



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار
شهرداری تهران

ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - ۱۳۹۱

مروری بر استفاده از جاذب‌های کربن فعال، ژئولیت و رزین‌ها در تصفیه آب و فاضلاب

اسید احمد میرباقری (استاد دانشکده عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی، تهران، ایران)

Email: mirbagheri@kntu.ac.ir

۲مریم سینایی‌نژاد، ۳ نادر بیگلری‌جو، ۴ سیاوش احمدی (کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی،

تهران، ایران)

Email: ²msinaeenejaud@yahoo.com, ³nader.biglary@gmail.com, ⁴siavashmadi.66@gmail.com

چکیده

امروزه فرآیند جذب به عنوان راهکاری ساده و مفید در تصفیه آب و فاضلاب در بسیاری از موارد عملی و تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در تحقیق حاضر، ژئولیت، کربن فعال و رزین به عنوان سه دسته اصلی از جاذب، مورد بررسی قرار می‌گیرند. ژئولیت با ساختار آلومیناسیلیکاتی و قابلیت تعویض کاتیونی، جاذب مناسبی برای حذف آمونیوم، فلزات سنگین، آنیون‌های غیرآلی و مواد آلی می‌باشند. به علاوه، کربن فعال با ساختاری آمورف و متخلخل از گرافیت و با داشتن خصوصیات مانند سطح ویژه بالا و طیف گسترده عملکرد سطحی، در تصفیه آب بسیار رایج می‌باشد. چوب، زغال سنگ، پوست نارگیل، خاک برگ و بسیاری از ضایعات صنعتی کربن‌دار طی فرآیندهای فیزیکی-حرارتی و یا شیمیایی در تولید کربن فعال به کار برده می‌شوند. کربن فعال به صورت معمول و یا اصلاح شده در حذف انواع فلزات سنگین، ترکیبات آلی آروماتیک مانند فنول‌ها، آنیون‌های محلول و انواع ریز آلاینده‌ها کاربرد دارد. از طرفی، جاذب‌های پلیمری در چند دهه اخیر جایگزین مناسبی برای کربن فعال شده‌اند. رزین‌ها معمولاً پایه پلیمری، از جنس استرن دارند و در ساختمان شیمیایی ماکرومولکول آنها عوامل اسیدی و یا بازی وجود دارد که در واقع عوامل اصلی تبادل یونها محسوب می‌شوند و به دو دسته رزین‌های یونی R-H و رزین‌های آنیونی R-OH تقسیم می‌شوند. از رزین‌ها در حذف مواد آلی و غیر آلی مانند فلزات سنگین، رنگ، فنول، بنتازون و سورفاکتانت استفاده می‌شود.

کلمات کلیدی

ژئولیت، کربن فعال، رزین، جاذب، فلزات سنگین، مواد آلی.



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار
شهرداری تهران

ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - ۱۳۹۱

۱. مقدمه

مواد پایه کربنی طیف وسیعی از جاذب‌های صنعتی را تشکیل می‌دهند که شاخص‌ترین آنها کربن فعال است. کربن فعال نوعی گرافیت آمورف و به شدت متخلخل است. سطح ویژه بالا ($1500-500 \frac{m^2}{g}$)، تخلخل زیاد و طیف وسیع عملکرد سطحی، کربن فعال را به یک جاذب پرکاربرد تبدیل کرده‌است. خصوصیات کربن فعال به ماده خامی که از آن تولید شده مانند (چوب، زغال سنگ، لیگنین، پوست نارگیل و غیره) و نحوه فعال‌سازی بستگی دارد. فرایند فعال‌سازی کربن باعث ایجاد فضا بین کریستال‌های ابتدایی گرافیت شده و علاوه بر آن باعث ایجاد ترک‌هایی در ساختار متخلخل کربن، موازی و یا عمود بر صفحات گرافیت، می‌شود. بدین شکل سطح ویژه کربن افزایش می‌یابد. فرایند فعال‌سازی به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود. در فرایند فیزیکی در ابتدا ماده خام $500-600$ درجه سانتیگراد حرارت داده می‌شود تا مواد فرار آن تخلیه گردد. سپس گازهای اکسیدی مانند CO_2 با دمای $1000-800$ درجه سانتیگراد به آن دمیده می‌شود که باعث توسعه تخلخل و سطح ویژه آن می‌شود. در فرایند شیمیایی به کمک افزودنی‌هایی مانند کلریدهای فلزی و اسید سولفوریک دمای فعال‌سازی به $400-200$ درجه سانتیگراد تقلیل می‌یابد [۱]. مطالعات صورت گرفته بر کربن فعال به عنوان جاذب آلاینده‌های آب، نشانگر عملکرد بالای آن در حذف گسترده وسیعی از آلاینده‌هاست.

جاذب‌های پلیمری در چند دهه اخیر جایگزین مناسبی برای کربن فعال شده‌اند. رزین‌ها معمولاً "پایه پلیمری"، از جنس ترکیباتی چون استرن هستند که با دی‌ونیل بنزن ترکیب شده و بصورت پلیمر در می‌آیند و عوامل تبادل کننده یون‌ها از طریق پیوندهای شیمیایی و یا پلیمریزاسیون روی پلیمرها متصل می‌گردند. در ساختمان شیمیایی ماکرومولکول آنها عوامل اسیدی و یا بازی وجود دارد که در واقع عوامل اصلی تبادل یونها محسوب می‌شوند. کشف پدیده تبادل یونی به اواسط قرن نوزدهم برمی‌گردد که سولفات آمونیوم در حین عبور از یک لوله پر از خاک، به سولفات کلسیم تغییر شکل پیدا نمود. رزین‌ها از نظر ساختار به دو گروه رزینهای درشت حفره (دارای منافذ بزرگ) و رزینهای نوع ژلی تقسیم می‌شوند. ساختار ماکرومولکولی هر دو نوع را می‌توان از طریق کوپلیمریزاسیون استایرن و دی‌ونیل بنزن به دست آورد. فرق این دو نوع ساختار در میزان تخلخل آنهاست. افزایش انشعابات جانبی، مقاومت مکانیکی آنها را در برابر تنش‌های فیزیکی و شیمیایی افزایش می‌دهد.

زئولیت با ساختار ویژه فضائی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، حفظ ساختار در دمای بالا، قیمت پائین و توزیع فراوان در جهان باعث شده تا به عنوان یک حذف‌کننده مورد توجه قرار گیرد. قابلیت جذب بعضی از زئولیت‌ها تا ۳۰ درصد وزن آنهاست. زئولیت بطور طبیعی در دریاچه‌های قلیائی و نمکی، سیستم‌های باز آبهای زیرزمینی، رسوبات عمیق دریاها و همچنین در خاک‌های قلیائی تشکیل می‌شود. در ساختمان سه بعدی زئولیت، کانال‌های بزرگی شامل سایت‌های با بار منفی، ناشی از جایگزینی یون Al^{+3} به جای یون Si^{+4} در ساختمان تراهدرال، که با اتمهای اکسیژن در حلقه‌ها به اشتراک گذاشته شده است و حفره‌های آن با کاتیون‌هایی که پیوند ضعیفی در ساختمان کانی برای خنثی کردن بار دارند، اشغال شده است. زئولیت‌ها شامل انواع مختلفی سایت‌های کاتیونی هستند. در مجموع بار منفی آنیون‌ها، با کاتیون‌هایی که در ساختمان و درون کانال‌ها قرار گرفته‌اند خنثی می‌شود و بنابراین می‌تواند با یونهای عناصر سنگین جایگزین شوند [۲]. زئولیت‌ها به دو دسته زئولیت معدنی (طبیعی) و زئولیت مصنوعی تقسیم می‌شوند. زئولیت‌های طبیعی متفاوتی در دنیا وجود دارد که از آن جمله می‌توان به کلینوپتیلولیت، مordenیت، فیلیپسیت، شابازیت، استیل‌بیت و بسیاری انواع دیگر اشاره کرد. در این میان کلینوپتیلولیت رایج‌ترین زئولیت طبیعی می‌باشد. در ساختار زئولیت سه جز نسبتاً "مستقل تحت عنوان کالبد آلومیناسیلیکات، کاتیون‌های قابل



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار
شهرداری تهران

ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - ۱۳۹۱

تعویض و آب زئولیتی وجود دارد. رفتار زئولیت به فاکتورهای مختلفی از جمله ساختار کالبد زئولیت، اندازه و شکل یون، چگالی بار کالبد آنیونی، بار آنیونی و غلظت محلول الکترولیت خارجی بستگی دارد [۳].

۲. کربن فعال

۱.۲ اصلاح کربن فعال

فرآیندهای متفاوت به منظور بالا بردن ظرفیت جذب جاذبها و همچنین استفاده آنها در حذف آلایندههای معین، اعمال می شود. از بین این فرآیندها می توان به اکسیداسیون، سولفور کردن، نیتروژنه کردن و فعال سازی توسط لیگندهای (Ligand) هماهنگ اشاره کرد.

اکسیداسیون: نیتریک اسید، هیدروژن پراکسید و ازن جهت اکسیداسیون کربن فعال مورد استفاده قرار می گیرند. طی این فرآیند میزان اسیدهای اکسیژنه در سطح کربن فعال زیاد می شوند و در نتیجه میزان قطبیت آن افزایش پیدا می کند. بدین ترتیب گرایش کربن فعال با بار منفی در جذب یونهای مثبت مانند یونهای فلزی افزایش می یابد. از سوی دیگر، اسیدهای اکسیژنه تشکیل شده بر سطح کربن فعال می توانند به عنوان عامل تعویض یونی عمل کرده و با آزاد کردن پروتون در محیط آبی، یونهای فلزی را جذب کند [۴].

سولفوراسیون: کربن و سولفور تشکیل ترکیباتی با پایداری حرارتی بالا می دهند. سولفوراسیون کربن فعال باعث ایجاد ترکیباتی مانند سولفیدها، هیدروسولفیدها، ترکیباتی شامل $S=O$ و $C-S$ ، $S-S$ ، $C=S$ و حلقه های S_6 و S_8 در سطح کربن می شود و میزان سولفور موجود را به خصوص در سطح افزایش می دهند. اما ساختار متخلخل سطح کربن تخریب می شود و سطح ویژه BET آن کاهش می یابد [۴].

نیتروژنه کردن: نیتروژنه کردن کربن فعال به طور قابل ملاحظه ای قطبیت سطحی کربن فعال و در نتیجه تمایل آن در جذب آلایندههای قطبی را افزایش می دهد. جهت نیتروژنه کردن کربن فعال به طور معمول از آمونیاک (NH_3)، به تنهایی و یا پس از پیش اکسیداسیون کربن توسط HNO_3 استفاده می شود. با این عمل نه تنها ساختار شیمیایی سطح کربن تغییر می کند، بلکه تخلخل سطح آن دچار تغییرات می شود و باعث افزایش سطح ویژه و ریز تخلخل کربن فعال می شود [۴].

۲.۲ کاربردهای کربن فعال

کربن فعال به شکل های پودر، فیبر و دانه ای در حذف فلزات سنگینی مانند کروم، آلاینده های گازی مانند فنول و بسیاری از ریز آلاینده ها مورد استفاده قرار گرفته اند که به ترتیب بحث می گردند.

کروم سه و شش ظرفیتی: فرآیند جذب کروم شش ظرفیتی طی دو واکنش سطحی جذب و کاهش صورت می گیرد. هر دو واکنش وابسته به ساختار تخلخل و عملکرد سطحی کربن فعال هستند. از سوی دیگر میزان جذب به PH وابسته بوده و در PH حدود ۵-۶ به حداکثر مقدار خود می رسد. قابلیت جذب کروم سه ظرفیتی به مراتب کمتر از کروم شش ظرفیتی است. جهت افزایش میزان جذب کروم سه ظرفیتی می توان از کربن اصلاح شده توسط اکسیداسیون استفاده کرد. اسیدهای تشکیل شده در سطح کربن فعال در اثر اکسیداسیون باعث سهولت جذب کروم سه ظرفیتی می شوند. اما مانع جذب کروم شش ظرفیتی می گردند [۱].

فنول: فرآیندهای متفاوتی در جذب فنول توسط کربن فعال دخالت دارند. میزان جذب فنول با تغییرات PH به شدت تغییر می کند. جاذبه الکترواستاتیکی سطح کربن فعال نیز میل ترکیبی آن با آنیون فنول را افزایش می دهد. از آنجا که واکنش جذب فنول بر سطح کربن فعال گرمازاست، افزایش دما باید باعث کاهش فرآیند جذب شود اما وابستگی واکنش به دما به



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشکده محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار
شهرداری تهران

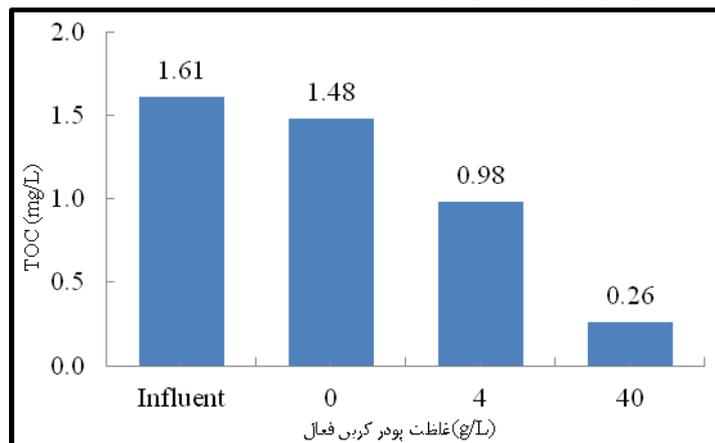
ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

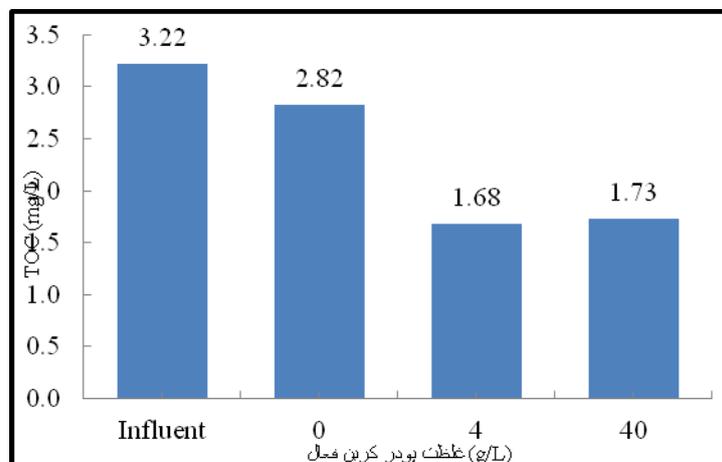
تهران - ۱۳۹۱

اندازه‌های کم است که می‌توان از کربن فعال در دامنه وسیع‌ای از دما استفاده کرد [۵].

از کربن فعال می‌توان در ترکیب با سایر سیستم‌های تصفیه استفاده کرد. یکی از سیستم‌های موفق استفاده از پودر کربن فعال در سیستم‌های غشائی است. کربن فعال توانایی جذب مولفه‌های کدورت که می‌توانند از غشا عبور کنند را داراست. از سوی دیگر پودر کربن فعال لایه‌ای بر روی غشا تشکیل می‌دهد و یک پیش فیلتراسیون انجام می‌گیرد. در تحقیقات صورت گرفته مشاهده می‌شود که استفاده از پودر کربن فعال با غلظت‌های ۴-۴۰ (gr/lit) در یک سیستم میکروفیلتر، TOC به ترتیب به میزان ۷/۸، ۳۹ و ۸۴٪ کاهش یافته است (شکل-۱). این نتیجه نشان دهنده حذف مواد محلول در این سیستم است. اندازه‌گیری میزان اشعه UV جذب شده توسط DOC، که نشان دهنده وجود و میزان ترکیبات آلی ریز و پتانسیل تشکیل تری‌هالومتان‌ها و سایر ترکیبات حاصل از گندزدایی در فرآیند کلرزی است، نیز نشان دهنده نتایج مشابه می‌باشد. شکل-۲ نشان دهنده آن است که استفاده از پودر کربن فعال با غلظت ۴ (gr/lit) باعث کاهش ۴۸٪ نسبت UV جذب شده بر DOC، در مقابل کاهش ۱۲٪ آن در حالت بدون پودر کربن فعال می‌باشد [۶].



شکل ۱: متوسط TOC ورودی و خروجی در غلظت‌های متفاوت پودر کربن فعال



شکل ۲: متوسط نسبت UV جذب شده بر DOC ورودی و خروجی در غلظت‌های متفاوت پودر کربن فعال



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صحت، معدن و تجارت
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار
شهرداری تهران

ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - ۱۳۹۱

۳.۲. کاربرد کربن فعال اصلاح شده

کربن فعال اکسید شده به دلیل بار منفی سطحی و خاصیت تعویض یونی دارای عملکرد بالایی در جذب فلزات سنگین است. کربن فعال سولفور در جذب انواع ترکیبات فلزی مانند $HgCl_2$ ، $Hg(II)$ ، $Cd(II)$ ، $Pb(II)$ ، $Cu(II)$ ، $Zn(II)$ و $Cr(VI)$ که میل ترکیبی با سولفور دارند، کاربرد دارد. روش سولفور کردن کربن فعال، PH آب و دمای جذب بر میزان جذب این ترکیبات موثر است.

کربن فعال نیتروژنه در اکسیداسیون کاتالیسی محیط‌های آبی و جذب/اکسیداسیون ترکیبات آلی فرار مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از این نوع کربن فعال اصلاح شده در حذف انواع ترکیبات آلاینده‌ها شامل یون‌های فلز $Pb(II)$ ، $Cu(II)$ ، $Hg(II)$ و $Cd(II)$ ، آنیون‌ها (CN^-) ، (ClO_4^-) ، (AsO_4^{3-}) ، ترکیبات آلی (بنزیک اسید، فنول، آترازین) و مواد آلی طبیعی استفاده می‌شود [۴].

۳. رزین‌ها

رزین‌های صنعتی در تصفیه آب به چهار دسته تقسیم می‌شوند

الف) کاتیونی اسیدی قوی (SAC) ب) کاتیونی اسیدی ضعیف (WAC) ج) آنیونی بازی قوی (SBA) د) آنیونی بازی ضعیف (WBA)

رزین‌های SAC قادرند بازهای قوی را خنثی نموده و نمک‌های خنثی را به اسیدهای معادلشان تبدیل نمایند. رزین‌های SBR قادرند اسیدهای قوی را خنثی کنند و نمک‌های خنثی را به بازهای مربوط تبدیل نمایند. این رزین‌ها در بسیاری از کاربردهای سختی‌زدایی و یا نمک‌زدایی کامل آب، به کار گرفته می‌شوند. رزین‌های SAC وقتی برای نمک‌زدایی به کار گرفته می‌شوند، با استفاده از گروه فعال (HCO_3^-) کلیه کاتیون‌های آب خام را حذف نموده، آنها را با یون هیدروژن جایگزین می‌کنند. واکنش تبدالی برگشت‌پذیر است. در زمانی که ظرفیت تبادل تقلیل پیدا کند، رزین را می‌توان با یک اسید معدنی دوباره احیاء کرد.

رزین‌های تبادل کننده یونی از نوع کاتیونی اسیدی ضعیف (WAC) فعالیت خود را مدیون گروه کربوکسیلیک $(COOH)$ هستند. واکنش‌ها نیز برگشت پذیرند و اجازه می‌دهند WAC را پس از اشباع به حالت احیاء شده بازگرداند. رزین‌های WAC قادر نیستند که کلیه کاتیون‌ها را از بیشتر آنها حذف کنند. نقطه قوت این رزین‌ها، بازده بالای آنها در مقایسه با رزین‌های SAC است. این بازده بالا مقدار اسید مورد نیاز را برای احیای رزین کاهش می‌دهد و بنابراین مشکلات مربوط به اسید دورریز را به حداقل می‌رساند. رزین‌های کاتیونی اسیدی ضعیف در مرحله اولیه تصفیه و به همراه رزین‌های کاتیونی قوی که دارای سیکل سدیم هستند، برای سختی‌زدایی و قلیایت‌زدایی آب‌هایی که قلیایت و سختی زیادی دارند به کار می‌روند. در سیستم‌های نمک‌زدایی کامل استفاده از WAC و SAC به صورت توأم مجموع مزایای بازده و صرفه اقتصادی بالای استفاده از WAC، توانایی زیاد تبادل یونی SAC را در بر خواهد داشت.

رزین‌های SBR فعالیت خود را مدیون گروه‌های فعال آمونیوم چهار ظرفیتی هستند. دو نوع از گروه‌های آمونیوم چهار ظرفیتی با نام‌های نوع اول و نوع دوم به کار برده می‌شوند. نوع اول موضعی با سه گروه متیل دارد. در نوع دوم یک گروه متیل با گروه اتانول جایگزین شده است. رزین نوع اول پایداری بیشتری از رزین نوع دوم داشته و قادر است اسیدهای ضعیف یونیزه شده بیشتری را حذف نماید. رزین نوع دوم بازده احیای بالاتری داشته و ظرفیت بالاتری برای مقدار مشابه مواد شیمیایی احیاء کننده دارد. مانند رزین‌های کاتیونی این واکنش برگشت پذیر است و این امکان را به وجود می‌آورد که رزین، با یک باز قوی



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار
شهرداری تهران

ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - ۱۳۹۱

مثل سود احیاء شده و به شکل و حالت هیدروکسی باز گردد.

فعالیت رزین‌های بازی ضعیف WBA از گروه‌های آمین‌های نوع اول (R-NH₂)، نوع دوم (R-NH-R) و نوع سوم (R-N-R₂) ناشی می‌گردد. رزین‌های (WBA) به راحتی، اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید هیروکلریک را حذف می‌کنند. رزین‌های WBA مشخصه‌های کارایی مشابهی با رزین‌های WAC را دارند و با سود یا سودالش و یا آمونیاک احیاء می‌شوند. رزین‌های WBA نسبت به رزین‌های SBA در مقابل آلودگی‌های آلی که در بیشتر آب‌های آشامیدنی وجود دارند مقاوم‌ترند. آنها را می‌توان در بالادست رزین‌های SBA برای بالا بردن کارایی احیاء و همچنین حفاظت از رزین‌های SBA به کار برد.

۱.۳. ترتیب گزینش حذف در رزین‌ها

یون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی بیش از یون‌های یک ظرفیتی توسط رزین جذب می‌شوند. حتی برای یون‌های با ظرفیت یکسان نیز ضریب گزینش متفاوت است و معمولاً "هرچه وزن مولکولی بیشتر باشد و یا اندازه یون کوچکتر باشد تمایل جذب افزایش می‌یابد. در جدول ۱، آنیون‌ها و کاتیون‌های قابل حذف توسط رزین و ترتیب عمومی انتخاب یون‌ها در آب‌های شامل TDS کمتر از ۱۰۰۰ ppm آورده شده است [۷].

جدول ۱: نحوه گزینش رزین‌ها در حذف یون‌ها

کاتیون‌ها	آنیون‌ها
Fe ³⁺	Cro ₄ ²⁻
Al ³⁺	So ₄ ²⁻
Pb ²⁺	So ₃ ²⁻
Sr ²⁺	HPO ₄ ²⁻
Cd ²⁺	CNS ⁻
Zn ²⁺	CNO ⁻
Cu ²⁺	NO ₃ ⁻
Fe ²⁺	NO ₂ ⁻
Mn ²⁺	Br ⁻
Ca ²⁺	Cl ⁻
Mg ²⁺	CN ⁻
K ⁺	HCO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	HSio ₃ ⁻
Na ⁺	OH ⁻
H ⁺	F ⁻

۳.۲. کاربردهای تبادل یونی

حذف فنول‌ها: فنول‌ها آلاینده‌هایی سمی هستند که ممکن است به صورت توده‌ای در محیط زیست جمع شوند. از منابع تولید فنول می‌توان صنایع تولید زغال سنگ، پلاستیک، مواد ضد عفونی کننده، داروسازی، صنایع فولاد، فاضلاب‌های خانگی را نام برد. رزین‌ها توانایی جذب فنول‌ها را از محلول‌های آبی دارند [۸].



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار
شهرداری تهران

ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - ۱۳۹۱

- حذف روی: فلزات سنگین از منابع مهم آلوده کننده اند. Zn ماده‌ای ضروری برای حیات است اما دوزهای بالای آن سمی، مضر، غیرقابل تجزیه بیولوژیکی و سبب بیماری و اختلال است. تعویض یونی راهی مناسب برای حذف Zn به شمار می‌رود. بنابراین رزین‌های تعویض یونی برای حذف این ماده مناسب است [۹].
- حذف جیوه: رزین‌ها توانایی بالایی در حذف جیوه دارند. قابل ذکر است که با تغییر PH توانایی حذف تغییر خواهد کرد. با افزایش PH جذب کاهش می‌یابد، علاوه بر این در طول جذب، با گذشت زمان، PH کم می‌شود [۱۰].
- حذف سورفاکتانت‌ها: سورفاکتانت‌ها جزء اصلی در مواد شوینده ارزان قیمت هستند. تقریباً "سالانه ده میلیون تن سورفاکتانت در سراسر جهان تولید می‌شود. رزین‌ها ماده مناسبی برای حذف این مواد محسوب می‌شوند [۱۱].
- رزین‌های تبادل یونی مغناطیسی: نوعی از رزین‌ها وجود دارند که می‌توانند یونهای آلی را از آب حذف کنند، مانند رزین‌های MIEX. رزین‌های MIEX شبیه رزین‌های متعارف هستند با این تفاوت که قدرت تبادل یونی بالایی دارند و ساختار آنها مقداری با رزین‌های معمولی متفاوت است. سایز کوچک ذره‌های آن سطح خارجی بالایی را نتیجه می‌دهد که نتیجه آن حذف سریعتر DOC و ظرفیت احیای بالاتر است [۱۲].
- حذف بنتازون: آبهای زیرزمینی و آبهای سطحی از بنتازون که نوعی علف‌کش است پر شده و این افزایش بنتازون اثری منفی روی پوست، دید و سلامتی دارد. بنتازون یک ماده آلی با قابلیت یونیزه شدن است. طبق آزمایشات انجام شده، بنتازون می‌تواند طی سی دقیقه جذب رزینهای MIEX شود [۱۳].

۴. زئولیت

امروزه روش جذب به عنوان راهکاری مناسب برای تصفیه آب و فاضلاب شناخته می‌شود. دو روش اصلاح زئولیت طبیعی تحت عنوان اصلاح اسیدی (بازی) و اصلاح سورفاکتانت وجود دارد. در روش اصلاح اسید (باز)، دو روند اصلی اصلاح وجود دارد که می‌تواند برای ایجاد پروتون تعویضی زئولیت استفاده شود. روند اول تعویض آمونیوم بعد از کلسیته شدن و روند دوم تعویض مستقیم یونی با محلول رقیق شده اسیدی می‌باشد. روش تعویض آمونیوم می‌تواند ساختار پایداری به وجود آورد در حالی که روش اسید رقیق شده باعث کاهش پایداری حرارتی می‌گردد. همچنین می‌توان گفت روش اسید رقیق شده ظرفیت کاتیونی را کاهش می‌دهد اما می‌تواند باعث افزایش نسبت سیلیس به آلومینیوم شود. به علت بار منفی شبکه، زئولیت طبیعی گرایش کمی به آنیون‌ها دارد، در نتیجه قدرت جذب پائینی برای مواد آلی در محلول‌های آبی را دارد. برای تغییر در خواص سطحی، یک روش اصلاح استفاده از سورفاکتانت‌های آلی می‌باشد [۳]. کاربردهای زئولیت در تصفیه آب و فاضلاب شامل حذف آمونیوم، فلزات سنگین، آنیون‌های غیرآلی و مواد آلی می‌شود.

الف: آمونیوم: به عنوان یک عامل در تعویض کاتیونی، زئولیت به طور گسترده برای حذف آلاینده‌های کاتیونی استفاده می‌گردد. دلیل این جایگزینی بار منفی داخل حفرات زئولیت است که با یون‌های مثبت مثل سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم به تعادل می‌رسد. این کاتیون‌ها، به راحتی با کاتیون‌هایی مثل NH_4^+ در آب و فاضلاب، CS^+ و Sr^{2+} در فاضلاب‌های هسته‌ای تعویض می‌شوند. آمونیوم به عنوان یون نیتروژن در محلول‌های آبی یافت می‌شود. آلودگی آمونیوم غالباً ناشی از فاضلاب شهری، فاضلاب کارخانه‌های تولید کود و زباله‌های کشاورزی است. در سالهای اخیر روش‌های متعددی برای حذف آمونیوم از آب و فاضلاب ابداع شده است که از آن جمله می‌توان به تصفیه بیولوژیکی و استفاده از جاذب‌ها اشاره کرد. زئولیت طبیعی به عنوان یکی از کارآمدترین جاذب‌ها در حذف آمونیوم شناخته می‌شود [۳].

ب: فلزات سنگین: آلودگی فلزات سنگین در آب‌ها طی سالهای اخیر به شدت افزایش یافته و این امر نتیجه افزایش



انجمن مهندسی محیط زیست ایران

ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران- ۱۳۹۱



جمعیت و فعالیت‌های صنعتی شهرها می باشد. حضور فلزات سنگین در محیط باعث نگرانی‌های ناشی از اثرات سمی آنها دارد. اثرات مخرب و مضر فلزات سنگین بر انسان‌ها، حیوانات و گیاهان همواره باعث نگرانی از این عناصر می‌شود. فلزاتی از قبیل جیوه، سرب، نقره، مس، کروم، روی، نیکل، کبالت و منگنز جز معمول‌ترین فلزات سنگین موجود در آب‌های آلوده هستند. زئولیت‌های اصلاح شده توسط NaCl و CH_3COONa قدرت جذب ۲۵-۳۰ درصدی Ni^{2+} را دارد. همچنین تحقیقات قبلی نشان دادند یون سرب به خوبی توسط زئولیت به دام می‌افتد. همچنین مطالعات بیشتر نشان داد اصلاح زئولیت توسط NaCl باعث گیرافتادن فلزات سنگین بیشتری می‌شود. برای تعویض کاتیونی فلزات سنگین در فاضلاب، انتخاب کاتیون‌ها توسط زئولیت اهمیت زیادی دارد. محققان دریافتند که Pb بیشترین گرایش تعویض کاتیونی برای اکثر زئولیت‌ها را دارد. لازم به ذکر است که اولویت در انتخاب تعویض کاتیونی به غلظت یون و PH محلول نیز بستگی دارد. به علاوه، در جذب فلزات سنگین توسط زئولیت باید سینتیک تعویض یونی نیز در نظر گرفته شود [۳]. جدول ۲ نحوه گزینش زئولیت در جذب فلزات سنگین را نشان می‌دهد.

ج: آنیون‌های غیرآلی: آنیون‌های غیرآلی شامل انواع یونهای اسیدی، شبه فلزات و آنیون‌های فلزی می‌باشند. یونهای اسیدی مثل CN^- ، NO_3^- ، SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، F^- ، ClO_4^- به وفور در فاضلاب وجود دارند و می‌توانند باعث آلودگی در غلظت‌های بالا شوند. سایر آنیون‌های غیرآلی مهم شامل As(V) و Cr(V) می‌باشند. استفاده از زئولیت طبیعی برای حذف این گروه آلاینده‌ها خیلی مؤثر نمی‌باشد، بطوری که حذف کمتر از ۱۵ درصدی فسفات توسط ویداستوتی و همکاران گزارش گردید. در نتیجه برای افزایش قدرت جذب، زئولیت طبیعی به روش‌های مختلفی باید اصلاح گردد. یک روش اصلاح زئولیت، استفاده از ترکیبات آلی مثل سورفاکتانت‌های کاتیونی می‌باشد. به علت سطح ویژه بالا و بار منفی شبکه، زئولیت‌ها می‌توانند با سورفاکتانت‌های کاتیونی مثل تترامتیل آلومینیوم، هگزا دسیل تری‌متیل آمونیوم (HDTMA)، اکتا دسیل تری‌متیل آمونیوم و غیره اصلاح گردند. دیاز و همکاران از زئولیت برای جذب F^- و CN^- استفاده کردند و دریافتند که میزان جذب F^- برای زئولیت طبیعی و اصلاح شده تفاوتی ندارد. همچنین در سایر تحقیقات، میزان جذب مناسب کروم و آرسنیک توسط زئولیت گزارش گردید [۳].

جدول ۲- نحوه انتخاب تعویض کاتیونی فلزات سنگین توسط زئولیت طبیعی

Si/Al	نحوه انتخاب فلز سنگین	نوع زئولیت
۲/۷ ۵/۳	$\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cd}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$	Clinoptilolite
۴/۹	$\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$	Clinoptilolite
۴/۹	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \sim \text{Cu}^{2+}$	Clinoptilolite
-	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$	Clinoptilolite
-	$\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \sim \text{Cd}^{2+} \sim \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$	Clinoptilolite
۲/۴ ۲/۷	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$	Phillipsite
۴/۴ ۵/۵	$\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$	Mordenite
-	$\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$	Scolecite



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشکده محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار
شهرداری تهران

ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - ۱۳۹۱

-	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$	Chabazite
---	---	-----------

د: مواد آلی: مواد آلی جز اصلی ترین آلاینده های آب به شمار می آیند. علی رغم وجود روش های متنوع، حذف اقتصادی رنگ و مواد آلی به عنوان چالشی اساسی همچنان وجود دارد. جذب به عنوان یکی از روش های اصلی، جلوتر از سایر روش ها به علت هزینه اولیه پائین، سادگی طراحی و استفاده، و عدم حساسیت به عناصر سمی قرار می گیرد.

۱) جذب مواد رنگی: رنگ ها به عنوان آلاینده های مهم در فاضلاب ناشی از دفع کارخانه های رنگ سازی، قالی بافی، مواد غذایی و محصولات چرمی می باشند. رنگ ها با تأثیر در طبیعت آب، از نفوذ نور خورشید جلوگیری می کنند و واکنش فتوسنتز را کاهش می دهند. به علاوه بعضی رنگ ها سمی و سرطانی هستند. بر اساس تحقیقات انجام شده، ترتیب حذف رنگ ها توسط زئولیت طبیعی به صورت سیاه < زرد < قرمز می باشد. همچنین محققان دریافتند که قدرت جذب زئولیت برای رنگ های کاتیونی بیش از رنگ های آنیونی می باشند. بعد از اصلاح سورفاکتانتی، زئولیت طبیعی جاذب خوبی برای رنگ های آنیونی می شوند.

۲) عناصر هیومیک: عناصر هیومیک حدود ۸۰ درصد از مواد آلی خاک را تشکیل می دهند. حضور عناصر هیومیک در آب سطحی و زیرزمینی، طی فرآیند گندزدائی، مواد شیمیائی سمی تولید می کنند و در نتیجه باید حذف گردد. بعضی محققان از زئولیت برای حذف عناصر هیومیک استفاده کردند. بهر حال، ظرفیت جذب زئولیت بستگی به ساختار و ترکیب شیمیائی زئولیت طبیعی دارد.

۳) سایر مواد آلی: به جز مواد رنگی و مواد آلی طبیعی، فاضلاب معمولاً حاوی ترکیبات آلی مثل ترکیبات فنولیک، ترکیبات نفتی، سورفاکتانت ها، حشره کش ها و محصولات داروئی که از منابع صنعتی ناشی می شود. این مواد از سایر مواد آلی اهمیت بیشتری دارند و برای فرآیند جذب باید از زئولیت اصلاح شده استفاده گردد. لازم به ذکر است که میزان جذب بستگی به سورفاکتانت و پوشش زئولیت دارد [۳].

۵. نتیجه گیری

فرآیند جذب همواره به عنوان یکی از روش های کاربردی و مناسب در تصفیه آب و فاضلاب مد نظر بوده است. در این تحقیق، تلاش بر بررسی سه نوع جاذب عمده کربن فعال، رزین و زئولیت می باشد. برای بالا بردن ظرفیت جذب کربن فعال می توان از فرآیندهای اکسیداسیون، سولفور کردن، نیتروژن کردن و فعال سازی لیگاند استفاده کرد. کربن فعال به شکل های پودر، فیبر و دانه ای در حذف فلزات سنگینی مانند کروم، آلاینده های گازی مثل فنول و بسیاری از ریز آلاینده ها مورد استفاده قرار می گیرد. کربن فعال اکسیده شده به دلیل بار منفی سطحی و خاصیت تعویض یونی دارای ظرفیت بالایی در جذب فلزات سنگین است. جاذب های پلیمری در چند دهه اخیر جایگزین مناسبی برای کربن فعال شده اند. رزین ها معمولاً پایه پلیمری، از جنس ترکیباتی چون استرن هستند که با دی و نیل بنزن ترکیب شده و بصورت پلیمر در می آیند و عوامل تبادل کننده یون-ها از طریق پیوندهای شیمیایی و یا پلیمریزاسیون روی پلیمرها متصل می گردند. در ساختمان شیمیایی ماکرومولکول آنها عوامل اسیدی و یا بازی وجود دارد که در واقع عوامل اصلی تبادل یونها محسوب می شوند. رزین های با قابلیت تعویض یونی توانایی حذف فنول ها، روی، جیوه، بنتازون و سورفاکتانت ها را دارا می باشند. همچنین برای زئولیت ها، دو روش اصلاح اسیدی (بازی) و اصلاح سورفاکتانت وجود دارد. زئولیت ها توانایی حذف آمونیوم، فلزات سنگین، آنیون های غیر آلی و مواد آلی شامل رنگ ها، عناصر هیومیک و غیره را دارند.



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشکده محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار
شهرداری تهران

ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - ۱۳۹۱

۶. منابع و مراجع

- [1] D. Mohan and C. U. Pittman, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, pp. 762-811, 2006.
- [2] م. رضائی، م. بحرینی، ع. موحدی نائینی و ف. خرمالی. بررسی کاربرد زئولیت در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی. کنفرانس بین‌المللی زئولیت، ۲۰۰۸، تهران، ایران.
- [3] S. Wang and Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010).
- [4] J. Rivera-utrilla, M. Sánchez-polo, and V. Gómez-serrano, Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 187, no. 1-3, pp. 1-23, 2011.
- [5] D. Mohan, A. Sarswat, V. K. Singh, M. Alexandre-franco, and C. U. Pittman, Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water, *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 2-3, pp. 1111-1125, 2011.
- [6] H.-seung Kim, S. Takizawa, and S. Ohgaki, Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment, *Desalination*, vol. 202, pp. 271-277, 2007.
- [7] نفری، محمدرضا. تکنولوژی تصفیه آبهای صنعتی به روش رزینی. تهران: انتشارات سرسیز، ۱۳۸۲.
- [8] Su-Hsia Lin a, Ruey-Shin Juang, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, 2009.
- [9] Yun Zhanga, Yanfeng Li, Liu-qing Yang, Xiao-jie Ma, Li-yuan Wang, Zheng-Fang Ye, Characterization and adsorption mechanism of Zn²⁺ removal by PVA/EDTA resin in polluted water. Characterization and adsorption mechanism of Zn²⁺ removal by PVA/EDTA resin in polluted water.
- [10] S. CHIARLE, M. RATTO and M. ROVATTI, MERCURY REMOVAL FROM WATER BY ION EXCHANGE RESINS ADSORPTION, *Wat. Res. Vol. 34, No. 11*, pp. 2971±2978, 2000.
- [11] Natasja Schoutena, Louis G.J. van der Ham, Gert-Jan W. Euverink, Andre´ B. de Haan, Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water. *WAT ER RE S E ARCH 41 (2007) 4233 – 4241*.
- [12] Max R.D. Mergen, Bruce Jefferson, Simon A. Parsons, Peter Jarvis, Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use. *WAT ER RE S E ARCH 42 (2008) 1977 – 1988*.
- [13] Zequn Liu1, Xiaomin Yan, Mary Drikas, Danong Zhou, Dongsheng Wang1, Min Yang1, Jiuhui Qu1. Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: Kinetics, equilibrium, and mechanism. *scienceDirect*, 2011.