

# حذف آلاینده‌های نیتريت و نترات از پساب سيستم مدار بسته آبي پروري توسط بنتونيت‌هاي اصلاح شده

ظهیر شکوه سلجوقی<sup>۱</sup> اکبر ملک پور<sup>۲</sup> غلامرضا رفیعی<sup>۳</sup>  
احمد ایمانی<sup>۴</sup> مجید بختیاری<sup>۵</sup>

(دریافت ۸۸/۶/۱۵ پذیرش ۸۹/۴/۱۰)

## چکیده

تصفیه در سیستم‌های مدار بسته یکی از مهم‌ترین ابزارهای مدیریت کیفی آب محسوب می‌شود. ترکیبات نیتروژن‌دار، عمده‌ترین آلودگی موجود در سیستم‌های آبی پروری به‌شمار می‌روند. استفاده از جاذب‌های یونی از جمله رسها در صنایع تصفیه فاضلاب در مقیاس وسیع صورت می‌گیرد. رسها عمدتاً به‌دلیل منفی بودن ساختار شبکه‌ای خود در حذف کاتیون‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این‌رو با تغییر ساختار سطحی آنها می‌توان علاوه بر جذب کاتیون‌ها به جذب آنیون‌ها نیز مبادرت ورزید. در این تحقیق با استفاده از یک ترکیب آلی به نام تترا دسیل تری متیل آمونیوم برماید و نیز با استفاده از روش اسیدی-گرمایی، به اصلاح ساختار سطحی و لایه‌ای رس‌ها پرداخته شد تا به جذب آنیون‌های موجود در سیستم پرورشی پرداخته شود. نتایج نشان داد که فاکتورهای محیطی از قبیل دما، pH، غلظت آنیونی، حضور سایر آنیون‌ها و یون‌های مزاحمتی در میزان جذب مؤثر هستند. در این بررسی از سه سطح دمایی (۱۰، ۱۵، ۲۰) و پنج سطح pH (۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸) استفاده شد. نتایج نشان داد که افزایش دما بر میزان جذب نیتريت توسط بنتونيت‌هاي اصلاح شده مؤثرتر از نترات است. اثر افزایش دما بر میزان جذب نیتريت توسط دو جاذب معنی‌دار بود ( $p < 0.05$ ). افزایش pH بر میزان جذب نیتريت توسط دو جاذب دارای اثر مثبت و افزایشی بود در حالی که هیچ روند منظمی در مورد نیتريت توسط دو جاذب مشاهده نشد. نتایج نشان داد که استفاده از تعویض کننده‌های یونی اصلاح شده در جذب آنیون‌ها در مدار بسته می‌تواند به‌عنوان ابزاری مؤثر مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** سیستم مدار بسته، نیتريت، نترات، بنتونيت، ماده جاذب سطحی، جذب آنیونی، پساب آبی پروری

## Removal of Nitrite and Nitrate from Recirculation Aquaculture System Effluent (RAS) by Modified Bentonites

Zoheir Shokouh Saljoghi<sup>1</sup> Akbar malekpour<sup>2</sup> Ggholamreza Rafiee<sup>3</sup>  
Ahamad Imant<sup>4</sup> Majid Bakhtiary<sup>5</sup>

(Received Sep. 6, 2009 Accepted July 1, 2010)

### Abstract

Water Treatment is among the most important water quality management criteria in recirculating aquaculture systems (RAS). Nitrogenous wastes are the main pollutants in RAS. Ion exchangers, namely zeolites and clays are widely used in wastewater treatment industries. Due to negative charges within their structural network, they are used frequently. Through superficial modifications this process can be applied to remove anions as well as cations. In the present study, modification of superficial and layered structures of zeolite and clay were carried out using the organic compound, tetradecyltrimethylammonium bromide and different ambient conditions of temperature (10, 15 and 20°C) and pH (6.0, 6.5, 7.0, 7.5 and 8.0) were examined. Results showed that ambient factors such as temperature, pH, ion concentration, presence of excess anions and interfer ions could affect the extent of ion uptake. It was revealed that higher temperatures increased ion uptake by modified Bentonites. Temperature rise significantly affected nitrite uptake of both absorbents ( $p < 0.05$ ). Higher pH significantly influenced nitrate absorption of both absorbents in a positive manner, while in the case of nitrite it was not depicted. Results indicated that use of modified ion exchangers as a effective tool for anion uptake in RAS is feasible.

**Keywords:** Recirculating Aquaculture System, Nitrite, Nitrate, Bentonite, Surfactant, Anion Adsorption, Aquaculture Effluent.

1. Instructor of Fisheries, Faculty of Marine Science, Chabahar Maritime University, Chabahar (Corresponding Author) (+98 545) 2224264 Zoheirsaljoghi@yahoo.com
2. Assist. Prof. of Chemistry, Faculty of Sciences, Isfahan University, Isfahan
3. Assoc. Prof. of Fisheries and Environmental, Dept. of Natural Resources, Tehran University, Tehran
4. M.Sc. Student of Fisheries, Dept. of Natural Resources, Tehran University,

- ۱- مربی گروه شیلات، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار (نویسنده مسئول) (+98 545) 2224264 Zoheirsaljoghi@yahoo.com
- ۲- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان
- ۳- دانشیار گروه شیلات و محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران
- ۴- دانشجوی دکتری شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران
- ۵- دانشجوی کارشناسی ارشد شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

منیزیم در نظر گرفته شوند. رس‌ها به کانی‌های با قطر ذرات کمتر از ۴ میلی‌متر اطلاق می‌شود. این مواد بر خلاف زئولیت‌ها دارای ساختار لایه‌ای بوده و بار منفی دارند و عمده کاتیون‌های تعویضی آنها شامل  $Al^{+3}$ ،  $Fe^{+3}$  و  $Si^{+4}$  است [۶]. جایگزینی‌های ایزومورفی و خلأ‌های موجود در ساختار لایه‌ای رس سبب ایجاد یک بار لایه‌ای منفی در آن می‌شود [۷]. به دلیل همین منفی بودن بار لایه‌ای، از رس به عنوان جاذبی مناسب در حذف کاتیون‌ها و یون‌های فلزی سنگین استفاده می‌شود. به منظور جذب آنیونی می‌توان به اصلاح ساختار این مواد پرداخت [۸]. در مطالعات گذشته از رس‌های تغییر ساختار یافته به منظور حذف ترکیبات رنگی، یون‌هایی از قبیل کرومات، نیترات، فنول، نفتالین، فسفات و ترکیبات سمی استفاده گردیده است [۹-۱۴]. به دلیل ساختار منفی لایه‌ای این مواد عمده مصرف آنها، حذف ترکیبات با بار مثبت و یون‌های فلزی است. در این پژوهش به اصلاح ساختار سطحی رس‌ها با استفاده از سورفکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم برآید و روش اسیدی- گرمایی پرداخته شد تا به این وسیله به جذب آنیونی در شرایط محیطی (دما و pH) در سیستم پرورشی مبادرت ورزیده شود.

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- ساخت سیستم مدار بسته آبی پروری

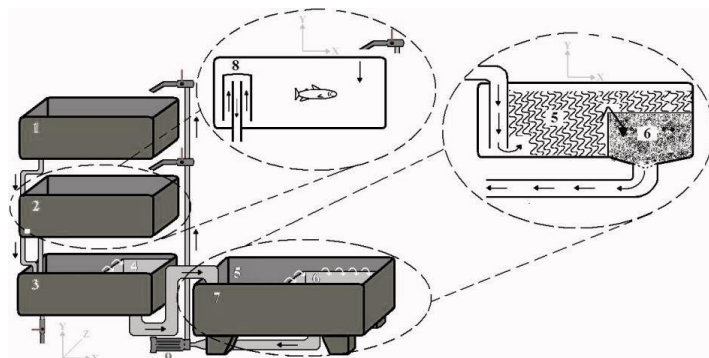
در ابتدای آزمایش به ساخت سیستم مدار بسته آبی پروری مبادرت ورزیده شد. این سیستم همان‌طوری که در شکل ۱ نیز آورده شده است دارای سه مخزن است: ۲ دو مخزن فایبرگلاس ۱۲۰ لیتری حاوی ۳۰ عدد ماهی قزل آلا ۱۲۰ گرمی و یک مخزن جمع‌آوری پساب با حجم ۱۲۰ لیتر (مخزن ۱ و ۲). قسمت دیگر سیستم، مخزن ۱۰۰ لیتری حاوی فیلتر شنی و بیوفیلتر بود (مخزن شماره ۷) که به ترتیب نقش جمع‌آوری کننده مدفوع و سایر ذرات معلق موجود در سیستم و تصفیه زیستی را بر عهده داشتند. بیوفیلتر مورد استفاده در این بخش دارای دو نقش تصفیه زیستی (تبدیل آمونیاک به نیتريت و در نهایت نیترات) و حذف جامدات معلق موجود در سیستم پرورشی بود. 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 شدند. تعویض آب به مقدار ۱۰ درصد آب کل سیستم صورت گرفت. از مخزن جمع‌آوری کننده پساب، به منظور انجام آزمایش‌ها نمونه برداری شد. فاکتورهای از قبیل غلظت‌های آنیونی به طور روزانه در طی دوره آزمایشی ۵۲ روزه اندازه‌گیری و ثبت گردید (شکل ۲).

در سیستم‌های مدار بسته پرورشی آبیان، آب به طور دائم توسط آبی پرورشی آلوده شده و توسط سیستم‌های پالایشی تمیز می‌شود. سیستم‌های پالایشی، آلودگی را تا حد ممکن حذف می‌نمایند و آب را به منظور استفاده مجدد وارد سیستم مدار بسته می‌کنند، در نتیجه راز سودمندی سیستم‌های مدار بسته آبیان، در حذف آلودگی از طریق انواع سیستم‌های پالایشی و مصرف مجدد آب و صرفه جویی در مقدار آب است. سیستم‌های پالایشی مقدار مشخصی از آلودگی را برای برگشت کیفیت آب به سطوح قابل قبول حذف می‌نمایند. در سیستم‌های مدار بسته، آلودگی‌ها به طور عمده ناشی از آبی و همچنین غذای مصرفی است [۱].

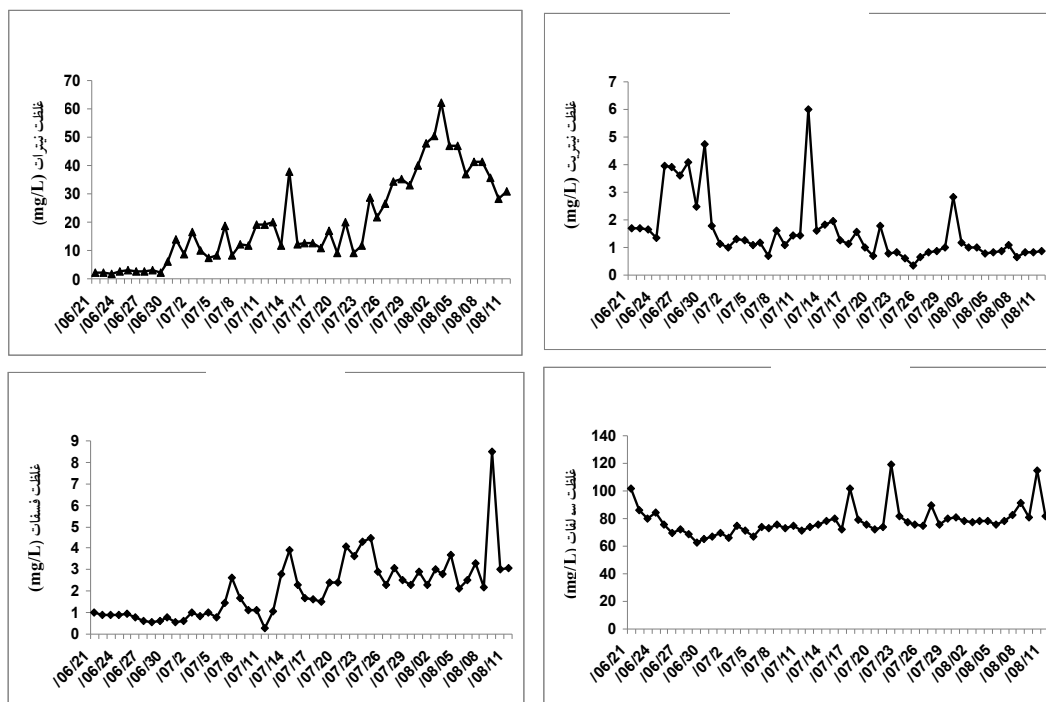
عمده آنیون‌ها در سیستم‌های پرورشی آبیان را ترکیبات نیتروژن دار به خود اختصاص می‌دهند. محصول نهایی دفع در ماهیان آب شیرین، آمونیاک است که توسط باکتری‌های تجزیه کننده آمونیاک به ترکیباتی همچون نیتريت و سپس نیترات تبدیل می‌شود. نیترات محصول نهایی تجزیه باکتریایی است که باید به طریقی از سیستم حذف شود زیرا تجمع آن در محیط آبی و در شرایط دما و pH می‌تواند منجر به تولید ترکیبات سمی تر شود که دارای سمیتی به مراتب بالاتر از نیترات هستند. نیتريت در ماهیان سبب ایجاد بیماری مت هموگلوبین می‌شود و افزایش در میزان آن، مرگ و میر ماهیان را به دنبال دارد. از اثرات نامطلوب آلودگی‌ها بر آبیان و محیط‌زیست آنها می‌توان به کاهش میزان اکسیژن در دسترس برای آبی، تخریب تجهیزات و ادوات در سیستم‌های مدار بسته و نامطلوب شدن رنگ آب اشاره نمود [۲].

انباشته شدن ترکیبات مغذی نیتروژن دار ناشی از مزارع پرورش ماهی سبب تغییرات در جمعیت جلبکی می‌شود [۳]. استفاده از روش‌های تصفیه فاضلاب یکی از روش‌های مؤثر در کاهش بار آلودگی است. با اعمال این روش‌های تصفیه‌ای می‌توان به بهبود وضعیت کیفیت آب قبل از ورود به محیط طبیعی پرداخت [۴]. در سیستم‌های پرورشی، از مواد تعویض کننده یونی به طور محدود و تنها به منظور حذف آمونیاک استفاده می‌شود [۵]. تعویض یون در حقیقت روشی برای حذف مواد محلول از آب است. مواد تعویض کننده یونی دارای بار الکتریکی بر سطح خودشان هستند. هنگامی که آب از بستر ثابت عبور می‌کند، یون‌های موجود در آب با یون‌های موجود در ماده تعویض کننده یونی مبادله می‌شوند.

رس‌ها به طور کلی تحت خانواده سیلیکات‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. اما به دلیل اینکه ترکیب شیمیایی آنها دارای اکسیژن بیشتری نسبت به Si، Al و Mg است، این مواد معدنی می‌توانند به طور بحث برانگیزی به عنوان اکسیدها و هیدرواکسیدها و سیلیکون آلومینیم یا



شکل ۱- تصویر شماتیک از سیستم مدار بسته مورد استفاده در آزمایش (تانک ۱ و ۲، مخازن پرورش ماهی، تانک ۳، مخزن جمع آوری پساب، تانک ۴، فیلتر شنی اولیه، تانک ۷، سیستم تصفیه گر (۵، بیوفیلتر، ۶، فیلتر شنی) ۸، لوله تنظیم کننده سطح آب، ۹، پمپ آب)



شکل ۲- روند تغییرات آنیون های نیتريت، نیترات، فسفات و سولفات در طی دوره آزمایشی

۲-۳- تهیه بنتونیت احیا شده توسط روش اسیدی- گرمایی<sup>۲</sup>  
 در این روش ابتدا کلیه ناخالصی های موجود در نمونه رس بنتونیت به صورت چشمی جمع آوری گردید. در مرحله بعد رس توسط محلول ۱ مولار کلرید سدیم به مدت ۳ ساعت همزده شد و در آن با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. در مرحله بعد توسط اسید سولفوریک ۲ مولار به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۵ درجه سلسیوس هم زده شد و سپس با آب دو بار تقطیر، چندین بار شسته و در دمای ۶۰ درجه در اون خشک گردید. سپس ذرات به اندازه ۰/۸ تا ۱/۲

<sup>۲</sup> Acid- Thermo Activation Bentonite (ATB)

۲-۲- تهیه بنتونیت اصلاح شده توسط سورفکتانت<sup>۱</sup>  
 رس های اصلاح شده توسط کلرید سدیم با نسبت ۴ گرم رس به محلول سورفکتانت ۰/۱ مولار در ۳۰۰rpm در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت هم زده شد و سپس رس حاصله صاف شد و با آب مقطر چندین بار شسته شد. پس از آن ارگانوبنتونیت حاصله در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد و با الک ASTM به اندازه ذرات ۰/۸ تا ۱/۲ میلی متر درآمد.

<sup>۱</sup> Surfactant Modified Bentonite (SMB)

میلی متر درآمدند و در کوره در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند.

#### ۴-۲- اندازه‌گیری عوامل فیزیکوشیمیایی موثر در روند جذب

جدول ۱ نشانگر غلظت ترکیبات فیزیکوشیمیایی موجود در سیستم مدار بسته آبی پرووری است. ماهیان قزل آلا توسط جیره غذایی تجاری حاوی ۳۸ درصد پروتئین خام، ۸ درصد چربی خام و ۵ درصد فیبر خام به مدت ۵۲ روز تغذیه شدند. پساب موجود، مستقیماً از منطقه میانی مخزن جمع‌آوری پساب (مخزن شماره ۳) تهیه شد و به‌طور روزانه عوامل فیزیکوشیمیایی آن مورد سنجش قرار گرفت. اندازه‌گیری میزان ترکیبات با استفاده از دستگاه فوتومتر پالینتست ۸۰۰۰ ساخت کشور انگلستان صورت پذیرفت.

جدول ۱- غلظت ترکیبات فیزیکوشیمیایی موجود در پساب سیستم مدار بسته آبی پرووری

| pH                                      | ۷/۹۷                                |
|---|-------------------------------------|
| نیترات (نیترژن نیتراته)                 | ۳۸/۶۰ ± ۳/۰۴ (میلی گرم در لیتر)     |
| نیتریت (نیترژن نیتریت)                  | ۱/۷۶ ± ۰/۱۷ (میلی گرم در لیتر)      |
| سولفات (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) | ۹۸/۳۳ ± ۴/۰۴ (میلی گرم در لیتر)     |
| فسفات (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )  | ۲/۷۷ ± ۰/۰۶ (میلی گرم در لیتر)      |
| اکسیژن محلول                            | ۱۱/۱۰ (میلی گرم در لیتر)            |
| جامدات محلول کل                         | ۲۵۹/۰۲ (میلی گرم در لیتر)           |
| هدایت الکتریکی                          | ۵۰۷/۶۴ (میکرو زیمنس بر سانتیمتر)    |
| قلیائیت                                 | ۱۱۸ (میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم) |

#### ۵-۲- آزمایش‌های جذبی

pH محلولها با اضافه نمودن مقادیر بسیار اندک از محلولهای HCL و NaOH و با استفاده از pH متر دیجیتال مدل کورینگ ۱۲۰<sup>۱</sup> ساخت کشور ژاپن به دقت تنظیم شد. دمای محلولها با استفاده از آنکوباتور تنظیم گردید. محلولها در لوله‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۲ سانتی متر و ارتفاع ۲۵ سانتی متر قرار داده شدند و به مدت یک ساعت با تنظیم فاکتورهای مؤثر، با روش ستونی ناپیوسته<sup>۲</sup> مورد بررسی قرار گرفتند. این آزمایش در سه سطح دمایی (۲۰، ۱۵، ۱۰) و پنج سطح pH (۶، ۵/۵، ۷، ۸، ۷/۵) و در سه تکرار انجام شد. نمونه‌ها پس از یک ساعت توسط کاغذ صافی واتمن فیلتر شدند و غلظت تعادلی توسط دستگاه فوتومتر سنجش گردید [۱۵]. میزان آنیون جذب شده احیا شده توسط روش اسیدی-گرمایی و بنتونیت

احیا شده توسط سورفکتانت از طریق اختلاف بین غلظت اولیه و تعادلی آنیونی تعیین گردید.

#### ۶-۲- 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 نیتریت توسط بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت و روش اسیدی-گرمایی در pHهای ۶، ۵/۵، ۷، ۸، ۷/۵ و دماهای ۱۰، ۱۵، ۲۰ درجه سلسیوس به صورت جداگانه و مستقل در ۳ تکرار مورد مطالعه قرار گرفت. از آزمون‌های شفیرو ویلک<sup>۴</sup> به منظور تعیین نرمالی داده‌ها استفاده شد. آزمون همگنی واریانس‌ها با استفاده از آزمون لون<sup>۵</sup> صورت پذیرفت. از آزمون تجزیه واریانس یک طرفه برای مقایسه واریانس تیمارها و از آزمون دانکن<sup>۶</sup> برای بررسی وجود یا عدم وجود اختلاف معنی دار 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.

#### ۷-۲- تجزیه نمونه‌ها به روش پراش و فلورسانس اشعه ایکس<sup>۷</sup>

با قرارگرفتن یک عنصر (هدف<sup>۸</sup>) در معرض پرتوهای ایکس و بمباران شدن توسط الکترون‌های پراش‌زنی، طیف خطی ویژه‌ای گسیل می‌کند که اساس تکنیک، پراش سنجی اشعه ایکس<sup>۹</sup> است. در صورت بمباران این عنصر توسط ذرات پراش‌زنی مانند الکترون، پروتون و یا فوتون‌های دیگر، اشعه ایکس مطابق خطوط گسیل شده قبلی تولید می‌شود که اساس روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) است. در واقع با بمباران هدف توسط یکی از منابع پراش‌زنی ذکر شده، یک الکترون از لایه‌های داخلی آن خارج و جای خالی الکترون جدا شده، توسط الکترونی از لایه‌های بالاتر پر می‌شود. با بهره‌گیری از روش XRD علاوه بر تعیین ساختمان بلورین مواد می‌توان هرگونه تغییرات ساختمانی ناشی از تأثیرات فیزیکی و شیمیایی بر روی مواد را مورد بررسی قرار داد [۱۶]. در این تحقیق ساختار بنتونیت مورد بررسی در دو حالت اصلاح شده و طبیعی به منظور تعیین میزان عناصر موجود در آن با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی گردید.

#### ۳- نتایج

۳-۱- بررسی نتایج حاصل از XRD نمونه بنتونیت منطقه دیهوک طبس

<sup>4</sup> Shpiro-Wilk

<sup>5</sup> Leven

<sup>6</sup> Dunkan

<sup>7</sup> X-Ray Fluorescence (XRF)

<sup>8</sup> Target

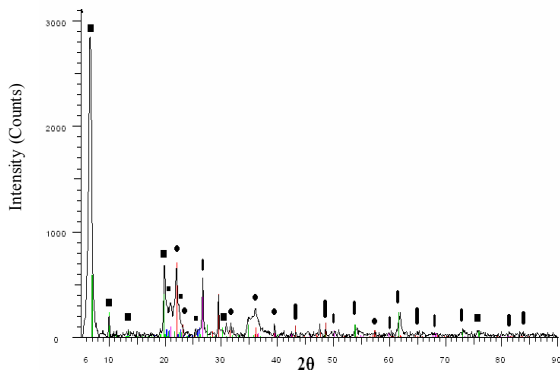
<sup>9</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

<sup>1</sup> Palintest 8000

<sup>2</sup> Corning 120

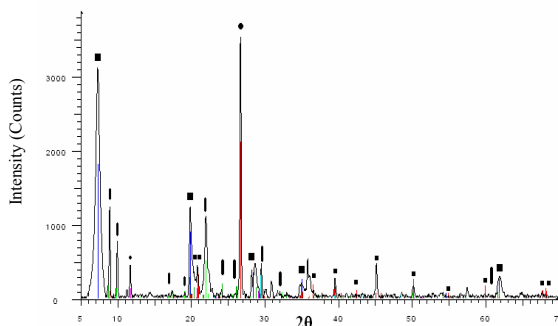
<sup>3</sup> Batch Method

دسیل تری متیل آمونیوم برماید و سایر تیمارهای انجام شده، تغییرات اساسی در ساختار لایه‌ای و بلورین نمونه بنتونیت حاصل شد. ترکیب حاصله دارای کانی‌های کریستوبالیت (۲۷/۸ درصد)، هیولاندیت (۹/۲ درصد)، کوارتز (۵/۱ درصد)، منتموریولونیت (۲۳/۱ درصد)، کلسیت (۱۶/۲ درصد) و آلومینیوم سولفات هیدراته (۱۸/۵ درصد) است (جدول ۳). نتایج نشان داد که اعمال تیمارهای دمایی و نمکی سبب تغییر در ساختار لایه‌ای و سطحی رس بنتونیت می‌شود و آن را بهبود می‌بخشد.



شکل ۴- بررسی نتایج حاصل از XRD نمونه بنتونیت اصلاح شده توسط سورفکتانت

منحنی حاصل از پراش پرتو ایکس در شکل ۳ آورده شده است. نتایج نشان داد که رس موجود دارای کانی‌های کوارتز (۴۱ درصد)، سیلیکات‌های آبدار سدیم، کلسیم، منیزیم و آلومینیوم (۳۵/۵ درصد)، سدیم استرلیت (۱۰/۳ درصد)، ایلیت (۵/۹ درصد)، مسکوویت (۲/۲ درصد) و گچ (۱/۶ درصد) است (جدول ۲).



شکل ۳- بررسی نتایج حاصل از XRD نمونه بنتونیت منطقه بنتونیت منطقه دیهوک طیس

۲-۳- بررسی نتایج حاصل از XRD نمونه بنتونیت اصلاح شده توسط سورفکتانت

منحنی حاصل از پراش پرتو ایکس موجود در شکل ۴ مؤید آن است که با روش اصلاحی موجود و با استفاده از سورفکتانت ترا

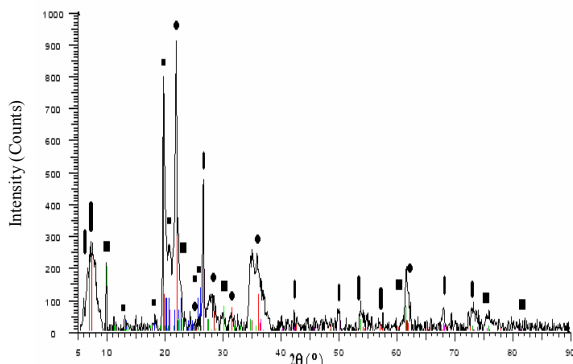
جدول ۲- آنالیز شیمیایی رس بنتونیت منطقه دیهوک طیس

| غلظت (%W/W) | فرمول شیمیایی   | نام ترکیب   |
|-------------|---|---|
| ۴۱/۴        | $\text{SiO}_2$  | کوارتز  |
| ۳۵/۵        | $\text{Na-Ca-Al-Mg-Si-O-H}_2\text{O}$   | سیلیکات‌های آبدار سدیم، کلسیم، منیزیم و آلومینیوم |
| ۱۰/۳        | $\text{Na}_2(\text{A}_{12}\text{S}_{17})\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$          | سدیم استرلیت                                      |
| ۱/۶         | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   | گچ  |
| ۵/۹         | $[(\text{NH}_4), \text{K}](\text{Si}, \text{Al})_4 \text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | ایلیت   |
| ۲/۲         | $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$                                     | مسکوویت   |

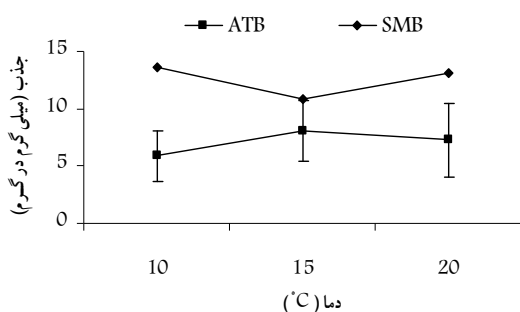
جدول ۳- آنالیز شیمیایی رس بنتونیت احیا شده توسط سورفکتانت

| غلظت (%W/W) | فرمول شیمیایی  | نام ترکیب                |
|-------------|--|--------------------------|
| ۲۷/۸        | $\text{SiO}_2$   | کریستوبالیت              |
| ۱۸/۵        | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  | آلومینیوم سولفات هیدراته |
| ۹/۲         | $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                         | هیولاندیت                |
| ۵/۱         | $\text{SiO}_2$   | کوارتز                   |
| ۲۳/۱        | $\text{Na}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | منتموریولونیت            |
| ۱۶/۲        | $\text{CaCO}_3$  | کلسیت                    |

نیترات مشاهده شد. به نظر می‌رسد که پارامتر pH نسبت به پارامتر دما تأثیر بیشتری بر میزان روند جذب آنیون نیترات دارد.



شکل ۵- بررسی نتایج حاصل از XRD نمونه بنتونیت اصلاح شده توسط روش اسیدی- گرمایی



شکل ۶- روند جذب نیترات در غلظت  $38/60 \pm 3/04$  (میلی گرم در لیتر) و در pH بهینه ۷ توسط دو جاذب بنتونیت احیا شده توسط سورفکتانت (SMB) و بنتونیت احیا شده توسط روش اسیدی- گرمایی در دماهای مختلف

۳-۳- بررسی نتایج حاصل از XRD نمونه بنتونیت اصلاح شده توسط روش اسیدی- گرمایی

همانند تغییرات ساختاری که در زمینه اصلاح بنتونیت توسط سورفکتانت مشاهده شد، در اصلاح توسط روشهای اسیدی- گرمایی نیز تغییرات عمده‌ای خصوصاً در ساختار لایه‌ای و بلورین بنتونیت حاصل شد. در ترکیب حاصله، کانی‌های کریستوبالیت (۲۴/۸ درصد)، هیولاندیت (۸/۵ درصد)، کوآرتز (۱۸/۶ درصد)، منتموریولونیت (۸/۵ درصد)، آلومینیوم سولفات هیدراته (۲۹/۵ درصد) و سیلیکات‌های هیدراته سدیم، کلسیم، منیزیم، آلومینیوم (۱۰/۱ درصد) مشاهده شد (شکل ۵، جدول ۴).

۴-۳- بررسی نتایج حاصل از جذب آنیون نیترات و نیتريت در دماهای مختلف

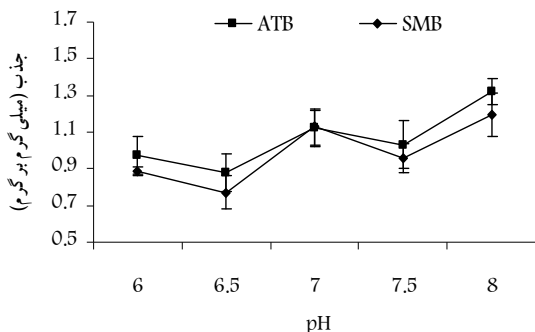
همان طوری که در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است، مواد جاذب آنیونی در سه سطح دمایی مورد استفاده، روندهای مختلفی در زمینه جذب نیترات از خود نشان دادند. با افزایش دما از ۱۰ درجه به ۲۰ درجه در مورد بنتونیت احیا شده روش اسیدی- گرمایی به تدریج افزایش جذب مشاهده شد، در حالی که این روند جذبی در نوع دیگر جاذب سیر نزولی داشت. روند جذبی تقریباً مشابهی در مورد آنیون نیتريت مشاهده شد (شکل ۶). به نظر می‌رسد که ترکیب اصلاح شده توسط روش اسیدی- گرمایی تمایل بیشتری نسبت به جذب ترکیبات نیتروژن دار موجود در سیستم پرورشی از خود نشان می‌دهد.

۵-۳- بررسی نتایج حاصل از جذب آنیون نیترات و نیتريت در pHهای مختلف

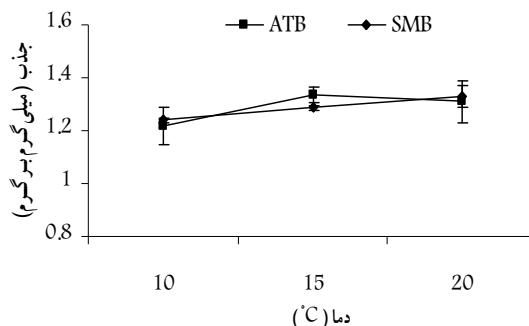
شکل‌های ۸ و ۹ بیانگر اثر pH بر میزان جذب نیترات توسط دو جاذب است. همان طوری که در شکل ۸ مشاهده می‌شود با افزایش pH در هر دو جاذب یک روند افزایشی در میزان جذب آنیون

جدول ۴- آنالیز شیمیایی رس بنتونیت احیا شده توسط سورفکتانت

| غلظت (%W/W) | فرمول شیمیایی                              | نام ترکیب   |
|-------------|--|---|
| ۲۴/۸        | $Si_2O_2$                                  | کریستوبالیت   |
| ۲۹/۵        | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$                | آلومینیوم سولفات هیدراته                            |
| ۸/۵         | $Ca(Al_2Si_7O_{18}) \cdot 6H_2O$           | هیولاندیت   |
| ۱۸/۶        | $Si_2O_2$                                  | کوآرتز  |
| ۸/۵         | $Na(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot zH_2O$ | منتموریولونیت                                       |
| ۱۰/۱        | $Na-Ca-Al-Mg-Si-O-H_2O$                    | سیلیکات‌های هیدراته سدیم، کلسیم، منیزیم و آلومینیوم |



شکل ۹- روند جذب نیتريت در غلظت  $0.17 \pm 0.176$  (میلی گرم بر لیتر) و در دمای بهینه ۲۴ درجه سلسیوس توسط دو جاذب بنتونیت احیا شده توسط سورفکتانت (SMB) و بنتونیت احیا شده توسط روش اسیدی- گرمایی در دماهای مختلف



شکل ۷- روند جذب نیتريت در غلظت  $0.17 \pm 0.176$  (میلی گرم بر لیتر) و در pH بهینه ۷ توسط دو جاذب بنتونیت احیا شده توسط سورفکتانت (SMB) و بنتونیت احیا شده توسط روش اسیدی- گرمایی در دماهای مختلف

اصلاحی اسیدی- گرمایی، استفاده از اسید قوی در اصلاح ساختار سبب حذف برخی از عوامل مزاحم از سیستم شبکه‌ای رس بنتونیت گردید و نیز گرما سبب افزایش فاصله لایه‌ای، بهبود ترکیب ساختاری و در نتیجه افزایش میزان جذب آنیونی نسبت به حالت اصلاح نشده گردید.

#### ۴-۲- اثر دما بر جذب آنیونی

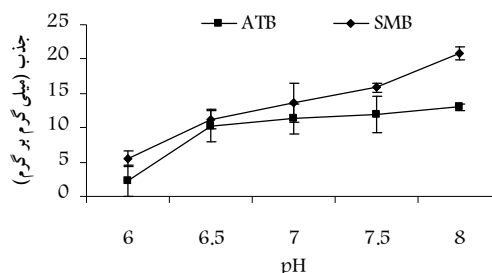
همان طوری که از شکل‌های ۶ و ۷ بر می‌آید، گرما می‌تواند سبب افزایش فعالیت آنیون‌ها و لایه فعال سطحی و در نتیجه افزایش میزان جذب آنیونی شود.

#### ۴-۳- اثر pH بر جذب آنیونی

در مورد جذب آنیون نیترات توسط دو جاذب، pH نقش بسیار مؤثرتری را در مقایسه با جذب نیتريت ایفا می‌نماید (شکل‌های ۸ و ۹). به نظر می‌رسد که افزایش pH سبب افزایش قطبی شدن آنیونی و لایه سورفکتانت شده و در نتیجه سبب افزایش میزان جذب می‌گردد. به نظر می‌رسد که روند افزایش و کاهش که در مورد نیتريت مشاهده می‌گردد به تمایل جذبی لایه سورفکتانت نسبت به نیتريت و همچنین اندازه بار آنیونی و ملکولی نیتريت مربوط باشد. تحقیقاتی در زمینه استفاده از ترکیبات معدنی در حذف ترکیبات نیتروژن‌دار از قبیل آمونیوم از مزارع پرورش ماهی و یا آمونیوم و نیترات از آب‌های زیرزمینی صورت پذیرفته است [۱۷] و [۱۸]. این تحقیقات نشان داده‌اند که ترکیبات معدنی (زئولیت) دارای قابلیت مناسبی برای حذف این آلاینده‌های از آب و پساب هستند.

تحقیقات زیادی در زمینه استفاده از مواد تعویض کننده معدنی (زئولیت‌ها) در حذف ترکیبات باردار مثبت و آمونیاک صورت

برخلاف جذب نیترات، روند جذبی نیتريت توسط دو جاذب، بسیار نامنظم و به صورت افزایشی و کاهشی بود. به نظر می‌رسد که با وجود روند نامنظم جذبی، ترکیب اصلاح شده توسط روش اسیدی- گرمایی تمایل بیشتری نسبت به جذب نیتريت از خود نشان می‌دهد.



شکل ۸- روند جذب نیترات در غلظت  $0.4 \pm 0.386$  (میلی گرم در لیتر) و در دمای بهینه ۲۴ درجه سلسیوس توسط دو جاذب بنتونیت احیا شده توسط سورفکتانت (SMB) و بنتونیت احیا شده توسط روش اسیدی- گرمایی در دماهای مختلف

#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- اثر روش‌های اصلاحی بر ساختار و ترکیب بلورین

از بررسی مقایسه‌ای بین دو ساختار اصلاح شده و نشده بنتونیت این طور استنباط می‌شود که روش‌های اصلاحی سبب تغییر ساختار بلورین و لایه‌ای بنتونیت می‌شود. همان طوری که در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ مشخص است، تیمارهای اعمال شده بر روی نمونه بنتونیت سبب ایجاد این تغییرات می‌شود. گرما در روش اصلاحی توسط سورفکتانت سبب افزایش فاصله بین لایه‌ای و نفوذ بهتر سورفکتانت و در نتیجه افزایش میزان جذب می‌شود. در روش

پذیرفته است [۱۹، ۲۰، ۲۱]. نتایج این تحقیقات نشان داده است که تعویض کننده‌های یونی معدنی در حالت طبیعی تنها به منظور حذف ترکیبات باردار مثبت مورد استفاده قرار می‌گیرند و تمایلی به حذف آنیون‌ها از سیستم‌های پرورشی از خود نشان نمی‌دهند. محققان دیگری به بررسی اثر تصفیه‌گری ترکیبات آلی دیگر از قبیل هیدروژل‌ها به منظور حذف آنیون‌های نیترات، نیتريت، فسفات و سولفات از پساب سیستم مدار بسته آبی پروری پرداخته‌اند. نتایج تحقیقات نشان داده است که این ترکیبات دارای خاصیت جذبی بالایی نسبت به این مواد بودند [۲۲-۲۵].

تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از مواد معدنی (رسها و زئولیت‌ها) اصلاح شده به منظور حذف آلاینده‌های آنیونی صورت نگرفته است. در این تحقیق با استفاده از دو روش مختلف، ساختار رس بنتونیت موجود به منظور حذف آنیون‌های نیتروژن‌دار تغییر یافت و اثر فاکتورهای محیطی دما و pH که هم بر زیست آبیان و هم بر میزان جذب مؤثرند، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فاکتورهای محیطی بر روی میزان جذب آنیونی تأثیر گذارند.

نتایج این تحقیق نشان داد که فاکتورهای محیطی دیگری به غیر از دما و pH مانند حضور یون‌های مزاحمتی و رقابتی، غلظت آنیونی و حضور ترکیبات آلی باردار بر میزان جذب آنیونی مؤثرند و مد نظر قرار گیرند.

اثر pH بر میزان جذب نیترات مؤثرتر از نیتريت بود. نتایج نشان داد که افزایش pH بر میزان جذب نیترات توسط دو جاذب سبب افزایش جذب شد. این عامل می‌تواند به دلیل درجه یونیزاسیون بالاتر آنیون و همچنین بار سطحی جاذب در pH های بالاتر باشد که این دلیل با یافته‌های قبلی برای سایر آنیون‌ها مطابقت دارد [۲۶].

در مورد نیتريت روند منظمی مشاهده نشد. به نظر می‌رسد که این عامل به دلیل حضور سایر یون‌های موجود در محیط و همچنین تمایل کمتر لایه سورفکتانت برای جذب آنیون نیتريت باشد. افزایش دما سبب افزایش میزان جذب دو آنیون شد. افزایش دما

سبب افزایش فعالیت لایه جاذب و افزایش میزان تحرک آنیونی می‌شود که میزان جذب را بالا می‌رود. نتایج این آزمایش نشان داد که بنتونیت اصلاح شده هم به دلیل ارزان بودن مواد اولیه آن و هم به دلیل سادگی در تهیه، می‌تواند به‌عنوان یک جاذب دوگانه کاتیونی و آنیونی و همچنین به‌عنوان یک ابزار قدرتمند جذبی در جذب آنیون‌ها و کاتیون‌ها در سیستم پرورشی مورد استفاده قرار گیرد. تا هم به‌عنوان یک سیستم پالایشی پشتیبان عمل نماید و هم آلودگی‌های حاصله از مواد مختلف موجود در سیستم را تا حد ممکن کاهش دهد. به‌طور کلی این طور می‌توان بیان نمود که استفاده از تعویض کننده‌های یونی بنا به دلایل زیر می‌تواند به‌عنوان ابزاری جدید در سیستم‌های پرورشی مورد توجه قرار گیرد:

- ۱- فراوانی تعویض کننده‌های یونی در طبیعت و ارزان بودن آنها
- ۲- سادگی تهیه فرم اصلاح شده آنها
- ۳- قابلیت بالای جذبی آنها.

#### ۵- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که ترکیبات اصلاح شده معدنی مورد استفاده، قابلیت مناسبی در جذب ترکیبات باردار آنیونی از سیستم‌های پرورشی مدار بسته قزل‌آلا از خود نشان دادند. به این دلیل این ترکیبات می‌توانند به‌عنوان یک ابزار جدید تصفیه‌گر در صنعت آبی پروری مورد استفاده قرار گیرند. همچنین نتایج نشان داد که عواملی از قبیل غلظت آنیونی و حضور عوامل مزاحم و رقابتی نیز بر روند جذب مؤثر هستند که باید در تحقیقات بعدی مورد مطالعه قرار گیرد.

#### ۶- تشکر و قدردانی

به این وسیله از زحمات آقای مهندس عاشوری کارشناس گروه شیلات و محیط زیست دانشگاه تهران که در انجام این تحقیق همکاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

#### ۷- مراجع

- 1- Lio, P.B., and Mayo, R.B. (1974). "Intensified fish culture combining water recirculation with pollution abatement." *Aquaculture*, 3, 61-65.
- 2- Chen, S., Timmons, M. B., Aneshansley, D.J., and Bisogni, J.J. (1993). "Suspended solids characteristics from recirculating aquaculture systems and design implications." *Aquaculture*, 112, 143-155.
- 3- Guo, L., and Li, Zh. (2003). "Effect of nitrogen and phosphorus from fish cage-culture on the communities of a shallow lake in middle Yangtze river basin of China." *Aquaculture*, 226, 201-212.
- 4- Tacon, A., Forster, G.J., and Ian, P. (2003). "Aqua feeds and the environment: Policy implications." *Aquaculture*, 226, 181-189.



- 5- Mumpton, F.A., and Fishman, P.H. (1977). "The application of natural zeolite in animal science and aquaculture." *J. of Animal Science*, 45, 1188-1202.
- 6- Ciambelli, P., Corbo, P., Lumare, F., and Porcelli, C. (1984). "In Zeo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture." *Animal Science*, 31, 25-42.
- 7- Davis, M. E. (1991). "Zeolites and molecular sieves: Not just ordinary catalysts." *American Chemical Society, Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, 1675-1683.
- 8- Bowman, R.S. (2003). "Application of surfactant-modified zeolites to environmental remediation." *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 43-56.
- 9- Espantaleo'na, A.G., Nietoa, J.A., Ferná'ndezb, M., and Marsal, A. (2003). "Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery wastewaters." *Applied Clay Science*, 24, 105-110.
- 10- Krishna, B.S., Murty, D.S.R., and Jai Prakash, B.S. (2001). "Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate." *Applied Clay Science*, 20, 65-71.
- 11- Mena-Duran, C.J., Sun Kou, M.R., Lopez, T., Azamar-Barrios, J.A., Aguilar, D.H., Domí'nguez, M.I., Odriozola, J.A., and Quintana, P. (2007). "Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation." *Applied Surface Science*, 253, 5762-5766.
- 12- Richards, S., and Bouzza, A. (2007). "Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite." *Applied Clay Sciences*, 37, 133-142.
- 13- Zhu, R., Zhu, L., Zhu, J., and Wang, T. (2009). "Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB-A113 intercalated bentonites." *J. of Hazardous Materials*, 26, 201- 206.
- 14- Beaulieu, S. E., Sengco, M. R., and Anderson, D. M. (2005). "Using clay to control harmful algal blooms: Deposition and resuspension of clay/algal flocs." *Harmful Algae*, 4, 123-138.
- 15- Palintest Ltd. Photometer. (2003). Gateshead NE 11 ONS, United Kingdom.
- 16- Mohammadi Dahej, A. (2000). "Identification, determination construction of natural zeolite in shahre Babak and study the adsorption of anions, cations and gases by zeolit." M.Sc. Thesis, Bahonar University, Kerman.
- 17- Torabian, A., and Arian Nejad, Gh. (2000). "Removal of ammonium from rainbow trout fish farms effluent." *J. of Water and Wastewater*, 32, 43-51. (In Persian)
- 18- Soleimani, M., Ansari, A., Haj Abbassi, M.A., and Abedi, J. (2008). "Investigation of nitrate and ammonium removal from groundwater by mineral filters." *J. of Water and Wastewater*, 67, 18-26. (In Persian)
- 19- Dryden, H. T., and Weatherley, L. R. (1989). "Aquaculture water treatment by ion exchange: Continuous Ammonium ion removal with clinoptilolite." *Aquaculture Engineering*, 8, 109-126.
- 20- Dryden, H. T., and 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.
- 21- Emadi, H., Nezhad, J.E., and Pourbagher, H. (2001). "In vitro comparison of zeolite (clinoptilolite) and activated carbon as Ammonia absorbants in fish culture." *Naga*, 24, 18-20.
- 22- Kiussis, D. R., and Koffinas, P. (2005). "Characterization of network morphology in anion binding hydrogels used for wastewater remediation." *Polymer*, 46, 10167-10172.
- 23- Kiussis, D. R., Wheaton, F. W., and Koffinas, P. (1999). "Phosphate binding polymeric hydrogels for Aquaculture wastewater remediation." *Aquaculture Engineering*, 19, 163-178.
- 24- Kioussis, D. D., Smith, R., and Koffinas, P. (2000). "Ammonium perchlorate-binding poly (allylamine hydrochloride) hydrogels for wastewater remediation." *J. of Applied Polymer Science*, 80, 2073-2083.
- 25- Kiussis, D. R., Wheaton, F. W., and Koffinas, P. (2000). "Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels." *Aquaculture Engineering*, 23, 315-332.
- 26- Gök, O., Ozcan, S., and Ozcan, A. (2008). "Adsorption kinetics of naphthalene onto organo-sepiolite from aqueous solutions." *Desalination*, 220, 96-107.