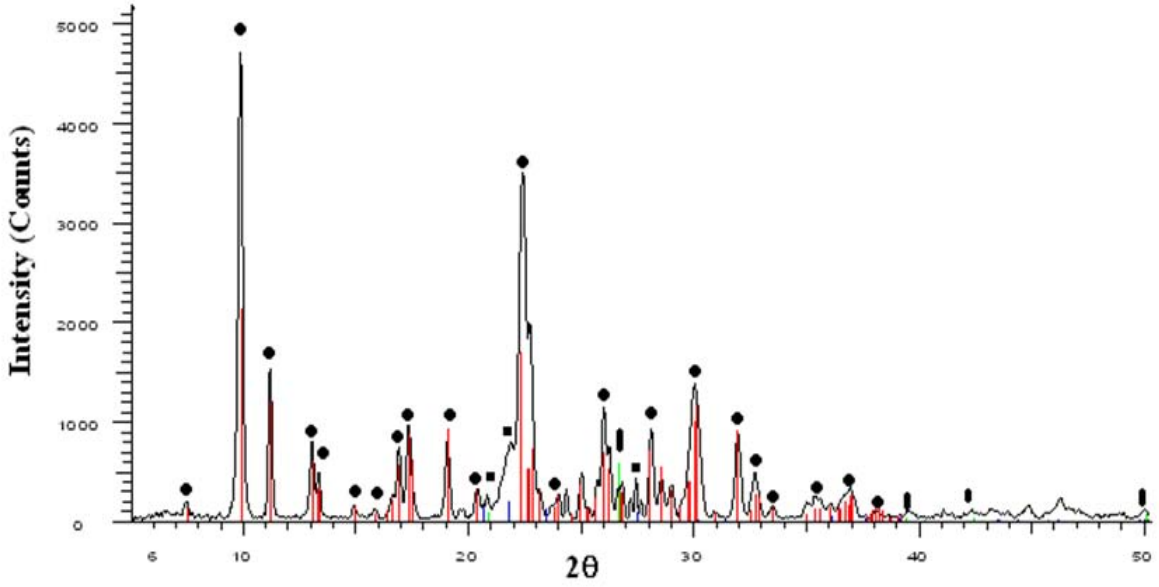
جـاذب (بنتونيـت احيـا شـده توسـط سـورفكتانت) اثـر معناداري بر روند جذبي آنيون نيترات نداشت. افزايش دما سبب افزايش فعاليت لايه جاذب، افزايش ميـزان تحـرک آنيوني مي شود كه ميزان جذب را بالا مـي رود. بـه نظـر ميرسد زئوليت اصـلاح شـده توسـط سـورفكتانت تمايـل بيشتري نـسبت بـه جـذب تركيبـات نيتراتـه موجـود در سيستم پرورشي از خود نشان مي دهد.

بررسي نتايج حاصل از جذب آنيونهاي نيتريت در دماهاي مختلف در نمونه پساب آبزي پروري

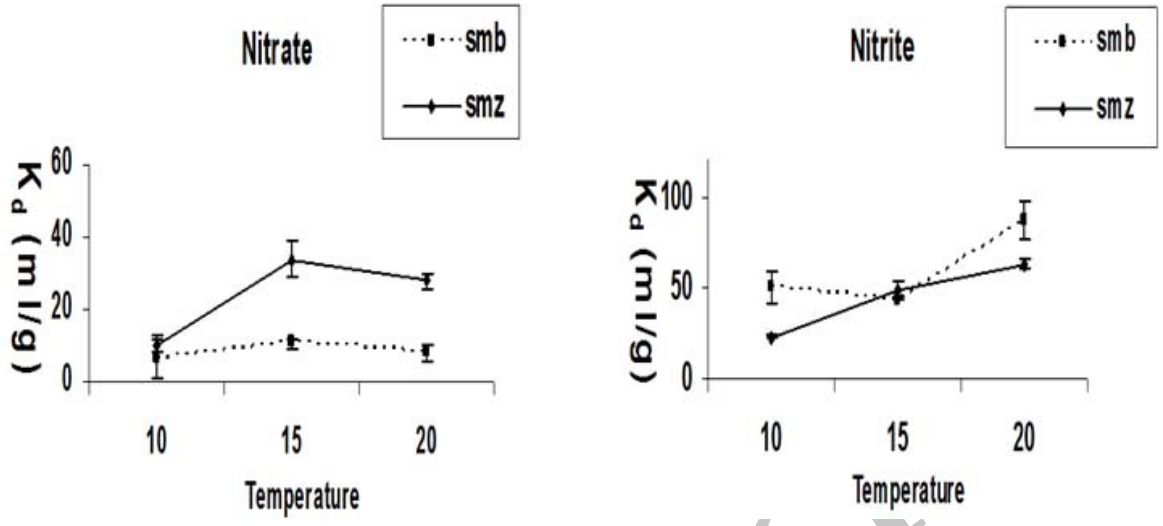
شكل شماره۵ بيانگر اثـر دمـا بـر ميـزان جـذب نيتريـت توسط دو جاذب است. همانطوريكه در شكل مشاهده مي شود با افزايش دما در مورد بنتونيت و زئوليت احيـا شـده توسط سورفكتانت بتدريج افزايش جذب مشاهده شد كـه اين روند با افزايش دما معنادار بود ($p<۰/۰۵$).

بررسي نتايج حاصل از جذب آنيونهاي نيترات در پي اچ هاي مختلف در نمونه پساب آبزي پروري

نمودار شماره ٦ بيانگر اثرات افزايش pH بـر رونـد جـذبي آنيون نيترات مي باشد. همانطوري‌كه در شـكل مـشاهده مي‌شود با افزايش پي اچ ميزان جـذب توسـط دو جـاذب مورد استفاده افزايش يافت كه نمـودار جـذبي يـک رونـد منظم و افزايشي را از خـود نـشان دادنـد ($p<۰/۰۵$)، بـه نظـر ميرسـد كـه افـزايش pH سـبب افـزايش درجـه يونيزاسيون شده و در نتيجه ميزان جذب افـزايش يافتـه است.

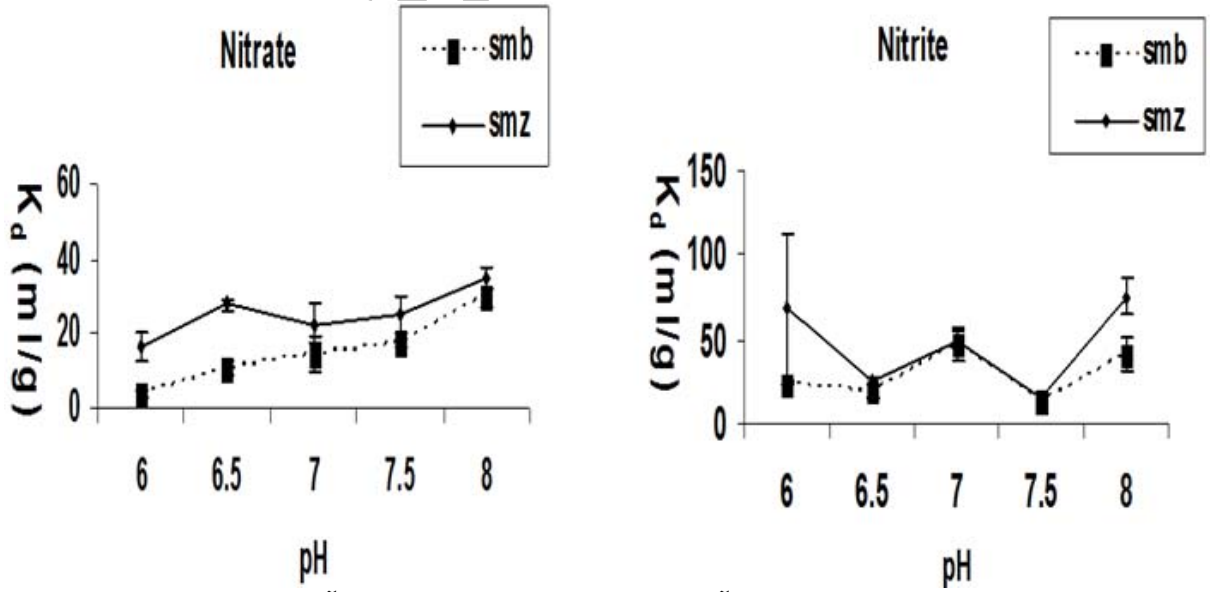


شكل ۴- بررسي نتايج حاصل از **XRD** نمونه زئوليت سبز سمنان



شكل ۵- روند تغييرات جذبي آنيون نيترات و نيتريت با تغييرات دمايي در نمونه پساب آبزي پروري

بررسي نتايج حاصل از جذب آنيونهاي نيتريت در پي‌اچ‌هاي مختلف در نمونه پساب آبزي پروري بر خلاف جذب نيترات توسط دو جاذب مورد بررسي روند جذبي نيتريت بسيار نا منظم و به صورت افزايشي و كاهشي بود. اين نتايج موید آنست كه تغييرات pH بر روند جذبي بر خلاف دما موثر نمي‌باشد. حضور ساير يون‌ها و عوامل رقابتي موجود در پساب آبزي‌پروري احتمالاً سبب ايجاد اين حالت‌شده است زيرا در حضور اين عوامل جايگاههاي فعال‌موجود در دو جاذب سريعتر اشغال‌گرديده و نتيجتاً جذب نيتريت روند نا منظمي را از خود بروز داده است (شكل شماره ٦).



شكل ٦- روند تغييرات جذبي آنيون نيترات با تغييرات پي اچ در نمونه پساب آبزي پروري

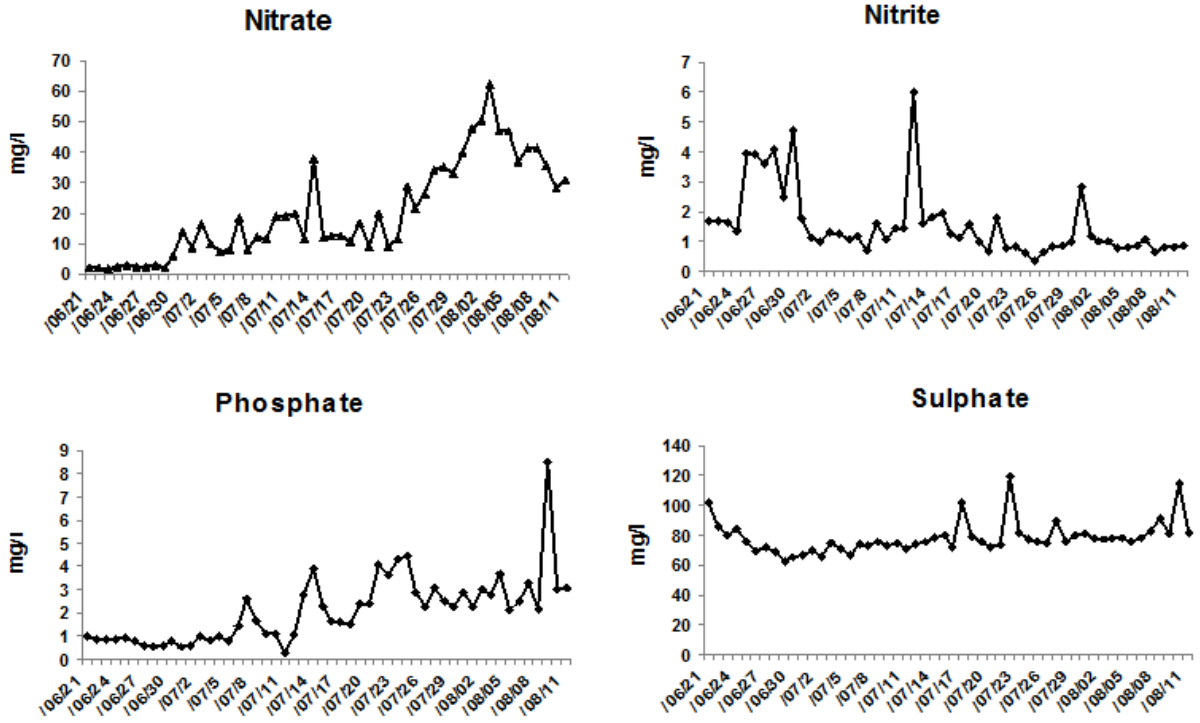
بررسي نتايج حاصل از جذب آنيون هاي نيترات در دماهاي مختلف در نمونه استاندارد

به منظورتعيين‌اثر فاكتورهاي‌مزاحمتي‌وساير عوامل موجود در محيط و موثر بر روند جذبي و همچنين تعيين قابليت جذب اين جاذبها با توجه به داده‌هاي اندازه گيري شده در طول دوره آزمايشي (شكل شماره ۷) به تعيين محلول استاندارد با استفاده از نمک نيترات سديم با غلظت ۱۰۰ ميلي گرم بر ليتر پرداخته شد. و به بررسي روند جذبي در دماهاي مختلف مبادرت‌گرديد.

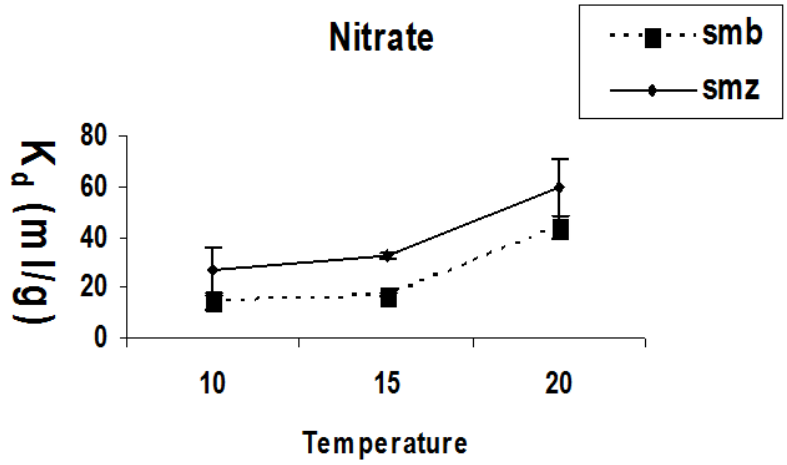
نتايج نشان داد برخلاف نمونه واقعي روند جذب نيترات توسط زئوليت و بنتونيت احيا شده توسط سورفكتانت با افزايش دما روند معنا دار و افزايشي مشاهده‌گرديد (شكل شماره ۸). نتايج اين نمودار موید آنست‌که با حذف فاكتورهاي مزاحمتي روند جذبي با افزايش دما بهبود يافت.

بررسي نتايج حاصل از جذب آنيونهاي نيتريت در دماهاي مختلف در نمونه استاندارد

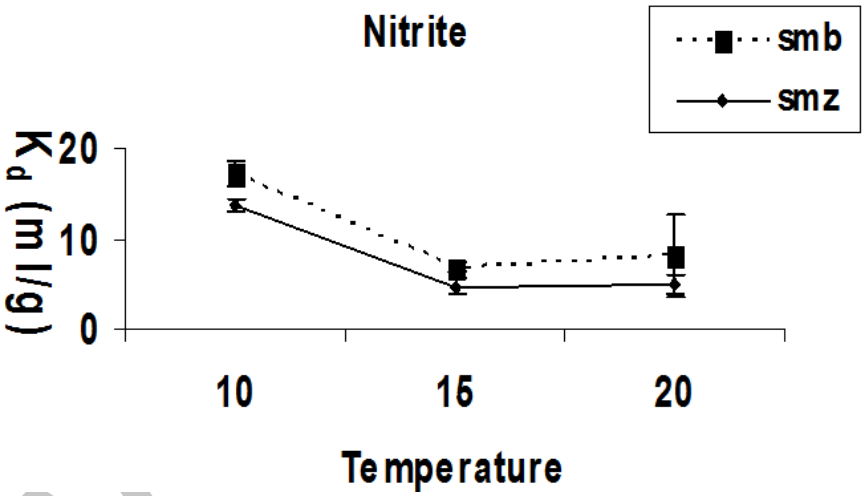
همانند حالتي كه در مورد نيترات ذكر گرديد با استفاده از نمک نيتريت سديم (ساخت شركت مرک، آلمان) به تهيه محلول ۱۰ ميلي گرم بر ليتر آنيون نيتريت پرداخته شد و روند تغييرات جذبي با تغييرات دمايي مورد بررسي قرار گرفت. شكل شماره ۹ بيانگر تغييرات جذبي آنيون نيتريت با دماست. نتايج نشان داد كه بر خلاف نمونه واقعي روند جذبي متفاوتي با تغييرات دمايي مشاهده گرديد. به نظر ميرسد كه افزايش غلظت آنيون نيتريت در حالت استانداردبرروندجذبي كه غلظتي به مراتب كمتري راداراست (۰/۱۷ ± ۱/۷٦ ميلي گرم بر ليتر) موثر بود.



شكل ۷- روند تغييرات آنيوني موجود در پساب سيستم پرورشي در طي دوره آزمايشي



شكل ٨- روند تغييرات جذبي آنيون نيترات با تغييرات دمايي در نمونه استاندارد



شكل ٩- روند تغييرات جذبي آنيون نيتريت با تغييرات دمايي در نمونه استاندارد

بررسي نتايج حاصل از جذب آنيونهاي نيترات در پي اچ هاي مختلف در نمونه استاندارد

نمودار شماره ١٠ بيانگر اثرات افزايش pH بر روند جذبي آنيون نيترات مي‌باشد. همانند افزايش دما، افزايش پي اچ بر ميزان جذب داراي اثر معنا دار و افزايشي بود (٠/٠٥>p)، افزايش pH در نمونه استاندارد و در حالتي كه ساير عوامل مزاحم و يون هاي رقابتي بر ميزان بر ميزان جذبي اثر نداشتند سبب افزايش يونيزاسيون يونها نيترات موجود در محلول و بتبع آن افزايش ميزان جذبي را بهمراه داشت.

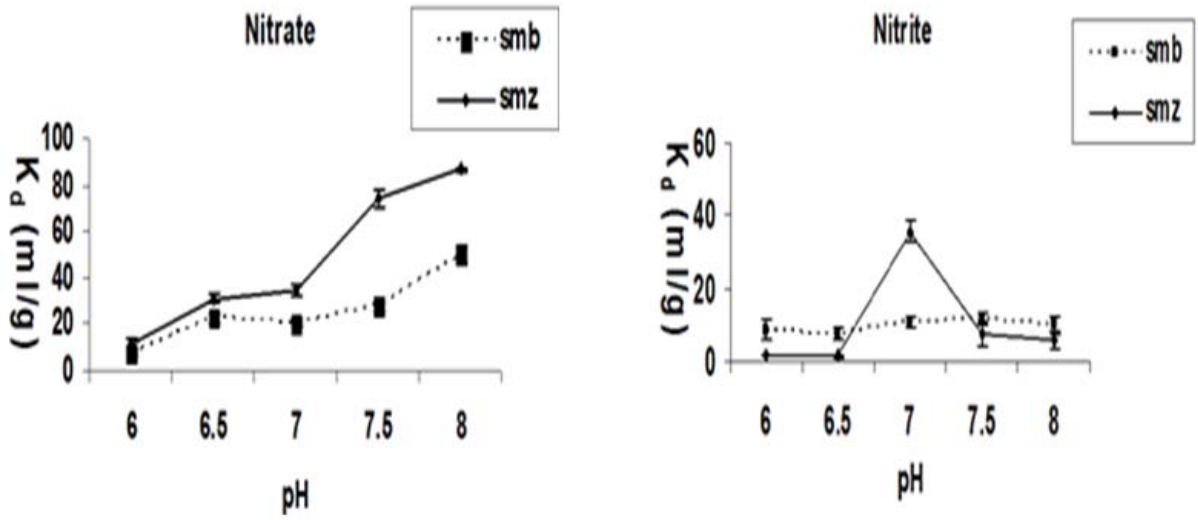
بررسي نتايج حاصل از جذب آنيونهاي نيتريت در پي اچ هاي مختلف در نمونه استاندارد

نتايج نشان داد كه در مقايسه با حالت واقعي (استفاده از پساب آبزي پروري) روند افزايشي جذب به همراه افزايش pH بهبود يافت.

بيشينه جذبي آنيوني‌توسط زئوليت اصلاح شده توسط سورفكتانت در پي اچ خنثي مشاهده گرديد (٢/٨٦ ± ٤٢٨/٣٥). روند جذبي منظم (بر خلاف انچه كه در نمونه واقعي مشاهده‌گرديد) توسط بنتونيت احيا شده توسط‌سورفكتانت‌مشاهده‌گرديد. نتايج نشان داد كه با

حذف يونهاي رقابتي و عوامل مزاحم موجود در سيستم

روند جذبي بهبود يافت و منظمتر گرديد (شكل ۱۰).



شكل ۱۰- روند تغييرات جذبي آنيون نيترات با تغييرات پي اچ در نمونه استاندارد

بررسي مقايسه اي بين دو حالت واقعي و استاندارد نشان داد كهعلاوه بر فاكتورهاي مورد بررسي (دما و pH) عواملي از قبيل غلظت آنيوني،حضور يونهاي رقابتي و عوامل مزاحم موجود در محيط بر ميزان جذب موثر است. به طور كلي زئوليت احيا شده توسط سورفكتانت در تحت شرايط دما و pH نسبت به بنتونيت احيا شده توسط سورفكتانت قابليت جذبي بهتري را نسبت به‌جذب نيتريت‌از خودنشان‌داد.در شرايط استاندارد اثرات فاكتورهاي مورد بررسي (دما و پي اچ) بر ميزان جذب توسط دو جاذب احيا شده توسط سورفكتانت موثر بود. ولي با اين وجود با حذف عوامل مزاحم ميزان جذب به دليل اينكه مكانهاي فعال شده توسط ساير يون هاي موجود در نمونه واقعي اشغال‌نمي شوندميزان جذب بهبود يافت.

بحث و نتيجه گيري

اثر روشهاي اصلاحي بر ساختار و تركيب بلورين

از برسي مقايسه اي بين دو ساختار اصلاح شده و نـشده بنتونيت اين طور استنباط مي شود كه روشهاي اصـلاحي سبب تغيير ساختار بلورين و لايه اي بنتونيـت مـي‌شـود. همانطوري كه در جداول ۳ و ٤ مشخص است، تيمارهاي اعمال شـده بـر روي نمونـه بنتونيـت سـبب ايجـاد ايـن تغييـرات مـي شـود. گرمـا در روش اصـلاحي توسـط سورفكتانت سبب افزايش فاصله بين لايه اي و نفوذ بهتـر سورفكتانت و در نتيجه افزايش ميزان جذب مي‌شـود(Xi *et al*., 2004; Zhu *et al*., 2009).

اثر دما بر جذب آنيوني

همانطوري كه از شكل هاي ۵ و ٦ بر مي آيد، گرما مي تواند سبب افزايش فعاليت آنيوني و لايه فعال سطحي و در نتيجه افزايش ميزان جذب آنيوني شود.

اثر پي اچ بر جذب آنيوني

به نظر ميرسد كه افزايش pH سبب افزايش قطبي شـدن آنيوني و لايه سورفكتانت شده و در نتيجه سبب افـزايش ميزان جذب مي گردد (Riebe *et al*., 2005). روند تقريبـاً منظم توسـط جاذبهـاي احيـا شـده توسـط سـورفكتانت مشاهده گرديد اما ميـزان جـذب نيتريـت در مقايـسه بـا جاذب ديگر بسيار نا منظم بود.

نتايج ايـن تحقيـق نـشان داد كـه فاكتورهـايي محيطـي ديگـري بـه غيـر از دمـا و پـي اچ ماننـد حـضور يونهـاي مزاحمتي و رقابتي، غلظت آنيوني، حـضور تركيبـات آلـي باردار و .... بر ميزان جذب آنيوني موثرند كه مي بايـستي مد نظر قرار گيرند.اثر پي اچ و دما بر ميزان جذب آنيـوني در نمونه پساب آبزي پروري و استاندارد موثرتر ازدما بود. نتايج نشان داد كه افزايش pH برميـزان جـذب تركيبـات نيتروژندار توسط جاذب احيا شده توسط روش اسـيدي _ گرمايي سبب افزايش جذب شد، اين عامل مي توانـد بـه دليل درجه يونيزاسـيون بـالاتر آنيـون و همچنـين و بـار سطحي جاذب در pH هـاي بـالاتر باشـد كـه ايـن دليـل توسط يافته هاي قبلي براي سـاير آنيونهـا مطابقـت دارد (Gok *et al*., 2008;). در موردجـذب نيتريـت توسـط جاذب هاي احيا شده توسط سـورفكتانت رونـد افزايـشي مشاهده نشد، به نظر ميرسد كه اين عامل به دليل حضور ساير يون هاي موجود در محيط و همچنين تمايل كمتـر لايه سورفكتانت براي جـذب آنيـوني باشـد. افـزايش دمـا سبب افزايش فعاليت لايه جاذب، افزايش ميـزان تحـرك آنيوني مي شود كه ميزان جذب را بالا مي رود. محققـين ديگري بـه بررسـي اثـر جـذبي انيـون در تحـت شـرايط آزمايشگاهي پرداختنـد (Riebe and Bunneberg, 2007). نتـايج تحقيقـات محققـين نـشان داد كـه در شـرايط آزمايشگاهي و استاندارد با حذف عوامل مزاخم و يونهـاي رقابتي موجود در سيستم ميزان جذب بهبود يافت (Riebe *et al*., 2005; Riebe and Bunnenberg, 2007; Behnsen and Riebe, 2008;). تا كنون گزارشـي مبنـي بر استفاده از تركيبات معدني احياء شده توسط تركيبـات آلي در جذب تركيبات بار دار در سيـستم هـاي پرورشـي گزارش نشده اسـت. نتـايج ايـن آزمـايش نـشان داد كـه تركيبات معدني اصلاح شده هم به دليل ارزان بودن مـواد اوليه آن و نيز به دليل سادگي تهيه به عنوان يک جـاذب دو گانه كاتيوني و انيوني و به عنوان يک ابزار جذب آنيون ها و كاتيون ها در سيستم پرورشي مورد استفاده قرار مي گيرد، تا هم به عنـوان يـک سيـستم پالايـشگر پـشتيبان عمـل نمايـد و هـم آلودگيهـاي حاصـله از مـواد مختلـف موجود در سيستم را تا حد ممكن كاهش دهند.

جمع بندي

با توجه به مطالب حاصله از اين پژوهش مي توان گفت كه با توجه به توسعه روز افزون صنعت آبزي پروري و مخاطرات زيست محيطي بسياري‌كه‌ناشي از پساب خروجي كه به همراه دارد لزوم استفاده از روشهاي جديد تر با كارايي بيشتر و كمترين هزينه اوليه را مي طلبد؛ ازينرو تركيبات معدني احياء شده مذكور مي توانند به عنوان جاذب هاي تصفيه گر جديد با قابليت بالاي دو گانه حذف آنيوني و كاتيوني مورد استفاده قرارگيرند. نتايج اين تحقيق نشان داد كه هر دو تركيب زئوليت و رس احياء شده توسط سورفكتانت كاتيوني قابليت بالايي در اين زمينه از خود نشان دادند، با اين وجود هنوز تحقيقات بسياري در زمينه اثر ساير عوامل موثر بر جذب ضروري به نظر مي رسد كه بايستي صورت پذيرد.

تشكر و قدرداني

بـدين وسـيله از زحمـات آقـاي مهنـدس رضـا عاشـوري كارشناس گروه شيلات و محيط زيست دانشگاه تهران كه در انجام اين تحقيق همكـاري نمودنـد تـشكر و قـدرداني مي‌گردد.

References

- Behnsen, J., Riebe, B., 2008. Anion selectivity of organobentonites. Applied Geochemistry 23, 2746–2752.
- Bowman,R.S.,2003.Application of surfactant-modified zeolites to environmental remediation.Microporous and mesoporous matherials 61,43-56.
- Gök, O., Ozcan, S., Ozcan, A., 2008. Adsorption kinetics of naphthalene onto organo-sepiolite from aqueous solutions. Desalination 220,96-107.
- Liao, P.B., Mayo, R.B. Intensified fish culture combining water recirculation with pollution abatement ,Aquaculture,3,61-85.

- Macmillan, Jj.R., Huddleston,T., Woolley, M., Fothergill, K., 2003. Best management practice development to minimize environmental impact from larg flow-through trout farms.Aquaculture 226,91-99.
- Mumpton, F.A., Fishman, P.h., 1977. The application of natral zeolite in animal science and aquaculture. journal of Animal science,45,1188-1202.
- Riebe, B., Bunnenberg, C., 2007. Influence of temperature pre-treatment and high-molar saline solutions on the adsorption capacity of organo-clay minerals. Physics and Chemistry of the Earth 32,81-58.
- Riebea, B., Dultz,S., Bunnenberg, C., 2005. Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals I. Influence of pretreatment and adsorption temperature. Applied Clay Science 28, 9– 16.
- Tacon, A Forster,G.j., Ian P., 2003. Aquafeeds and the environment:policy implications.Aquaculture 226,181-189.
- Xi ,Y., Ding, Z ., Frost, H., Ray, L., 2004. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. Journal of Colloid and Interface Science 277 , 116–120.
- Zhu, J ., Zhu L., Zhu, R., Tian S., Li, J., 2009. Surface microtopography of surfactant modified montmorillonite. Applied Clay Science 45 , 70–75.

Recirculation Aquaculture Effluent Treatment by Using Clinoptiloite and Bentonite Modified by Cationic Surfactant

Z. Shokouh Saljoghi*[1], Gh. Rafiee[2], A. Malekpour[3], A. Javanshir[2] and A. Mirvaghefi[2]
[1] Demartemant of Fisheries, Chabahar Maritime university, Chabahar, I.R. Iran
[2] Departemant of Fisheries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I.R. Iran
[3] Department of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, I.R. Iran
(Received: 30/01/2011 , Accepted: 09/01/2012)

Abstract
Nitrogenous compounds are the main anionic pollutants in recirculating aquaculture systems. Ion exchangers are vastly applied in waste water industry. Negative surface charge? of the zeolites and clays enable them for cation absorptions, however, they do not have any tendency for absorbing anion absorptions. Meanwhile, by modifying surface structure??, they can absorb anions. In the present study, modifications of superficial and layered structures of clays were carried out using the organic compound, tetradecyltrimethylammonium and heat treatment to enable the ion exchangers to absorb the nitrogenous anions from rearing system. Three different ambient temperatures (10, 15 and 20 °C) and different pHs (6, 6.5, 7, 7.5 and 8) were used. Results showed that environmental conditions influenced anionic adsorption. Nitrate and nitrite absorption from aquaculture effluent and nitrate from standard solution by two absorbent had significant effect by ambient temperature ($P< 0.05$). In aquaculture effluent, pH did not show any regular effect on nitrite absorption. It was inferred that environmental factors such as temperature, pH, anion concentration, presence of other ions and counter ions are effective on absorptive capability of a given ion. Results showed that modified ion exchangers might be useful for harmful anion absorption from recirculating aquaculture system.

Keywords: Recirculation system, Nitrogenous compounds, Bentonite, Zeolite, Surfactant, Anion absorption

*Corresponding author: Tel: +989133791320 Fax: +982632245909 E-mail: zoheirsaljoghi@yahoo.com