

Removal of Amonium from Rainbow Trout Fish Farms Effluent

Torabian, A. (Ph.D), Arian - nejad, Gh. (Ph.D)

Dept. of Environmental Engineering, University of Tehran.

Abstract

Culture of rainbow trout caused changes in chemical and physical of water quality parameters. These parameters are: BOD, DO, CO₂, TSS, TDS and NH₄. Eventhough these changes are about 1-2 mg/l but with development of fish farms, the cumultive release of these materials can be significant. It depends upon the concentrations at which they are released, and to what extend can cause eutrophication in receiving water.

Filtration is usually used for suspended solids removal and Amonia can be removed by ion exchange or biological filters. Zeolites have been successfully used for removing amonia from aquaculture wastewater Amonia Ions (NH₄⁺) and unionized amonia (NH₃) is highly toxic to fish.

In order to study and determine exchange capacity of domestic zeolites from Semnan and Mianeh provinces mines, a series of isotherms and column tests carried out. The result of this study indiates the amonia was adsorbed by zeolit of semnan and Mianeh and adsorption follows Frenclieh isotherm model. The rate of Zeolit practical adsorption for amonia in standard column by distilled and piped water determined 0.82 and 4.75 mg/g Zeolit respectively.

حذف آمونیوم از پساب مزارع پرورش ماهی قزل آلا با استفاده از زئولیت

علی تراییان* غلامرضا آراین نژاد**

چکیده

پرورش ماهی قزل آلا موجب تغییر مقادیر برخی از فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب می شود این تغییرات عبارتند از: تغییر در مقدار BOD، اکسیژن محلول، دی اکسید کربن محلول، مقدار مواد جامد معلق و محلول در آب و تغییر در میزان آمونیوم. هر چند این تغییرات در حد ۱ تا ۲ میلی گرم در لیتر است اما با توجه به روند توسعه مزارع پرورش ماهی، لازم است به دنبال راهکارهایی به منظور دست یابی به یک توسعه معقول و پایدار بود. استفاده از فیلترهای ریز چشمه و جداسازی مواد جامد معلق تا حدود زیادی از تغییرات یاد شده جلوگیری می کنند. برای کاهش میزان آمونیوم محلول در آب نیز می توان از فیلترهای زیستی یا جاذب های کاتیونی همچون زئولیت سود برد! به منظور بررسی میزان کارایی زئولیت های موجود در معادن داخل کشور در جذب یون آمونیوم اقدام به انجام یک سلسله آزمایش به روش جذب توده ای و جذب به وسیله ستون های تبادل یونی با استفاده از زئولیت استخراج شده از معدن سمنان شد که اهم نتایج این آزمایشات عبارتند از: جذب آمونیوم توسط زئولیت نوع کلینوپتیولایت از مدل فرندلیخ پیروی کرده که در مورد جد اول ۲، ۱ و ۳ با آب مقطر و آب شهری معادلات تعادلی به ترتیب $X/m = 5/9 Ce(1/06)^{-1}$ و $X/m = 1/9 Ce(1/67)^{-1}$ و $X/m = 0/7 Ce(2)^{-1}$ تعیین شد.

میزان حذف عملیاتی زئولیت در آزمایش با ستون استاندارد و استفاده از آب مقطر حاوی کلراید آمونیوم، برای جذب آمونیوم برابر با ۲۶۲/۵ میلی گرم به ازای هر گرم زئولیت ۰/۸۲ میلی گرم تعیین شد. میزان جذب عملیاتی زئولیت در آزمایش با دو ستون متوالی و محلول کلراید آمونیوم تهیه شده از آب شهر برابر با ۱۰۰۰ میلی گرم و به ازای هر گرم زئولیت ۰/۹۱ میلی گرم آمونیوم و میزان جذب کل به ازای هر گرم زئولیت ۴/۷۵ میلی گرم تعیین شد.

* - عضو میات علمی

* - استادیار دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران

اولین مزرعه پرورش ماهی قزل‌آلای ایران در منطقه کرج و با بهره‌گیری از آب رودخانه کرج بنیان نهاده شد. با افزایش آگاهی مردم در زمینه‌های تولید و مصرف ماهی، تعداد مزارع به تدریج رو به فزونی نهاد و در چند سال اخیر، به دلیل توجه بیشتر دولت به این بخش و اعطای اعتبارات بانکی و همچنین سودآوری این حرفه احداث مزارع و توسعه آنها سرعت بیشتری گرفت. تنها در طی یکسال سطح فعال مزارع از ۱۶۵۹۴۴ متر مربع در سال ۷۵ به ۲۲۵۸۸۹ متر مربع در سال ۷۶ رسید و مقدار تولید این گونه پرورش از ۱۸۶۶ تن به ۲۷۱۲ تن رسیده است. البته مصرف سرانه ماهی نیز در کشور پایین است (۲/۵ کیلوگرم در سال به ازای هر نفر) و تا سطح استاندارد جهانی (هشت کیلوگرم در سال به ازای هر نفر) توسعه این بخش با افزایش تولید ماهی در مزارع پرورشی و آب‌های داخلی امکان‌پذیر است. این توسعه باید پایدار باشد، یعنی پی‌آمدهای پس از توسعه خود عامل بازدارنده‌ای برای این روند و همچنین سایر فعالیت‌های جامعه زیستی نشود [۱].

استاندارد پرورش ماهی قزل‌آلای در جدول ۱ آورده شده است. این استانداردها در پی سال‌ها تجارت عملی و انجام پروژه‌های تحقیقاتی تدوین شده‌اند. دمایی که ماهی در آن به تغذیه پرداخته و رشد و نمو می‌نماید، ۱۸-۸ درجه سانتی‌گراد است، اما در دمای ۱۶-۱۵ درجه این ماهی بهترین مقدار رشد را دارد. هرگونه تغییر نامطلوبی در پارامترهای موجود در حد استاندارد موجب کاهش رشد ماهی‌ها شده و در شرایط حادث‌تر مسمومیت و مرگ ماهیان را به دنبال خواهد داشت. از مهمترین عوامل مؤثر در زیست و رشد و نمو ماهیان می‌توان به pH، میزان آمونیاک و CO₂ و نیتريت محلول و کاهش اکسیژن محلول و مواد جامد و یون آمونیوم در آب اشاره کرد.

مقدار DO و CO₂ با استفاده از هواها بهبود می‌یابد و مواد جامد معلق نیز توسط میکرو فیلترها جذب می‌گردد. پارامتر مهمی که در میزان رشد و تولید به صورت فاکتور محدود کننده تأثیر می‌گذارد یون آمونیوم و آمونیاک می‌باشد. آمونیاک به شدت سمی بوده و به سادگی جذب بدن ماهی و میگو می‌گردد.

وقتی میزان آمونیاک موجود در محیط زیاد باشد، غلظت آمونیاک در خون ماهی و میگو و سایر آبزیان رو به افزایش نهاده و آبزیان مجبور به مصرف انرژی برای دفع فعال آن از بدن خود می‌شوند. بنابراین لازم است منبع تولید قسمت اعظم آمونیاک که آمونیوم (NH₄) است را از آب خارج نماییم. یکی از راه‌های مؤثر کاهش غلظت آمونیوم استفاده از ژئولیت است، در یک مزرعه به پرورش قزل‌آلای نزدیک نیوپورت گزارش شده که ۹۷ تا ۹۹٪ NH₄ تولید شده در سیستم چرخشی از طریق ستون ژئولیت از محیط آبی حذف شده است [۲].

این نتایج توسط محققان تأیید شد. همچنین آنها به این نتیجه رسیدند که در طول ۴ هفته آزمایش و استفاده از کلینوپتیلولایت برای برداشت آمونیوم در سلامتی قزل‌آلای تغییری حاصل نشد [۳].

پایپر^۲ (سرویس حیات وحش و ماهی آمریکا) در سال ۱۹۹۱ گزارش داد [۵] در هجری‌های ماهی آزاد و قزل‌آلای که برای کاهش آمونیوم از کلینوپتیلولایت استفاده می‌کنند، میزان نیتروژن آمونیاکی در آبی با جریان ۴/۵-۲/۲ از ۵PPM به کمتر از ۱PPM، کاهش یافت [۴].

در سال ۱۳۷۵، اسلون^۳ و همکارانش [۴] موفق به تولید وزن توده زنده گربه ماهی به میزان ۰/۱۱۲ کیلوگرم در هر لیتر (۳۵۴g/m^۳) در مخازن عمودی در طی ۷ ماه پرورش شدند. در این آزمایش با استفاده از ژئولیت غلظت نیتروژن آمونیاکی به راحتی به کمتر از ۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش داده شد.

در آزمایشی دیگر در یک سیستم پرورش ماهی که بر مبنای ۱۰ درصد تعویض آب و ۹۰ درصد بهبود کیفیت آب طراحی شده و توانایی نگهداری ۸۸۰ تا ۱۳۲۰ کیلوگرم قزل‌آلای ۱۵ تا ۳۰ سانتی متری دارد، آب با جریانی حدود ۱۸۹ لیتر در دقیقه پس از گذشتن از یک تانک پرورش ماهی از ۳ فیلتر متوالی که هر کدام شامل ۰/۱۴ مترمکعب ژئولیت (کلینوپتیلولایت ۲۴×۲۰) بود می‌گذشت [۵].

1- New Port

2- Piper

3- Slone

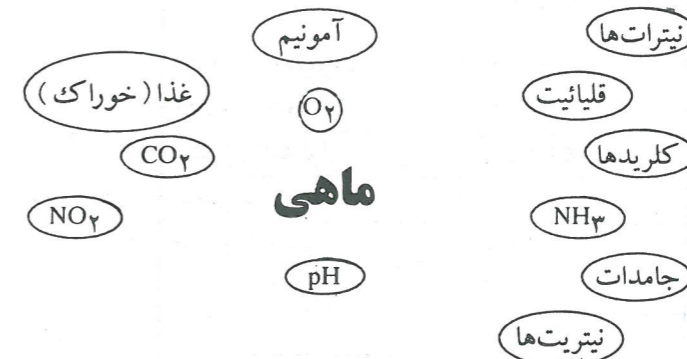
جدول ۱- استانداردهای کیفیت آب

برای پرورش ماهی

پارامتر	غلظت (mg/L)
قلیائیت	۱۰-۴۰۰
آلمینیوم	< ۰/۰۱
(NH ₃) آمونیم	< ۰/۰۲
(TAN) آمونیم	< ۱/۰
آرسنیک	< ۰/۰۵
باریم	۵
کادمیم با	
< ۱۰۰mg/l قلیائیت	۰/۰۰۰۵
> ۱۰۰mg/l قلیائیت	۰/۰۰۰۵
کلسیم	۴-۱۶۰
دی اکسید کربن	۰-۱۰
کلرین	< ۰/۰۰۳
مس با	
< ۱۰۰mg/l قلیائیت	۰/۰۰۰۶
> ۱۰۰mg/l قلیائیت	۰/۰۰۳
اکسیژن نامحلول	اشباع تا ۵
سختی کل	۱۰-۴۰۰
هیدروژن سیانید	< ۰/۰۰۵
سولفید هیدروژن	< ۰/۰۰۳
آهن -	< ۰/۰۱
سرب	< ۰/۰۲
منیزیم	< ۱۵
منگنز	< ۰/۰۱
جیوه	< ۰/۰۲
نیتروژن	کل فشارگاز ۱۱۰٪ <
	۱۰۳٪ < به صورت گاز نیتروژن
(NO ₃) Nitrate نیترات	۳/۰
(NO ₂) Nitrite نیتريت	در آب نرم ۰/۱
نیکل	< ۰/۱
PCB,S	۰/۰۰۲
pH	۶/۵-۸
پتاسیم	< ۵
شوری	درصد < ۵
سیلینم	< ۰/۰۱
نقره	< ۰/۰۰۳
سدیم	۷۵

پارامتر	غلظت (mg/L)
سولفات	< ۵۰
سولفور	< ۱
(TDS) کل جامدات محلول	< ۴۰۰
(TSS) کل جامدات معلق	< ۸۰
اورانیوم	< ۰/۱
وانادیوم	< ۰/۱
روی	< ۰/۰۰۵
زیرکونیوم	< ۰/۰۱

واکنشهای فیزیکی - شیمیایی در یک اکوسیستم



هدف از انجام این تحقیق بررسی کارایی زئولیت معادن سمنان و میانه در حذف آمونیوم و نیز بهبود کیفی پساب با استفاده از هوادهی و فیلتراسیون جهت استفاده مجدد می‌باشد.

روش کار

به منظور تعیین ظرفیت جذب زئولیت استخراجی از معادن داخلی، زئولیت استخراج شده از معدن سمنان و معدن میانه به طور جداگانه در طی دو روش کاری مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت و ایزوترم تعادل جذب برای آنها تعیین شد. با توجه به این که در اکثر موارد با تغییر pH مقدار ماده جذب شده توسط عناصر جاذب متغیر می‌باشد و با توجه به امکان وجود یون‌ها و کاتیون‌های رقیب در آب‌های طبیعی، و آزمایش با دو نوع آب، یکی آب مقطر با $pH=4/2$ دیگری آب لوله کشی شهر با $pH=7/3$ انجام شد.

در پایان زمان مقرر اندازه گیری شد. در تمامی آزمایش‌ها مقدار قرائت شده توسط دستگاه پس از انجام آزمایش و مقدار پیش از آزمایش برابر بوده و بحث تصاعد گاز در این سری آزمایش‌ها منتفی می‌باشد.

جذب به وسیله ستون

در این مرحله یک ستون پیرکس بی‌رنگ به ارتفاع ۱/۵ متر انتخاب گردید و به طور عمودی روی دیوار نصب شد. سپس مقداری از زئولیت سبز رنگ سمنان با شکل هندسی نامشخص و دانه‌بندی از چند میلی‌متر مربع تا ۵۰-۴۰ میلی‌متر مربع (ناهمگون) شسته شده را پس از وزن کردن، در ستون از محل خروج آب در انتهای ستون تا ارتفاع ۹۰ سانتی‌متر ریخته شد. با وزن کردن مقدار باقی مانده و کم کردن آن از مقدار اولیه، مشخص شد که در این حجم از ستون ۳۲۰ گرم زئولیت ریخته شده است. سپس در یک بشکه پلاستیکی ۲۲۰ لیتری مقدار ۲۰۰ لیتر آب مقطر با $pH=5$ و دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد ریخته و با استفاده از پودر کلرید آمونیوم، غلظت یون آمونیوم (NH_4^+) محلول به ۸/۲ میلی‌گرم در لیتر رسید. این محلول به تدریج در طی دوره کاری ستون به یک لگن پلاستیکی که پمپ گریز از مرکز مخصوص انتقال آب به ستون در آن قرار داشت، منتقل می‌شد. با استفاده از یک شیر کنترل در قسمت خروجی ستون، مقدار دبی آب ورودی و خروجی ستون در حد ۱۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه ثابت نگه داشته شد. همچنین به کمک همان شیر کنترل، فشار منفی در بالای ستون ایجاد شد تا به کمک آن ارتفاع آب بالای بستر زئولیت در حد ۱۰-۵ سانتی‌متر ثابت نگاه داشته شده و بدین وسیله یک جریان همسو در کل بستر عملیاتی ایجاد شود. نمونه‌گیری‌های از نیم لیتر اول تا حد ۵ لیتر به فاصله یک لیتر از یکدیگر صورت گرفت و سپس فاصله نمونه‌برداری‌ها به ۵ لیتر افزایش یافت. در طول آزمایش مقدار دبی آب خروجی از ستون با استفاده از یک بستون مدرج اندازه‌گیری می‌شد. در طول انجام آزمایش نیز مقدار pH و غلظت یون آمونیوم هر نمونه اندازه‌گیری و ثبت شد. در روز اول نمونه‌برداری با گذشت ۵۵ لیتر محلول خوراک از ستون انجام شد و سپس ادامه کار به روز بعد موکول شد. در روزهای بعدی

کار نیز همان روند روز اول در مورد جذب تکرار شد.

نتایج و بحث

نتایج حاصل و معادلات ایزوترم با دو نوع زئولیت استخراج شده از معادن میانه و سمنان در جدول‌های ۱، ۳ و ۴ نشان داده شده است. رسم نتایج به دست آمده در نمودار ۱ نشان می‌دهد که جذب از مدل ایزوترم فرنللیخ پیروی می‌کند. نزدیکترین خط به تمام نقاط رسم شد و همان طور که مشاهده می‌شود ضریب زاویه خط که برابر با $\frac{1}{n}$ است معادل ۰/۹۴۳ می‌باشد. بنابراین $n=1/0.943$ مقدار K برابر ۵/۹ به دست می‌آید و معادله فرنللیخ برای زئولیت میانه به شرح زیر خواهد بود:

$$X/m = 5/9 Ce^{(1/0.943)^{-1}}$$

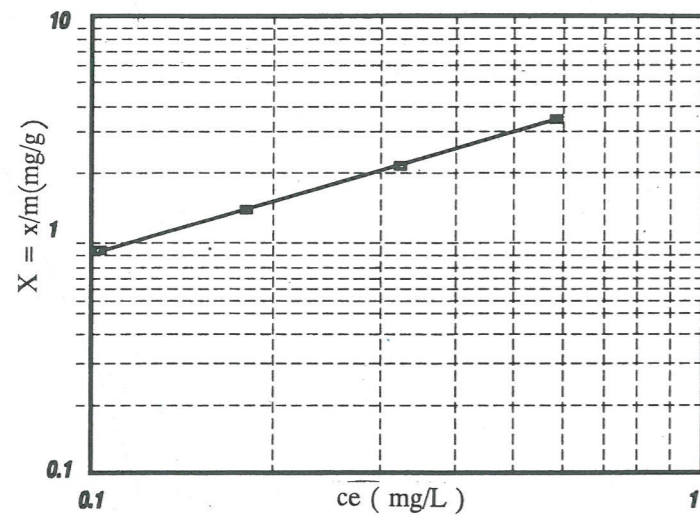
این آزمایش‌ها برای زئولیت سمنان با توجه به جدول ۳ و نمودار ۲ نیز انجام گردید که میزان n و K برای زئولیت سمنان با آب مقطر به ترتیب ۱/۶۷ و ۱/۹ به دست آمد و معادله فرنللیخ برای این زئولیت به شرح زیر است:

$$X/m = 1/9 Ce^{(1/0.67)^{-1}}$$

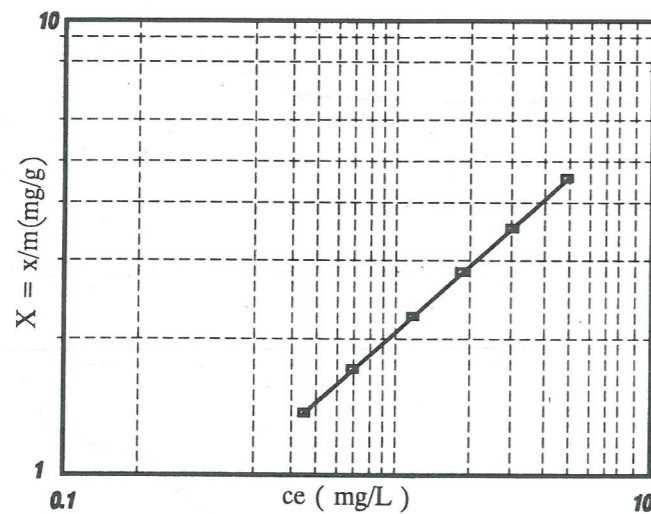
آزمایش‌های فوق با آب مقطر انجام شده بود و نتایج با آب شهر با $pH=7/2$ در جدول ۴ و نمودار ۳ آورده شده است با توجه به نتایج این آزمایش میزان n و K برای زئولیت سمنان نیز معادل ۰/۷ و برآورد می‌شود و معادله فرنللیخ برای زئولیت سمنان با آب شهر به صورت زیر است:

$$X/m = 0/7 Ce^{0/5}$$

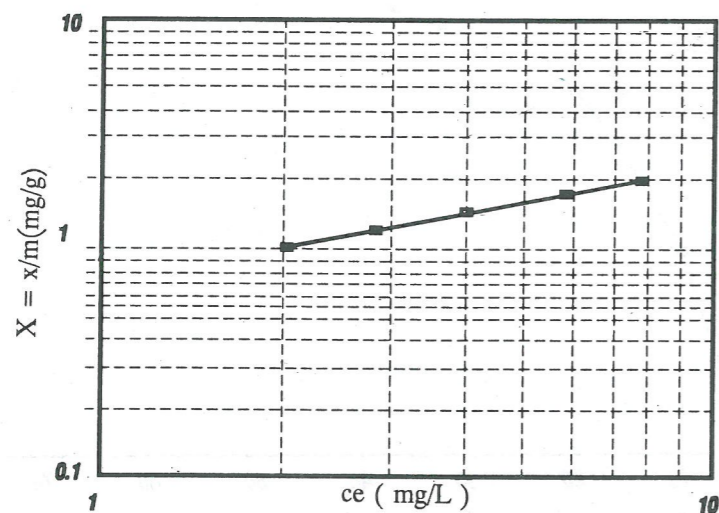
نتایج حاصل از مطالعات جذب در ستون با آب مقطر در نمودار ۴ نشان داده شده است و نقطه شکست قابل قبول معمولاً در حدود ۵ درصد غلظت خوراک اولیه در نظر گرفته می‌شود. با توجه به مساحت زیرمنحنی مقدار جذب عملیاتی ستون معادل ۲۶۲/۵ میلی‌گرم محاسبه شده و با توجه به مقدار زئولیت به کار رفته در ستون که ۳۲۰ گرم بوده است به ازای هر گرم زئولیت ۰/۸۲ میلی‌گرم یون آمونیوم جذب شده است. نظر به این که یون کلسیم و منیزیم به صورت یون رقیب با یون آمونیوم برای جذب توسط زئولیت به رقابت می‌پردازند زمانی که مطالعات جذب با ستون با آب شهر انجام شد از دو ستون استفاده شد که نتایج آن در نمودار ۵ نشان داده شده است. محاسبات انجام شده نشان



نمودار ۱- ایزوترم زئولیت میانه با آب مقطر



نمودار ۲- ایزوترم زئولیت سمنان با آب مقطر



نمودار ۳- ایزوترم زئولیت سمنان با آب شهر

جدول ۲- زئولیت میانه

مقدار زئولیت m(g)	غلظت اولیه C.(mg/l)	غلظت ثانویه Ce(mg/l)	مقدار تغییر C.X	جذب به ازای جرم $\frac{X}{m} = X(\text{mg/g})$
۲	۷/۹	۰/۶	۷/۳	۳/۷۰
۴	۷/۹	۰/۳	۷/۶	۱/۹
۶	۷/۹	۰/۲	۷/۷	۱/۳
۸	۷/۹	۰/۱	۷/۸	۱

جدول ۳- زئولیت سمنان

مقدار زئولیت m(g)	غلظت اولیه C.(mg/l)	غلظت ثانویه Ce(mg/l)	مقدار تغییر C.X	جذب به ازای جرم $\frac{X}{m} = X(\text{mg/g})$
۱	۹/۴	۴/۵	۴/۹	۴/۹
۲	۹/۴	۲/۷	۶/۷	۳/۴
۳	۹/۴	۱/۸	۷/۶	۲/۵
۴	۹/۴	۱/۳	۸/۱	۲
۵	۹/۴	۰/۷	۸/۷	۱/۷
۷	۹/۴	۰/۴	۹	۱/۳

جدول ۴- نتایج ایزوترم زئولیت سمنان

مقدار زئولیت m(g)	غلظت اولیه C.(mg/l)	غلظت ثانویه Ce(mg/l)	مقدار تغییر C.X	جذب به ازای جرم x/m=X(mg/g)	سختی کل ثانویه (mg/l)	سختی کل اولیه (mg/l)
۲	۱۲	۸/۲	۳/۸	۱/۹	۸۰	۵۴
۴	۱۲	۵/۴	۶/۶	۱/۷	۸۰	۳۸
۶	۱۲	۳/۷	۸/۳	۱/۴	۸۰	۳۶
۸	۱۲	۳/۱	۸/۹	۱/۱	۸۰	۳۴
۱۰	۱۲	۲	۱۰	۱	۸۰	۳۰

آزمایشات انجام شده نشان داد که می توان زئولیت را پس از اشباع شدن با آب نمک احیا نمود. به طور خلاصه می توان نتایج تحقیق را به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- آمونیوم توسط زئولیت معادن سمنان و میانه از مدل فرندلیخ پیروی می کند.

۲- چون یون آمونیوم جذب شده توسط زئولیت را می توان با یون سدیم جایگزین نمود در حقیقت زئولیت با آب

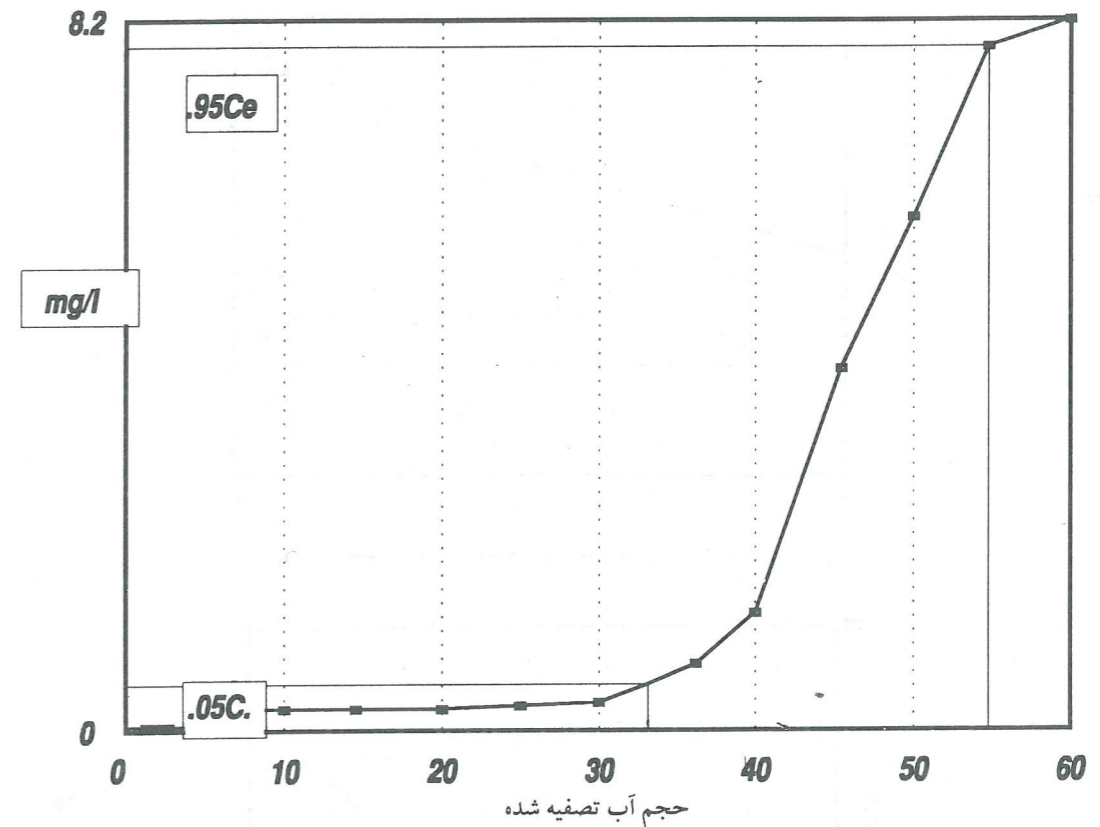
می دهد که ۷۵ درصد ظرفیت جذب ستون اولی به یون های کلسیم و منیزیم مربوط بوده و ۲۵ درصد از ظرفیت آن به یون آمونیوم اختصاص داده شده است و مقدار جذب برای هر گرم زئولیت در این روش ۰/۹۲ می باشد. اگر وزن زئولیت هر ستون با احتساب ۲۵ درصد ستون اول جهت حذف آمونیوم در نظر گرفته شود مقدار جذب برای هر گرم زئولیت به ۴/۷۵ میلی گرم افزایش می یابد. برای احیای ستون ها از آب نمک استفاده شد و

با به کارگیری هواها بهبود می یابد و مواد معلق با فیلتراسیون از آب جدا می شود، لذا می توان از آب خارج شده از مزارع مجدداً استفاده کرد زیرا مشکل عمده پساب پرورش ماهی یون آمونیوم و آمونیاک می باشد که با استفاده از زئولیت این مشکل از بین می رود.

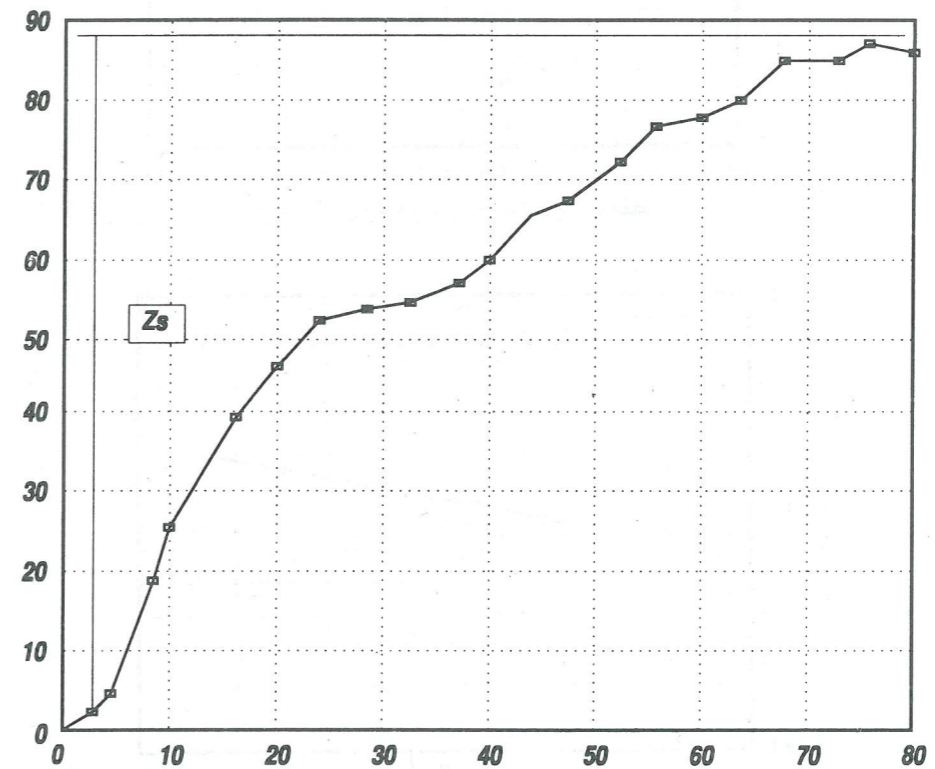
نمک، احیای شده و جهت احیای آن از آب نمک استفاده نمود و آزمایش های انجام شده این موضوع را تأیید می نماید. به این ترتیب می توان آمونیاک را که مهم ترین آلاینده در پساب پرورش ماهی می باشد توسط زئولیت جدا کرده و زئولیت را مجدداً با آب نمک احیاء نمود. نظر به این که مقدار CO_2 و DO

منابع و مراجع

- ۱- آرین نژاد، غلامرضا، (۱۳۷۷)، ارزیابی آلاینده‌های پساب مزارع پرورش ماهی قزل‌آلا و برنامه‌ریزی برای تصفیه و استفاده مجدد از آب، پایان نامه کارشناسی ارشد، مدیریت و برنامه‌ریزی محیط زیست دانشگاه تهران.
- 2- Boyd, C. E. (1992). " *Water Quality Management for Pond Fish Culture* ", - fifth edition - Silver Scientific publication Company, NEW YORK.
- 3- Hopkinson, S. (1992). " *Commercial Fresh Water Culture of Rainbow Trout in British Columbia* ", Ministry of Agriculture, fisheries and food Aquaculture and commercinl fisheries Branch.
- 4- Wilson G. P. & Frederick A. M. P. (1984). " *Use of Natural zeolites in Agriculture and Aquaculture International Committe on Natural zeolites* ". West Wiew Press, Inc. Colorado, U.S.A.
- 5- KLCNTA, G. W. (1991). " *Fish for Future : Concepts and Methods of Intensive Aqaculture - Textmember 5. Idaho forest, Wildlife and Range Experiment Station College of Forestry* ", Willdife and Renge Sincnes University of Idaho. U.S.A.



نمودار ۴- نمایش منطقه جذب عملیاتی زئولیت با استفاده از یک ستون و آب مقطر



نمودار ۵- نمایش منطقه مربوط به جذب عملیاتی و جذب کل زئولیت با استفاده از دو ستون و آب شهر