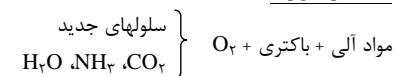
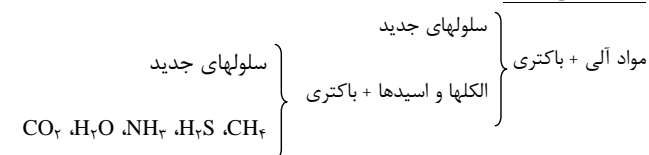


اکسایش هوازی



اکسایش بی‌هوازی



شکل ۸-۱- شیبه‌های اکسایش بیولوژیکی

فصل هشتم

روشهای تصفیه آب و پسماندها

۸-۱- تصفیه بیولوژیکی

بسیاری از مشکلات مربوط به کنترل کیفی آب از حضور مواد آلی ناشی می‌گردد. این مواد از طریق منابع طبیعی و یا تخلیه فاضلابها به آب، منتقل می‌شوند. این مواد آلی معمولاً به روش بیولوژیکی تجزیه می‌گردند. میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در سیستم اکسایش، به طریق هوازی یا بی‌هوازی عمل می‌کنند.

بطوری که در شکل ۸-۱ نشان داده شده است اکسایش هوازی در حضور اکسیژن اتفاق می‌افتد، قسمتی از مواد آلی برای تشکیل میکروارگانیسمهای جدید به کار می‌رود و باقیمانده به محصولات نهایی نسبتاً پایدار تبدیل می‌شود. در صورت عدم حضور اکسیژن، اکسایش بی‌هوازی، تولید سلولهای جدید و نیز محصولات نهایی ناپایدار از قبیل اسیدهای آلی، الکلها، کتونها و متان می‌کند.

سیستم بی‌هوازی تولید متان، که در تصفیه فاضلاب بکار می‌رود طی دو مرحله انجام می‌گیرد: در مرحله اول میکروارگانیسمهای تولید کننده اسید، مواد آلی را به سلولهای جدید و اسیدهای آلی و الکلها تبدیل می‌کنند. سپس گروه دیگری از میکروارگانیسمها (باکتری متان) اکسایش را دوباره با بکار بردن قسمتی از مواد آلی برای سنتز سلولهای جدید و تبدیل بقیه مواد آلی به متان، کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید ادامه می‌دهند. واکنش بی‌هوازی در مقایسه با هوازی بسیار کندتر است و از دیدگاه تبدیل انرژی بهره کمتری دارد، به عنوان مثال در اکسایش هوازی گلوکز انرژی آزاد شده سی مرتبه بیشتر از اکسایش بی‌هوازی آن است.

۸-۱-۱- فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی هوازی

۸-۱-۱-۱ الف) صافی بیولوژیکی

قدیمی‌ترین شکل واحد تصفیه بیولوژیکی اساساً شامل بستری از سنگهای مختلف (کروی و مستطیل شکل) است، که فاضلاب پس از ته‌نشینی بطور متناوب و یا متوالی به سطح آنها اضافه می‌شود. در صافیهای معمول بستری دارای سنگهایی به اندازه ۵۰-۱۰۰ میلی‌متر است که معمولاً این سنگها سخت و راست گوشه هستند و فاضلاب بوسیله یک دستگاه پخش کننده دوار در سطح بستر توزیع می‌شود، عمق معمول بستر ۱/۸ متر است.

قطرات مایع از میان درزهای بستر عبور می‌کنند، که در آنجا میکروارگانیسمها در یک محیط حفاظت شده رشد کرده و یک لایه نازکی از لجن تشکیل داده‌اند و مایع به جای عبور از درزها از بالای لایه نازک عبور می‌کند.

بیشترین اکسایش در قسمت بالایی بستر انجام می‌پذیرد. جایی که عامل محدود کننده، یعنی مقدار اکسیژن توسط تهویه طبیعی تامین می‌شود. پایین این سطح، سرعت اکسایش بواسطه کاهش غلظت مواد آلی در فاز مایع کاهش پیدا می‌کند، و معمولاً بستر با عمق بیش از ۲ متر مقرون به صرفه نیست. لایه نازک مایع ممکن است فقط به مدت ۳۰-۲۰ ثانیه با میکروارگانیسمها در تماس قرار

۸-۱-۱-ج) صافی‌های هوادهی بیولوژیکی^۱

یک دست آورد نسبتاً جدید عبارت از ساخت صافی هوادهی بیولوژیکی (BAF) می باشد که با شکلهای مختلف، تا حدودی مشابه صافی‌های ثقلی سریع با جریان رو به بالا، رو به پایین یا جریان مختلط است. در بسترهای صافی از مواد پلاستیکی، سنگ رست منبسط شده یا شن که بر روی آنها رشد بیولوژیکی صورت می‌گیرد و مواد جامد معلق شده گرفته می‌شوند، استفاده می‌گردد.

۸-۱-۱-د) لجن فعال

لجن فعال در صورت وجود مواد مغذی کافی در فاضلاب و مقدار اکسیژن (یعنی در شرایط هوازی) به دلیل رشد و تکثیر انواع مختلف باکتریها و همچنین میکروارگانیسم‌های دیگر به وجود می‌آید.

اجتماع جانداران در لجن فعال شامل انواع مختلفی از گیاهان میکروسکوپی، باکتریهای هوازی و بی‌هوازی، انواعی از قارچها و همچنین پروتوزوئهایی که از باکتریها تغذیه می‌کنند (مانند آمیباها) می‌باشد. نظر به اینکه میکروارگانیسم‌های مزبور اکسیژن محلول را به سرعت مصرف می‌کنند باید اکسیژن کافی همواره تامین شود و یا به عبارت دیگر باید مخلوط فاضلاب و لجن همواره هوادهی گردد.

لجن معمولاً شامل ذراتی است (فلوکها) که در داخل و روی آنها فرآیندهای زیستی (بیولوژیکی) انجام می‌پذیرند. تحقیقات انجام شده نشان دهنده این امر می‌باشد که اساساً فرآیندهای زیستی در صافی چکنده و در روش لجن فعال یکسان می‌باشند، فقط در صافی چکنده میکروارگانیسم‌ها تشکیل لایه بیولوژیکی را بر روی پرکننده صافی می‌دهند، در حالی که میکروارگانیسم‌ها در مرحله تصفیه زیستی به روش لجن فعال بر روی ذرات لجن تکامل می‌یابند و در مخلوط فاضلاب و هوا شناورند.

گیرد ولی به علت دسترسی به مساحت بزرگ سطح، این مدت تماس برای انجام عمل جذب سطحی و تثبیت کافی است. از آنجایی که نفوذ مواد آلی از میان لایه نازک آهسته است، بیشترین سرعت تثبیت در سطح مشترک میکروارگانیسم- مایع اتفاق می‌افتد. هرگاه لایه بیولوژیکی ضخیم باشد تثبیت مواد زائد به نحو موثری انجام نمی‌گیرد. چون قسمت عمده لایه نازک بیولوژیکی در حال تنفس درونی است.

۸-۱-۱-ب) کنتاکتورهای بیولوژیکی چرخان^۱ (RBCs)

استفاده از دیسک‌های دوار با سرعت چرخش کم که اغلب از آنها به عنوان کنتاکتورهای بیولوژیکی چرخان یاد می‌شود (RBCs) منطقه سطحی وسیعی را برای تشکیل لایه نازک در فضای تماس ایجاد می‌کنند. واحدهای RBC، اغلب دارای مخازنی هستند که توسط پره‌هایی، به تعدادی اتاقک تقسیم شده‌اند که در آن، سطوح دیسکها بطور منظم، ضمن چرخش در داخل پساب غوطه‌ور می‌شوند. دیسکها معمولاً تا ۴۰-۳۰ درصد عمقشان در آب فرو می‌روند. تعبیه یک غربال در ورود و برخی تاسیسات، جهت ته‌نشینی اولیه در محل قبل از منطقه دیسک‌ها لازم است. لایه‌های ضخیم می‌توانند تحت بارگذاری‌های بالا به سرعت رشد نمایند و بطوری که امکان دارد مقدار زیادی از BOD را حذف کرد. مواد معلق شده در جریان ورودی، همراه با لایه‌های اضافی در ته مخزن ته‌نشین می‌شوند. جایی که تثبیت بی‌هوازی انجام می‌گیرد. لازم است با لجن‌زدائی منظم عملکرد مناسب سیستم تامین شود. معمول است که واحدهای RBC، با پوشش‌های تهویه‌ای غیرمزامم مجهز شوند و این روش به خاطر عملکرد مطمئن آن، کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است. در یک عملیات، زمان ماند حداقل باید برابر یک ساعت و ترجیحاً بیشتر باشد، زیرا در جوامع کوچک در مقدار فاضلاب تغییرات ناگهانی دیده می‌شود.

1 - Rotating Biological Contactors

1 - Biological Areated Filter (BAF)

۸-۱-۲- فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی بی‌هوای

در فاضلابهای آلی قوی مانند لجنها، خروجی کشتارگاهها و غیره، اکسیژن لازم برای تثبیت هوای بالاست و این امر موجب بروز مشکلات فیزیکی در تامین شرایط هوای در واکنشگاه می‌شود. در چنین وضعیتی تثبیت بی‌هوای قسمت عمده مواد آلی، ممکن است یک روش مناسب برای تصفیه باشد. علیرغم اینکه راندمان این روش پایین و سرعت واکنش در آن کم می‌باشد. اختلاف اساسی بین اکسایش هوای و بی‌هوای در این است که در سیستم هوای، اکسیژن با آزاد کردن مقدار زیادی انرژی، پذیرنده هیدروژن نهایی می‌باشد. در سیستم بی‌هوای پذیرنده هیدروژن نهایی ممکن است نیترات، سولفات یا ترکیبات آلی مختلف باشد که در نتیجه انرژی کمتری آزاد می‌گردد. تثبیت کامل مواد آلی نمی‌تواند به صورت بی‌هوای صورت بگیرد و معمولاً لازم است خروجی واحد تصفیه بی‌هوای، توسط روشهای بی‌هوای، بیشتر تصفیه شود و مخصوصاً اگر قرار باشد که آن مستقیماً به یک آب پذیرنده تخلیه گردد.

اکسایش بی‌هوای، یک فرآیند دو مرحله‌ای است و در نتیجه دارای مشکلات عملیاتی خاصی می‌باشد. باکتریهای اسیدساز^۱ که اولین مرحله شکستن را انجام می‌دهند از دیدگاه شرایط محیطی نسبتاً مقاوم هستند، اما سازنده‌های متان^۲ که عهده‌دار مرحله دوم هستند بسیار حساس می‌باشند. باکتریهای متان ساز تنها در محدوده pH بین ۶/۵-۷/۵ عمل می‌کنند. بنابراین این نکته مهم است که شرایط، متناسب با باکتریهای متان ساز کنترل شود. تولید اسیدها توسط اسیدسازها می‌تواند به سرعت موجب کاهش pH شود، در نتیجه عمل سازنده‌های متان متوقف شده و واکنش در یک نقطه که ترکیبات ویژه نامطبوع و بودار تولید می‌شود متوقف گردد. تولید بیشتر اسید، pH را تا چنان سطحی پایین می‌برد که حتی مانع عملکرد سازنده‌های اسید شده و کل عمل متوقف می‌شود. بنابراین، این مشکلات فقط می‌توانند با اصلاح pH توسط مواد شیمیایی (معمولاً آهک) برطرف شوند ولی راه حل بهتر این است که از بروز چنین وضعیتی جلوگیری

1 - Acid- Forming Bacteria

2 - Methane- Formers

در رابطه با اجتماعات میکروارگانیسم‌های تشکیل دهنده لجن فعال می‌توان گفت که:

- در صورت بهره‌برداری از تاسیسات با بارگذاری زیاد و یا بیش از حد مجاز یا در تاسیساتی که به تازگی راه‌اندازی شده‌اند به دلیل غلظت زیاد مواد مغذی، انواع میکروارگانیسم‌ها با تراکم زیاد قابل مشاهده می‌باشند.
- در تاسیساتی که با بارگذاری معمول مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند، در صورتی که تامین اکسیژن مورد نیاز به خوبی انجام شود، در کنار توده‌های باکتری، انواع مختلف پروتوزوئرها نیز دیده می‌شوند.
- در تاسیساتی که با بارگذاری کم یا بسیار کم مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند، توده‌های باکتری کوچک که دارای رنگ تیره‌ای می‌باشند دیده می‌شوند. در این شرایط هنوز انواع پروتوزوئرها مشاهده می‌شوند ولی تعداد آنها کم‌تر است.

در حالت معمول لجن فعال دارای رنگ قهوه‌ای، بوی خاکی و رطوبت زیاد بوده و قابلیت هضم آن زیاد است. در صورتی که غلظت مواد سمی از حدود خاصی تجاوز کند، این امر بر خصوصیات لجن موثر می‌باشد.

میزان آب (رطوبت) لجن تا حدود ۹۹/۳-۹۸/۵٪ می‌باشد و حتی در برخی از موارد به بیش از ۹۹/۵٪ نیز می‌رسد که در این صورت امکان حجیم شدن لجن فراهم شده و تراکم زیاد باکتریهای رشته‌ای قابل مشاهده است؛ در این شرایط تشکیل توده‌ها شدیداً کاهش می‌یابد، در کنار این امر، در رابطه با حجیم شدن لجن، باید به تاثیر عمر لجن و وجود موادی مانند کروم و آرسنیک توجه داشت. سه دلیل اساسی را که می‌توان بر اثر بخشی خوب و یا نامناسب تاسیسات تصفیه به روش لجن فعال موثر دانست عبارتند از:

الف- کیفیت فنی تاسیسات و چگونگی بارگذاری

ب- خصوصیات فاضلاب

ج- چگونگی بهره‌برداری و نگهداری از تاسیسات.

۸-۲- فرآیندهای تصفیه فیزیکوشیمیایی^۱

۸-۲-۱- فرآیند جذب سطحی^۲

فرآیندهای جداسازی مواد به روش جذب سطحی، در بسیاری از روشهای تصفیه مکانیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، دارای نقش و اهمیت ویژه‌ای هستند. جذب سطحی در صورتی موثر خواهد بود که جریان فاضلاب مورد تصفیه دارای ناخالصی یکنواخت بوده و غلظت مورد نظر زیاد نباشد. پسابهای بسیار هتروژن را به ندرت می‌توان به نحو رضایت‌بخش مورد تصفیه قرار داد زیرا اجزاء مختلف موجود در فاضلاب دارای قابلیت جذب‌های متفاوتی هستند.

مثالهای کاربرد این روش در تصفیه فاضلاب عبارتند از: حذف مواد رنگی از پساب رنگرزی و حذف مواد بدبو (فنلها، ترکیبات گوگرد، روغن‌های معدنی) از آب آشامیدنی. جذب سطحی با کربن فعال را می‌توان به نحوی موثر در مرحله بعد از تصفیه بیولوژیکی به کار برد. استفاده از کربن فعال در تصفیه مواد آلاینده زیر توصیه می‌شود:

- حذف رنگ از پسابهای صنایع و رنگرزی.
- حذف باقیمانده آفت‌کشها از فاضلابهای صنایع ساخت سموم دفع آفات کشاورزی.
- اصلاح میزان تصفیه در سیالهای خروجی صنعت پالایش نفت.
- حذف فنل اولفین در صنعت ساخت مواد آلی سنگین.
- تصفیه فاضلابهای شهری و فاضلاب صنایع کاغذ سازی.

جدا سازی مواد، مبتنی بر این واقعیت است که ماده آلاینده موجود در محلول‌های آبی، در سطح ماده جاذب تغلیظ می‌شود و سپس می‌توان آن را همراه با ماده جاذب به روشهایی مانند فیلتر کردن، از آب جدا کرد. ماده جاذبی که از آلاینده اشباع شده است را می‌توان با روشهایی که منجر به نابود شدن ماده جذب شده می‌گردد، بازسازی کرده و برای مصرف مجدد آماده ساخت. این کار به کمک فرآیندهایی مانند اکسیداسیون حرارتی یا کاتالیزوری صورت می‌گیرد. در صورتی

1 - Physico-Chemical Treatment processes

2 - Adsorption

شود و آن هم با بررسی دقیق pH و غلظت اسیدهای فرار میسر است. هر دو نوع باکتری شرایط گرم را ترجیح می‌دهند و دمای بهینه برای اکسایش غیرهوازی در حدود ۳۵ تا ۵۵ °C می‌باشد.

به دلیل عوامل اقتصادی که اهمیت علمی در تصفیه پسابهای صنعتی دارند، برخی سیستمهای دیگر فرآیندهای بی‌هوازی، در سالهای اخیر توسعه یافته‌اند. علاوه بر تانک همزن‌دار معمولی که در اکثر هاضم‌های لجن استفاده می‌شود، در حال حاضر امکان استفاده از یک تعداد سیستم‌های سریع با سرعت بار بالاتر از $20 \frac{\text{KgVS}}{\text{m}^3 \text{day}}$ فراهم است که موجب حذف BOD تا ۹۰٪ در برخی فاضلابها می‌گردند. این سیستمها با سرعت بالا می‌توانند به یکی از اشکال زیر باشند:

- هاضم‌های تماسی همزن‌دار پیوسته به همراه واحدهای موثر جداسازی مایع- جامد
- صافی‌های بی‌هوازی غوطه‌ور^۱ (حالت‌های جریان رو به بالا یا رو به پایین)
- بسترهای سیالی شده که در آنها، توده زیستی روی یک ماده بی‌اثر مثل شن یا مواد سبکتر نظیر PVC رشد می‌کنند.
- لایه بی‌هوازی رو به بالا^۲ (UASB) که در آن پوشش پایدار از لجن ساچمه‌ای، تشکیل می‌شود.

1 - Submerged

2 - Uplow Anaerobic Sludge Blanket

کربنی که ماده مورد نظر را به خود گرفته‌اند، مرتباً از انتهای ستون خارج و به قسمت بازسازی منتقل می‌شوند و در عین حال از بالای ستون کربن جدید به آن وارد می‌شود. بسترهای ثابت را می‌توان به صورت سری یا به صورت موازی به یکدیگر مرتبط کرد. در حالت ارتباط سری، هر یک از ستونها را پس از اشباع شدن ذرات کربن از ماده جذب شونده، از مدار خارج و بازسازی می‌کنند.

هنگامی که ظرفیت کربن برای جذب آلاینده پر شود، باید کربن فعال را با حرارت دادن یا به کمک شستشو با حلال مناسب از ذرات آلاینده پاک و برای استفاده دوباره آماده نمود. در هر دو حال لازم است که گازهای حاصل از حرارت دادن یا شیرابه حاصل از شست و شو را پاک‌سازی کنیم.

علاوه بر کربن فعال از پلیمرهای متخلخل آلی در تصفیه فاضلابهای مختلف استفاده می‌شود. رزینهای آبگریز متخلخل از نوع پلی‌استیرن با پیوندهای عرضی، در جذب آفت‌کشهای کلره مانند اندرین، د.د.ت، تو-فور-دی، توگرافن و پی‌سی‌بی‌ها، بسیار موثر و کارآمد هستند. همچنین، حذف فنل، کلروفلها، پارانیتروفنل و هیدروکربنهای آروماتیک با استفاده از رزینهای فوق‌الذکر، گزارش شده است.

روشی که برای اصلاح با فعال سازی رسها برای جذب سموم خاص وجود دارد عبارتست از تعویض یونهای ناهمنام واقع در سطح کریستال، با یونهای فلزات سنگین مانند Ag^+ . به این ترتیب جاذب‌های بسیار فعالی تشکیل می‌شوند که برای مثال در حذف آفت‌کشهای متاسیتوکس یا DDVP، کارایی بسیار خوبی دارد. میزان حذف ماده سمی بستگی به جنس فلز سنگین دارد.

با توجه به گران قیمت بودن کربن فعال و سایر جاذبهای پلیمری ذکر شده، تحقیقات زیادی جهت استفاده از جاذبهای ارزانتر انجام گرفته است. از جمله مواد ارزان قیمت به زائدات کشاورزی و صنعتی می‌توان اشاره نمود. مهمترین این ترکیبات عبارتند از: سویا، پنبه دانه، سیوس برنج، تفاله نیشکر، جلبکها و کربن حاصل از پوسته نارگیل، به عنوان مثال حذف کرم شش ظرفیتی از آب با استفاده از کنجاله سویا بررسی گردیده است.

که بازسازی ماده جاذب مورد نظر نباشد، باید ماده جاذب همراه با موادی که جذب کرده سوزانده شود. بازیافت ماده جذب شده به ندرت امکانپذیر است. مهمترین جاذب‌ها عبارتند از کربن فعال (گرانول یا پودر) برای جذب مواد آلی آبگریز از آب و (به میزان کمتر) اکسید آلومینیم برای جذب مواد آلی آب دوست (مثلاً اسیدهای کربوکسیلیک، الکلها، آمینها) و پلیمرهای مصنوعی.

تلاشهایی برای استفاده از مازاد لجن‌های حاصل از تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری در جداسازی فلزات سنگین به روش جذب سطحی در جریان است^۱.

غلظت آلاینده در آب، یکی از عوامل موثر بر شرایط اقتصادی جذب سطحی با کربن فعال می‌باشد. مزایای این روش نسبت به تصفیه بیولوژیکی، عبارتست از نیاز به فضای اندک، هزینه کمتر، بازیافت آب و مواد حل شده‌ی ارزشمند، میزان پیشرفت تصفیه بیشتر و عاری شدن آب مورد تصفیه از بوهای نامطبوع.

تکنیک‌های کربن فعال که در تصفیه فاضلاب به کار می‌روند عبارتند از: تکنیک افزایش کربن به فاضلاب و تکنیک عبور دادن فاضلاب از درون کربن. در تکنیک افزایش، پودر کربن فعال با فاضلاب مخلوط و مدام به هم زده می‌شود. در این حال به نسبت قدرت بارگیری ماده جاذب، باقیمانده‌ای از ماده جذب شونده، در محلول باقی می‌ماند. اگر مقدار زیادی ماده جاذب به محلول افزوده شود (که بسیار غیراقتصادی است) غلظت آلاینده در محلول مورد تصفیه به قیمت کاهش مقدار ماده جذب شده روی ذرات ماده جاذب، کاهش خواهد یافت. تکنیک عبوری از نظر اقتصادی به صرفه‌تر است. در این روش فاضلاب را از درون ستونی مملو از گرانولهای کربن فعال می‌گذرانند. اگر جریان فاضلاب از پایین به بالا باشد، ستون کربن را بستر سیال و در صورتی که جریان از بالا به پایین باشد، ستون را بستر ثابت می‌نامند. در ستون بستر سیال، کربن فعال به آرامی از بالا به پایین ستون یعنی در جهت عکس جریان آب حرکت می‌کند. به این ترتیب ذرات

اخیراً خبری در مورد کشور چین منتشر شد که این کشور با مشکل آب مواجه است در حالی که کشور چین دارای رودخانه‌های بزرگ بوده و دارای میانگین بارش سالانه بالا می‌باشد. بنابراین چنین کشوری نیز با جمعیت زیاد نیاز به تصفیه آب و استفاده از تکنولوژی غشاء دارد.

فاضلاب نیز پس از یک حد مشخص از آلودگی، دیگر برای شرب مناسب نیست ولی با تصفیه می‌توان از آن در استفاده‌هایی نظیر کشاورزی یا کارهای عمرانی استفاده کرد.

روش‌های تصفیه‌ای که مبتنی بر فرآیندهای تبخیر و میعان هستند، مصرف انرژی بالایی دارند. به ویژه در فرآیند میعان که بروندی است، میزان مصرف انرژی بیشتر است. ولی تکنولوژی غشاء این مشکل را ندارد و می‌تواند به عنوان جایگزین خوبی برای روش‌های قدیمی تصفیه مطرح شود.

البته هزینه اولیه دستگاه‌های آب شیرین کن شاید زیاد باشد ولی دولت می‌تواند یارانه‌ای که برای درمان بیماری‌های انگلی می‌دهد به خرید دستگاه‌های تصفیه بدهد و از شرکت‌هایی که در زمینه توسعه‌ی چنین دستگاه‌هایی فعالیت می‌کند، حمایت کند تا بتوانند به تدریج هزینه‌های تولید را کاهش دهند.

اسمز معکوس یکی از روش‌های تصفیه آب در اکثر صنایع می‌باشد. از این روش برای تهیه آب آشامیدنی و آب خالص از آب‌های طبیعی استفاده می‌شود. همچنین این فرآیند برای تغلیظ و بازیافت پساب‌های صنایع مختلف نیز به کار می‌رود. سیستم‌های اسمز معکوس مواد محلول و معلق در آب را از طریق غشاء نیمه تراوا جدا می‌نمایند. بطوری که آب از غشاء عبور کرده ولی مواد محلول یا معلق در آب نمی‌توانند از آن عبور کنند.

غشاء اسمز معکوس بسیار آب دوست است و آب می‌تواند از طریق ایجاد پیوند با پلیمر غشاء در آن نفوذ کرده و از آن عبور کند ولی نمک‌های محلول و مواد آلی به سادگی قادر به این کار نبوده و پشت آن جمع می‌شوند. همچنین غشاء قادر به دفع کامل مواد معلق است و این مواد به غیر از محلهای احتمالی نشأت مکانیکی هیچ راهی برای عبور از غشاء ندارند.

۸-۲-۲- اسمز معکوس

تکنولوژی غشاء^۱، یکی از تکنولوژی‌های پرکاربرد در صنعت امروز است که حوزه کاربرد آن از صنعت آب و فاضلاب تا صنایع غذایی و دارویی گسترده است. هر جا که بحث جداسازی مطرح باشد، تکنولوژی غشاء^۲ مطرح می‌شود. عمده‌ترین کاربرد غشاء در فرآیندهای جداسازی و خالص‌سازی فرآورده‌های مختلف است.

تکنولوژی غشاء از اجزاء و مکانیزم‌های موجود در بدن انسان الهام گرفته است. قسمت‌های مختلفی در بدن انسان، از دیواره سلول گرفته تا اجزاء بزرگتر به صورت یک غشاء عمل می‌کنند. به عنوان مثال شش و دیواره‌ی شش در فرآیند جذب و دفع هوا مثل یک غشاء عمل می‌کند و یا اجزاء دستگاه گوارش که غذا را وارد خون می‌کنند، از جمله غشاء‌های موجود در بدن هستند. مهمتر از همه، کلیه‌ها که دفع مواد زیاد را از بدن انجام می‌دهند یک غشاء مهم در بدن محسوب می‌شوند. از این‌رو استفاده‌ی فراوان از غشاء در بدن انسان نشان می‌دهد که غشاء و فرآیندهای مرتبط با آن قابل اطمینان هستند و می‌توانند در صنعت نیز راهگشای حل مشکلات زیادی باشند.

جداسازی املاح آب در فرآیندهای تصفیه به صورت شیمیایی، بیوشیمیایی، میکروبی و غیره انجام می‌گیرد. مهمترین بخش در فرآیند جداسازی و فیلتراسیون املاح از آب، غشاءها هستند. برای مناطقی که آب آشامیدنی طبیعی مطلوبی ندارد، آب شیرین‌کن‌ها از دستگاه‌های پرمصرف محسوب می‌شوند. به طور مثال در ایران شهرهایی مثل قم از این مشکل رنج می‌برند که آب شیرین‌کن‌ها تا حد زیادی این مشکل را مرتفع کرده‌اند. حتی در شهرهایی که آب آشامیدنی به ظاهر مطلوبی دارند، دستگاه‌های آب شیرین‌کن بازار خوبی داشته‌اند چرا که به هر حال آب جاری طبیعی دارای آلودگی می‌باشد.

1 - Membrane

2 - Membrane Technology

مزایای فرآیند اسمز معکوس نسبت به سایر فرآیندهای تصفیه عبارت است

از:

- سادگی و کارکرد اقتصادی سیستم اسمز معکوس در مقایسه با سایر روشهای تصفیه آب و پساب
 - هزینه نسبتاً کم سرمایه گذاری و بهره‌برداری از این سیستمها
 - تغییر فازی که باعث صرف انرژی زیادی می‌شود (مانند تقطیر) در این روش وجود ندارد
 - عدم مصرف مواد شیمیایی در حجم زیاد نظیر آنچه در سیستمهای تبادل یونی دیده می‌شود
 - خلوص بسیار بالای آب به دست آمده
- از کاربردهای اسمز معکوس در حذف آلاینده‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره

کرد:

- تصفیه پسابهای حاصل از کارخانجات آبکاری
- تصفیه پسابهای حاوی مواد آلی پایه مانند هیدروکربن‌های کلره و پلی کلرو بی‌فنیلها (PCBs) در مقدار کم
- تصفیه پسابهای حاوی امولسیون روغن- آهن

۸-۲-۳- رزین‌های مبادله کننده یون

مبادله کننده جسمی است نامحلول که می‌تواند یونهای موجود در درون خود را با یونهایی که در محلول اطراف آن یافت می‌شود، مبادله نماید. این پدیده را از زمانهای بسیار قدیم می‌شناختند و در بعضی خاکها، شن‌ها، سنگها، فسفات آلومینیم، سولفات باریوم، کلرور، سولفور نقره، هوموس، لیگنین، پروتئین، زغال، سلولهای زنده و غیره یافت می‌شود.

از زمانهای بسیار قدیم ارسطاطالیس به تجربه دیده بود که آب دریا در تماس با بعضی خاکها شیرین می‌شود این موضوع تا سال ۱۸۵۰ به صورت یک

خوراک ورودی به سیستم اسمز معکوس اعم از آب طبیعی یا پسماند صنایع مختلف با استفاده از پمپهای قوی با فشار داخل سیستم تزریق می‌شود و دو جریان، یکی آب تصفیه شده که تقریباً آب خالص است و دیگری جریان پسماند غلیظتر که حاوی مواد آلی، نمکهای محلول و مواد معلق می‌باشد از سیستم خارج می‌شود. امروزه انواع مختلفی از غشاهای که همگی پلیمری هستند به کار می‌روند که مهمترین آنها عبارتند از:

- غشاء سلولز استات (CA)
- غشاء پلی‌آمیدی (PA)
- غشاء پلی‌سولفان (PS)

میزان عبور جریان حلال از غشاء به عوامل مختلفی از جمله مساحت غشاء و ضریب تراوایی آن بستگی دارد از این رو تلاشهای زیادی برای افزایش سطح غشاء در یک حجم کوچک انجام گرفته تا بتوان از این طریق کارایی سیستم اسمز معکوس را افزایش داد. چهار آرایش عمده‌ای که در سیستمهای اسمز معکوس به کار می‌روند عبارتند از:

- آرایش قاب و صفحه‌ای^۱
- آرایش لوله‌ای^۲
- آرایش توخالی^۳
- آرایش حلزونی^۴

متداولترین و مهمترین نوع آرایشی در سیستمهای اسمز معکوس، آرایش حلزونی می‌باشد. در این نوع سیستم غشاء صاف تاخورد و به صورت پاکت در می‌آید بین این پاکتها توری پلاستیکی گذاشته می‌شود تا باعث افزایش تلاطم آب ورودی شود این کار از ترسیب و ته‌نشینی در سطح غشاء و گرفتگی آن جلوگیری می‌کند.

1 - Plate and Frame
2 - Tubular
3 - Hollow Fiber
4 - Spiral Wound

مواد طبیعی معینی، از جمله زئولیت‌ها که ترکیبات پیچیده‌ای از سیلیکاتهای آلومینو سدیم و سنگ‌های رسی هستند، این خاصیت را دارا می‌باشند که می‌توانند یک یون موجود در ساختمان خود را با دیگر یونهای موجود در محلول مبادله کنند. ترکیبات مبادله کننده مصنوعی به نحوی توسعه پیدا کرده‌اند که نسبت به ترکیبات طبیعی ظرفیت مبادله بیشتری دارند.

مزیت تصفیه به کمک مبادله یون در عدم ایجاد لجن است اما باید در نظر داشت زمانی که ظرفیت رزین پر می‌شود باید مجدداً احیا گردد، که این کار موجب تولید جریان پسماند می‌شود که دارای غلظت زیادی از آلاینده‌های اصلی است. فاضلابهای صنعتی، از قبیل خروجی واحدهای آبکاری فلزات، می‌توانند توسط مبادله یون تصفیه شوند. جهت حذف نیترات‌ها از آبهای آشامیدنی به جای روش‌های ترسیب از این روش می‌توان استفاده کرد. متداول‌ترین کاربرد رزین‌های مبادله کننده یون، در سبک کردن یا نمک‌زدایی آب مورد استفاده در جوشاورهای فشار بالا است که خلوص زیادی را می‌طلبد.

۸-۲-۳-۱- انواع مبادله کننده‌ها

مبادله کننده‌ها از نظر ترکیب شیمیایی در دو طبقه معدنی و آلی قابل تقسیم هستند.

الف) مبادله کننده‌های معدنی

این مبادله کننده ها خود از این نظر که منشاء طبیعی داشته باشند و یا بطور مصنوعی ساخته شده باشد به دو قسمت مبادله کننده‌های طبیعی و مصنوعی تقسیم‌بندی شده‌اند. از نمونه‌های طبیعی می‌توان زئولیت سودالیت^۱ را با فرمول بسته $Na_2[Si_7Al_4Cl_4]_{12}$ ذکر نمود. انواع مصنوعی از ذوب مخلوط سود، پتاس، فلدسپات و کائولن یا ترکیبات مشابه تهیه می‌گردند.

1 - Sodalite

پدیده‌ی ناشناخته باقی مانده بود. در اواسط قرن نوزدهم این پدیده توسط فوچ^۱ مورد مطالعه قرار گرفت و او در زمینه جذب کلسیم و آزاد ساختن پتاسیم و سدیم خاک مطالعه کرد. در این سالها دو دانشمند انگلیسی به نامهای تامسون^۲ و وی^۳ بطور و بطور جداگانه خاصیت مبادله کنندگی زمین را مطالعه کردند (جذب آمونیاک توسط خاک و آزاد ساختن آن پس از علاوه آهک). در سال ۱۸۷۶ لمبری^۴ با مطالعه سنگ معدن لاکیت^۴ ($K_7Al_7O_{20} \cdot 4SiO_2$) و تبدیل آن به آنالکیت^۵ ($Na_2OAl_2O_3 \cdot 4SiO_2$) به کمک کلرید سدیم و تبدیل مجدد آن به لاکیت از نظر استوکیومتریکی و سینتیکی، واکنش را مورد مطالعه قرار داد و این کارها در واقع مقدمه‌ای بر کاربرد آلومینو سیلیکاتها^۶ و زئولیت‌ها در نرم کردن آب شد. در سال ۱۹۰۳ دو دانشمند آلمانی به نامهای رامپلر^۷ و هارم^۸ اقدام به ساختن زئولیت مصنوعی کردند که بعدها این کار توسط گان^۹ دیگر دانشمند آلمانی دنبال شد. در سال ۱۹۰۹ در هفتمین کنگره بین‌المللی شیمی کاربردی به کارگیری زئولیت در شیمی تجزیه از طرف محققین پیشنهاد شد، ولی مهمترین قدم تاریخی در زمینه تکنولوژی مبادله کننده‌های یونی مربوط به گازهای دو شیمیست انگلیسی به نامهای آدامز^{۱۰} و هولمز^{۱۱} است. این دو در سال ۱۹۳۵ مشاهده نمودند که یک صفحه شکسته گرا مافون خاصیت مبادله کنندگی یونی دارد. این مشاهده پایه مبادله کننده‌های یونی را بنیان گذاشت و هم اکنون تعداد زیادی از انواع آن در بازار موجود است.

1 - Fusch
2 - H. S. M. Thompson
3 - J. T. Way
4 - Lembery
5 - Leucite
6 - Aluminosilicates
7 - Rumpier
8 - Harm
9 - Gans
10 - I. B. Adams
11 - E. L. Holmes

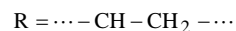
ب) مبادله کننده‌های آلی

این نوع مبادله کننده‌ها با توجه به بار بنیان ثابت به سه نوع تقسیم می‌شوند، مبادله کننده‌های از این نوع می‌توان از رزینهای سولفونات ($-\text{SO}_3^-$)، کربوکسیلات ($-\text{COO}^-$)، آمینواسنات ($-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COO}^-$)، آمینو دی استات ($\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$)، فسفونات ($-\text{PO}_3^{2-}$)، فسفینات ($-\text{PO}_3^{2-}$)، آرسونات ($-\text{AsO}_3^{2-}$)، را ذکر نمود.

راهها و روش‌های مختلفی برای تهیه این رزینها ارائه شده است ولی روشی که در مقیاس صنعتی برای رزینهای مبادله کننده با عامل سولفونات (اسید قوی) متداول است شامل تهیه پلیمری با شرکت استیرن و دی وینیل بنزن (DVB) و پیوند زدن عامل سولفونیک سولفونه کردن پلیمر می‌باشد، نقش DVB عبارت است از ممانعت از تشکیل پلیمر خطی استیرن و ایجاد امکان تشکیل شبکه‌ای سه بعدی و پلیمر شاخه‌دار با پل قرار گرفتن آن بین زنجیرهای پلی‌استیرنی. مقدار درصد DVB نماینده‌ی درجه‌ی پلداری^۱ رزین می‌باشد که معمولاً این مقدار را به همراه حرف X نشان می‌دهند. مثلاً رزین X10 رزینی است که در تهیه آن ده درصد DVB به کار گرفته شده است. مقدار درجه پلداری بیانگر وسعت شبکه رزین و آماس پذیری و در حقیقت نماینده قابلیت تحرک یونهای قابل مبادله در درون رزین می‌باشد. درجه پلداری هر رزین در سرعت مبادله، هدایت الکتریکی و سایر فرآیندهای وابسته به آن موثر است.

ب-۱) مبادله کننده‌های آنیونی

بنیان ثابت گروه عامل یونیزه در این رزینها دارای بار مثبت است و از این رو قادر به مبادله می‌باشد. ذیلاً فرمول شیمیایی بعضی از انواع آن آمده است.



رزین آنیونی باز قوی

1 - Degree of Crosslinking



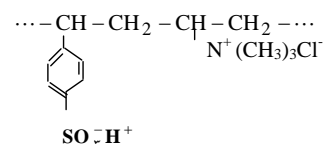
رزین آنیونی باز ضعیف



رزین آنیونی باز ضعیف

ب-۲) مبادله کننده‌های آمفوتر

این رزینها دارای هر دو گروه اسیدی (اسید سولفونیک، اسید کربوکسیلیک ...) و بازی (آمین، آمونیوم، کوآترن ...) هستند. کاربرد این نوع رزینها محدود بوده و در محدوده‌ی pH آب کار می‌کنند. نمونه‌ای از این نوع رزینها ذیلاً درج شده است:



۸-۲-۳-۲- خواص مبادله کننده‌ها

الف) آماس رزین^۱

با جذب آب تغییری در حجم رزین پدید می‌آید که آماس رزین نامیده می‌شود و این امر به عوامل زیر بستگی دارد:

- درجه پلداری رزین یا به عبارت دیگر میزان تخلخل آن، بطور کلی هرچه درجه پلداری رزین کمتر باشد، به دلیل نرمی زیاد شبکه میزان نفوذ آب در آن بیشتر خواهد بود.
- هر اندازه ظرفیت رزین بیشتر باشد، درجه آماس آن زیادتر خواهد بود.

ب) ظرفیت رزین

ظرفیت رزین عبارتست از تعداد اکی‌والان یونهای قابل مبادله در واحد وزن مبادله کننده خشک، که آن را برحسب اکی‌والان بر کیلوگرم و یا میلی‌اکی‌والان بر گرم بیان می‌نمایند. ظرفیت بر دو نوع است، ظرفیت ظاهری و ظرفیت واقعی. ظرفیت ظاهری بسته به شرایط کار مشخص است (pH، غلظت یونها و غیره). برای رزینهایی با گروه اسید قوی و باز قوی ظرفیت ظاهری معمولاً با ظرفیت

1 - swelling

واقعی برابر است ولی در مورد رزینها با گروه اسیدی و بازی ضعیف ظرفیت ظاهری کوچکتر از ظرفیت واقعی بوده و مقدار آن تابع pK گروه اسیدی و بازی موجود در رزین و نیز pH محیط است.

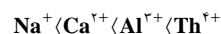
ج) تمایل نسبی رزین برای یونهای مختلف

وقتی رزین مبادله کننده کاتیونی به صورت A^+ را با محلولی که دارای کاتیونهای D^+ و B^+ به غلظت مساوی است، مجاور سازیم و پس از برقراری تعادل توزیع کاتیونهای B^+ و D^+ را بین دو فاز رزین و محلول مورد بررسی قرار دهیم مشاهده خواهیم کرد که توزیع این دو یون در داخل دو فاز یکسان نبوده و مثلاً مقدار یونهای B^+ در داخل رزین بیش از یونهای D^+ می باشد. چنین کیفیتی حاکی از زیاد بودن تمایل رزین برای یونهای B^+ نسبت به یونهای D^+ است. با این ترتیب می توان یونهای مختلف را بطور کیفی و براساس تمایل یک رزین واحد نسبت به آنها طبقه بندی نمود.

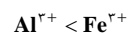
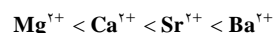
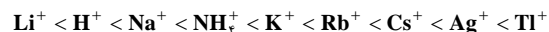
ذیلاً به عنوان تمایل بعضی رزینها برای کاتیونهای مختلف آمده است:

ج-۱) رزین سولفونات

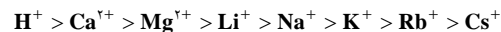
برای محلول آبی رقیق در دمای معمولی تمایل رزین برای کاتیونها متناسب با افزایش بار کاتیون بالا می رود، یعنی:



برای کاتیونهای هم بار تمایل رزین به ترتیب افزایش شعاع یونهای سولفات کاهش می یابد:

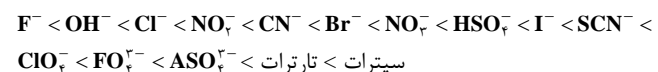


لازم به یادآوری است که برای انواع رزینها ترتیب تمایل تغییر می کند بطوری که برای رزین کربوکسیلات تمایل فوق به ترتیب زیر است:



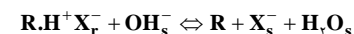
ج-۲) مبادله کننده های آنیونی

تأثیر بار آنیون بر تمایل رزینهای آنیونی همانند رفتاری است که در مورد رزینهای کاتیونی بیان گردید به علاوه تمایل رزین به آنیونها نیز متناسب با افزایش شعاع یونهای سولفات کاهش می یابد:



ج-۳) رزین آمین نوع دوم و سوم:

تمایل این رزینها برای آنیونهای مختلف تقریباً یکسان است و تنها تمایل شدید نسبت به یونهای OH^- از خود نشان می دهند که می توان آن را با تعادل زیر نشان داد.



۸-۲-۳-۳- طبقه بندی کاربرد رزینها در فرآیندهای صنعتی

بطوریکه قبلاً ذکر شد، قابلیت عملکرد یک رزین براساس گروه قابل یونیره‌ی متصل به ساختمان تسبیحی تعیین می گردد. رزینهای مورد مصرف در صنعت بر چهار طبقه تقسیم بندی شده اند:

الف) کاتیون قوی (SC)^۱

ب) کاتیون ضعیف (WC)^۲

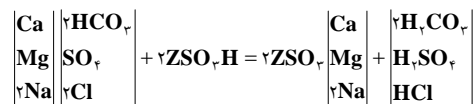
ج) آنیون قوی (SB)^۳

1 - Strong Cation
2 - Weak Cation
3 - Strong Anion

(د) آنیون ضعیف (WB)^۴

(الف) رزین کاتیون قوی (SC)

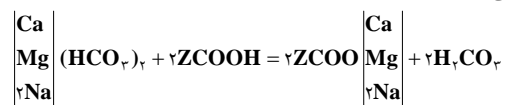
معمول ترین نوع از رزین مذکور که در صنعت مورد استفاده است، دارای گروه عاملی سولفونیک اسید (HSO_3^-) می باشد. این رزین وقتی که در چرخه هیدروژن عمل می کند تقریباً کلیه کاتیون های موجود در آب را براساس واکنش زیر حذف می کند:



این رزین کاتیونی در کلیه محدوده pH ها می تواند عمل نموده و نمک های خنثی را نیز به اسیدهای مربوطشان تبدیل نماید. این رزین کاربرد زیادی در چرخه سدیم، به منظور نرم کردن و در چرخه هیدروژن به منظور نرم کردن و کاتیون زدایی دارد.

(ب) رزین کاتیونی ضعیف (WC)

این رزین عمدتاً جهت حذف قلیائیت و نرم کردن به کار می رود و براساس واکنش زیر عمل می نماید.



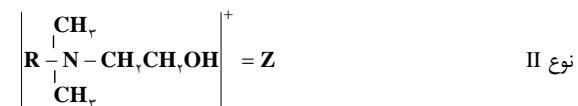
این رزین در pH کمتر از ۵ خوب عمل نمی کند و قادر به جداسازی موثر نمک های خنثی نیست. مهمترین حسن رزین WC قدرت بازیابی بالای آن است، این امر علاوه بر اینکه مقدار اسید مورد نیاز برای بازیابی را تقلیل می دهد در ضمن مسائل پس آبهای خروجی را به حداقل می رساند.

(ج) رزین آنیونی قوی (SB)

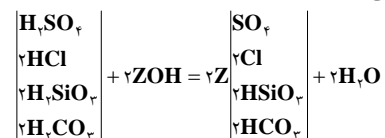
در این نوع رزین ها بنیان ثابت از مشتقات آمونیوم چهار تایی است و در صنعت دو نوع آن با عناوین I و II معمول است. در نوع اول بنیان Z به صورت زیر است:



در نوع دوم به جای یکی از گروه های متیل گروه اتانول جایگزین می شود.



فرق اساسی ما بین این دو، پایداری شیمیایی قابل توجه نوع اول و بالا ظرفیت و قدرت بازیابی نوع دوم است. مهمترین نوع صنعتی این رزینها ZOH و ZCL است که نوع ZOH آن براساس واکنش زیر اسیدهای معدنی اعم از اسیدهای ضعیف و قوی را حذف می کند:



رزین مذکور را می توان به کمک محلول آمونیاک و یا NaOH بازیابی نمود. اگر رزین مورد استفاده ZCl باشد جهت ارزیابی باید از محلول HCl و یا NaCl استفاده نمود.

(د) رزین آنیونی ضعیف (WB)

این رزینها عمدتاً جهت خنثی سازی اسیدهای معدنی آزاد قوی نظیر H_2SO_4 و HCl و HNO_3 به کار می روند ولی قادر به حذف اسیدهای ضعیف نظیر

- شستشوی معکوس (BW) ^۳

مدت لازم برای این عمل حداقل ۱۰ دقیقه است و در واقع باید تا زمانی که آب تمیز شود ادامه یابد. مقدار آب B.W. باید به ترتیبی باشد که رزین حتماً ازدیاد حجم ۵۰٪ پیدا کند، باید توجه داشت که این ازدیاد حجم تابعی از دما است. سرعت B.W. در دمای معمولی حدود ۴-۸ gpm به ازاء فوت مربع مساحت مخزن است و در دمای بالا این رقم به ۱۵-۱۲ می‌رسد. هر یک از سازندگان دستگاهها ارقام مربوط را پیشنهاد می‌نمایند که باید به آنها توجه کافی مبذول داشت.

- نمک‌دار کردن ^۱

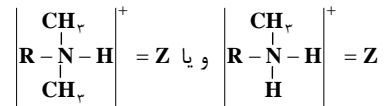
باید بهینه زمان لازم برای ایجاد تماس نمک با رزین رعایت شود. معمولاً ۱۰ درصد محلول نمک‌دار باید با سرعتی تقریبی ۱۰-۵/۰ gpm به ازاء فوت مکعب رزین علاوه شود تا اطمینان نسبی حاصل شود.

- آبکشی آهسته ^۲

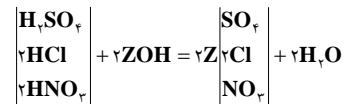
سرعت تقریباً برابر بند ۲ است و آبکشی تا وقتی اطمینان حاصل شود که تقریباً کلیه رزین موجود بازیابی شده است ادامه می‌یابد.

- آبکشی سریع ^۳

H_۲SiO_۳ و H_۲CO_۳ نیستند، مهمترین حسن این رزین قدرت بازیابی قابل توجه آن است. بازیابی این رزین توسط NaOH و یا NH_۴OH امکان‌پذیر است. در این رزین‌ها بنیان Z می‌تواند دو نوع زیر باشد:



واکنش مربوطه را به ترتیب زیر می‌توان نوشت:



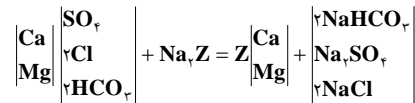
رزین WB در فرآیند نمک‌زدایی به همراه یک رزین آنیونی قوی (SB) مصرف می‌شود. این امر موجب تقلیل هزینه‌های بازیابی می‌شود.

۸-۲-۳-۴- موارد استفاده از نرم کننده ها

الف) نرم کردن توسط زئولیت سدیمی ^۱ (SZS)

این زئولیت اولین و مهمترین نوع رزین‌ها است که در صنعت برای نرم کردن آب به کار می‌رود.

ضمن عمل این رزین، کاتیون‌های سختی‌زا، نظیر کلسیم و منیزیم حذف می‌شوند. SZS از نوع رزین کاتیونی قوی است و غالباً از انواع پلی استایران است و عملکرد آن به ترتیب زیر است:



رزین مذکور توسط محلول ۱۰٪ NaCl بازیابی می‌شود. و بازیابی نرم کننده ^۲ به ترتیب زیر در چهار مرحله انجام می‌گیرد.

- 3 - Bark Wash
- 1 - Brining
- 2 - Slow Rinse
- 3 - Fast Rinse

- 1 - Sodium Zeolite Softening
- 2 - Softener Regeneration

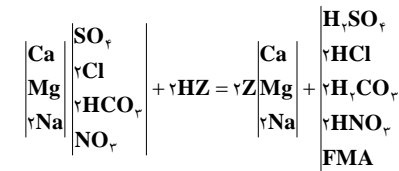
۳- وجود آلودگی‌های آلومینیم باعث گرفتگی زئولیت سدیم می‌شود. از این رو به ویژه اگر فرآیند انعقاد قبل از این مرحله انجام بگیرد احتمال این امر زیاد است.

۴- اکسید کننده‌های قوی موجود در آب تغذیه نظیر Cl_2 به رزین مذکور به شدت حمله می‌کنند لذا باید آنها قبلاً زدوده شوند.

ب) حذف قلیائیت

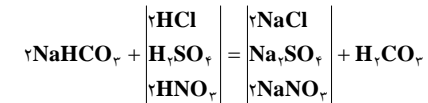
جهت حذف قلیائیت موجود در آب از زئولیت هیدروژنی می‌توان استفاده

نمود:



جهت بازیابی رزین از اسید سولفوریک ۶-۲٪ استفاده می‌شود. FMA ایجاد

شده به ترتیب زیر با قلیائیت آب ترکیب و آن را حذف می‌کند.



ج) فرآیند نمک‌زدایی^۱

در این فرآیند که شمای خط تولید آن در شکل ۸-۲ آمده است به کمک

دو صافی مبادله کننده کاتیونی و آنیونی کلیه یونها محلول اعم از یونهای فلزی و یا غیر فلزی زدوده می‌شود و در نهایت محلول پس از گاززدایی جهت مصرف ذخیره می‌شود:

سرعت در این مرحله ۱/۵ gpm به ازاء هر فوت مکعب رزین است. این عمل معمولاً تا زمانی که مقدار کلرور در آب ورودی و خروجی برابر شوند دنبال می‌شود.

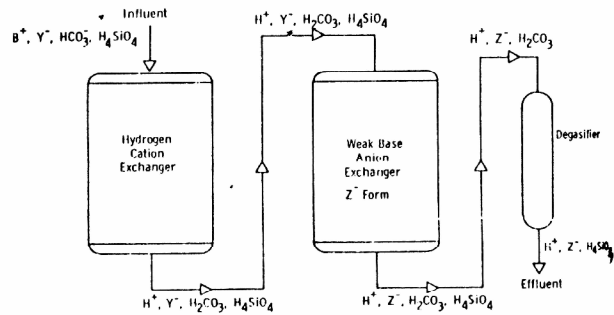
علاوه بر روش نرم کردن زئولیت معمولی روش جدیدی با کشف رزین‌های استیرنی که تا دمای 270°F می‌توانند کار بکنند^۲، ابداع شده است. اصول کار در این روش نظیر روش قبلی است با این تفاوت که کلیه شیرها باید به دمای بالا ($240-227^\circ\text{F}$) و فشار مربوطه تنظیم شده باشند، در ضمن در مراحل بازیابی نیز به موضوع فشار باید توجه لازم گردد.

الف-۱) محاسن استفاده از فرآیند سدیم زئولیت

- ۱- سختی به حدود کمتر از ۲ ppm تقلیل می‌یابد.
- ۲- اوپراسیون ساده است.
- ۳- کنترل بازیابی را می‌توان اتوماتیک نمود و این کار اقتصادی است.
- ۴- بازیابی توسط یک نمک ارزان و قابل دسترس یعنی نمک طعام انجام می‌گیرد.
- ۵- پس آنها مشکل زیادی ایجاد نمی‌کنند.
- ۶- در یک محدوده تغییرات در سرعت جریان آب تغذیه در کیفیت آب تصفیه شده تاثیر چندانی ندارد.
- ۷- بازدهی عمل در هر دو ابعاد کوچک و بزرگ قابل قبول است.

الف-۲) محدودیت‌های موجود در استفاده از فرآیند سدیم زئولیت

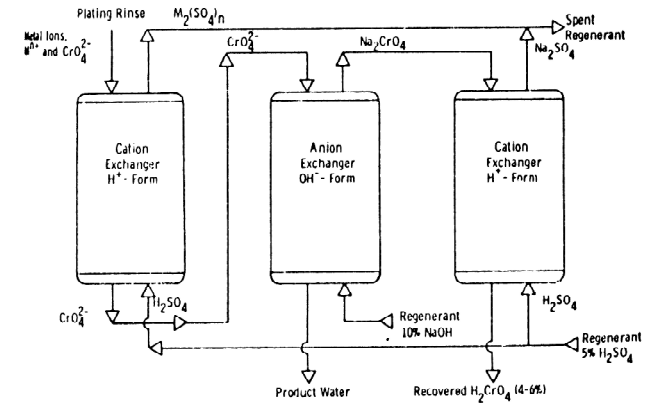
- ۱- بی‌اثر بودن به مقدار قلیائیت، سیلیس، و ذرات جامد محلول.
- ۲- بی‌تاثیر بودن به کدورت.



۲-۸- شمای خط تولید یک واحد نمک زدایی به کمک مبادله یونی

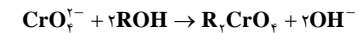
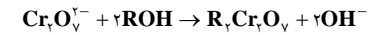
د) فرآیند پس آبهای یک واحد آبکاری و بازیابی Cr^{2+} به کمک مبادله کننده های یونی

شمای خط تولید فرآیند مذکور در شکل ۳-۸ رسم شده است. بطوری که در شکل دیده می شود در مرحله نخست به کمک مبادله کننده کاتیونی H^+ ، کاتیونهای فلزی گرفته می شود و مابقی محلول به مبادله کننده آنیونی منتقل می شود. در این صافی که شستشوی آن توسط محلول $NaCl$ انجام می پذیرد $Na_2Cr_2O_7$ و یا H_2CrO_4 به دست می آید. در ستون سوم که از نوع کاتیونی H^+ است H_2CrO_4 ، $H_2Cr_2O_7$ و Na_2SO_4 تولید می شود.

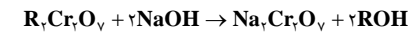


۳-۸- شمای فرآیند تصفیه پس آب یک واحد آبکاری و بازیابی H_2SO_4 به کمک مبادله کننده های یونی

کاتیونهای فلزی که در مبادله کننده نخست گرفته می شوند غالباً شامل کاتیونهای نظیر آهن، مس، روی، نیکل و کرم سه ظرفیتی هستند. کرم شش ظرفیتی که از این مبادله کننده خارج می شود بر طبق واکنشهای زیر در مبادله کننده آنیونی (شماره II) گرفته می شود:

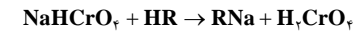
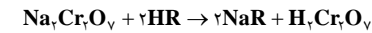


این مبادله کننده به کمک $NaOH$ احیاء می شود:



کرم شش ظرفیتی به کمک مبادله کننده کاتیونی (شماره III) مجدداً به

اسید مربوطه تبدیل می شود:



معمولاً پس آب آبکاری حاوی حدود ۱۰۰ mg/liter الی ۵۰۰ CrO₃ می‌باشد. پس از عمل تصفیه محلول اسید حاصل حاوی حدود ۳۰۰۰۰ mg/liter و یا ۳ درصد CrO₃ می‌باشد و این غلظت برای استفاده مجدد آن کفایت کامل می‌دهد. باید توجه داشت در بعضی مواقع پس آبهای آبکاری به شدت اسیدی هستند، لذا جهت جلوگیری از خراب شدن رزین لازم است که آن را رقیق نمائیم.

۳-۲-۳-۴- مشخصات عملیاتی رزین‌های مبادله کننده صنعتی

سه نوع از معمول ترین رزین‌های مورد مصرف در صنایع سبک سازی آبهای صنعتی عبارتند از: رزین‌های کاتیونی گرین سند^۱ (مترادف گلاکونیت^۲)، ژئولیت از نوع سیلیکازل^۳ و پلی استیرن^۴. در حال حاضر نوع سوم یعنی رزین‌های بیشترین مصرف را دارند. رزین‌های مصنوعی مورد استفاده در صنعت غالباً قطری در حدود ۰/۵ میلی‌متر دارند. مشخصات عملیاتی برای رزین‌های مبادله کننده پلی استایرن عبارت است از ظرفیت^۳ ۳۵۰۰۰-۲۰۰۰۰ grains/ft^۳، سرعت جریان آب سبک^۳ ۳-۶ gpm/ft^۳، سرعت جریان محلول شستشوی مجدد^۳ ۵-۶ gpm/ft^۳، دوز نمک در محلول شستشو^۳ ۲۰-۵ lb/ft^۳ و زمان تماس نمک از ۲۵ الی ۴۵ دقیقه. مشخصات عملیاتی برای هر یک از انواع رزین‌های مبادله کننده صنعتی متفاوت است و مقادیر مربوطه را می‌توان از متون فنی در این زمینه استخراج نمود. در انتخاب نمود. در انتخاب رزین به ویژه باید دما و pH عملیاتی را مورد توجه خاص قرار دارد.

۸-۲-۳-۵- تاخیر یونی^۴

- 1 - Greensand
- 2 - Glaucanite
- 3 - Siliceousgel-type Zeolite
- 4 - Polystyrene

۱- grains واحد وزن است و یک واحد آن تقریباً برابر ۰/۰۶۵ گرم است.

- 2 - gpm: Gallon Per Minute
- 3 - Back Wash
- 4 - Ion Retardation

این فرآیند که در نوع خود روش نوینی است، بر مبنای استقرار همزمان رزین‌های کاتیونی و آنیونی در یک بستر مشترک قرار گرفته است، از این رو بستر هم جاذب کاتیون و هم آنیون است. این کاتیون و آنیون‌ها بطور نسبی بار الکتریکی یکدیگر را خنثی می‌سازند و بدین جهت است که با نیروی ضعیفی در بستر قرار گرفته‌اند و حتی به کمک آب نیز جابجا پذیر هستند. این فرآیند امکان می‌دهد دو الکترولیت نظیر سولفات فرو و سولفات روی از همدیگر، و سدیم هیدرواکسید از کلرور سدیم و کلرور آمونیم از کلرور روی جدا شوند. این روش حتی امکان می‌دهد که الکترولیت‌ها را از غیر الکترولیت‌ها و نمک‌ها را از مولکول‌های بسیار بزرگ غیر الکترولیت جدا نمود. با گذشت زمان این روش نوین در تصفیه آبها و پس آبها کاربرد وسیع‌تری می‌یابد.

مثال ۸-۱- یک واحد سازنده‌ی ضمامم اتومبیل روزانه ۴۸۰۰۰ gal پساب صنعتی قسمتهای آبکاری خود ایجاد می‌کند. جزء اصلی تشکیل دهنده‌ی فلزی این پس آب کرم به غلظت ۱۳۰ mg CrO_۳/liter است. ولی با وجود این همین پساب شامل ۴۰ mg Cu، ۲۰ mg Zn و ۳۰ mg Ni در لیتر است. با توجه به شکل (۸-۳) و اطلاعات داده شده زیر یک واحد تصفیه و بازیابی Cr^{۶+} را طراحی نمائید.

- ظرفیت عملیاتی رزین‌های مبادله کننده‌ی کاتیونی مورد استفاده رزین^۳ ۸۵ eq/ft^۳ است.
- ظرفیت عملیاتی رزین‌های مبادله کننده‌ی آنیونی مورد استفاده رزین^۳ ۳/۸ lbCrO_۳/ft^۳ است.
- ضریب ازدیاد حجم رزین‌ها در شستشوی مجدد ۵۰٪ فرض می‌شود.
- زمان کار صافی‌های رزین (فاصله ما بین دو شستشو) ۵ روز فرض می‌شود.
- قطر صافی‌های رزینی (ستون صافی) ۲/۰ ft فرض می‌شود و ارتفاع مطلوب ما بین ۷-۸ ft است.
- اسید سولفوریک مورد مصرف جهت احیاء رزین^۳ ۱۲ lb/ft^۳ است.

پس از مرحله بالا پس آب به ستون رزین مبادله کننده آنیونی راهنمایی می شود تا آن حذف شود. مقدار CrO_4 که روزانه باید حذف شود به ترتیب زیر قابل محاسبه است:

$$(13 \cdot \text{mg/liter})(4800 \cdot \text{gal/day})(3/\text{liter/gal}) = 23712 \text{ g/day}$$

$$\text{مقدار } \text{CrO}_4 \text{ کل} = \frac{23712 \text{ g/day}}{454 \text{ g/lb}} = 52 \text{ lb/day}$$

مقدار رزین آنیونی مورد نیاز به ترتیب زیر محاسبه می شود:

$$\text{رزین} = \frac{52 \text{ lb/day} \times 5 \text{ day}}{3/\text{lbCrO}_4/\text{ft}^3} = 68/5$$

با توجه به قطر ۲/۰ ft ارتفاع (ضخامت) کل این رزین ۲۱/۷۵ ft خواهد بود. اگر چهار ستون صافی به ارتفاع ۸ ft مورد استفاده قرار گیرد محتوی رزینی هر یک از آنها $17/1 \text{ ft}^3$ خواهد بود که در واقع فضای لازم برای ازدیاد حجم نیز محسوب شده است البته این ستون ها بطور موازی بسته خواهند شد. مقدار محلول باز مورد نیاز برای احیاء و آب جهت آبکشی به ترتیب زیر محاسبه می گردد:

$$\text{NaOH} = 4/\text{lb/ft}^3 \times 68/5 \text{ ft}^3 = 329 \text{ lb}$$

$$\text{آب جهت آبکشی} = 10 \cdot \text{gal/ft}^3 \times 68/5 \text{ ft}^3 = 685 \cdot \text{gal}$$

بطوری که در شکل شمای فرآیند نیز دیده می شود آب شستشو و آبکشی مبادله کننده آنیونی دارای مقدار قابل توجهی Cr^{6+} است که می توان به کمک مبادله کننده کاتیونی نظیر آنچه که قبلاً مورد استفاده قرار دادیم جدا نمود. در این مبادله کننده سدیم موجود در ترکیبات Cr^{6+} ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ و Na_2CrO_4) با هیدروژن رزین مبادله می شود و سدیم وارد رزین می شود که این سدیم نیز در احیاء مجدد توسط محلول H_2SO_4 و آبکشی از ستون خارج می شود، محاسبات مربوطه به ترتیب زیر است:

$$\text{تعداد کل اکی والان های سدیم} = \frac{329 \text{ lb (NaOH)} \times 454 \text{ g/lb}}{40/\text{eq}} = 3725 \text{ eq}$$

$$\text{رزین مورد نیاز} = \frac{3725 \text{ eq}}{85 \text{ eq/ft}^3} = 44 \text{ ft}^3$$

- سود سوزآور مورد مصرف جهت احیاء رزین $4/8 \text{ lb/ft}^3$ است. مقدار آب لازم برای آبکشی رزین های کاتیونی و آنیونی پس از احیاء به ترتیب ۱۲۰ و ۱۰۰ گالن به ازاء فوت مکعب رزین است. حل: تعداد اکی والان های فلزی که به ازاء هر لیتر پس آب باید به کمک اولین مبادله کننده کاتیونی حذف شود:

$$2 \cdot \text{mgZn/liter} = 0/62 \text{ meq/liter}$$

$$3 \cdot \text{mgNi/liter} = 1/02 \text{ meq/liter}$$

$$4 \cdot \text{mgCu/liter} = 1/26 \text{ meq/liter}$$

$$\text{کل اکی والان ها به ازاء هر لیتر} = 2/9 \text{ meq/liter}$$

با توجه به حجم پس آب تولید شده روزانه:

$$10^{-3} \times 4800 \cdot \text{gal} \times \frac{2/9 \text{ meq}}{\text{liter}} \times \frac{3/8 \text{ liter}}{\text{gal}} = 2/9 \text{ کل اکی والان ها در روز}$$

$$\text{کل اکی والان} = 529 \text{ eq/day}$$

مقدار رزین کاتیونی مورد نیاز در فاصله ما بین دو شستشو:

$$\text{رزین} = \frac{529 \text{ eq/day} \times 5 \text{ day}}{85 \text{ eq/ft}^3} = 31/8 \text{ ft}^3$$

اگر قطر ستون رزینی ۲/۰ ft فرض کنیم ضخامت این حجم رزین برابر ۱۰/۲۵ ft خواهد بود با توجه به ضریب ازدیاد حجم رزین در موقع شستشو و ارتفاع مطلوب، می توان پیشنهاد نمود که از دو ستون رزینی به ارتفاع ۸ ft که به طور موازی بسته خواهد شد استفاده شود. هر یک از ستونها $15/1 \text{ ft}^3$ در خود جای خواهند داد.

مقدار محلول اسید مورد نیاز جهت احیاء به ترتیب زیر محاسبه می شود.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 12 \text{ gal/ft}^3 \times 31/8 \text{ ft}^3 = 373/2 \text{ lb}$$

آب مورد نیاز جهت آبکشی:

$$12 \cdot \text{gal/ft}^3 \times 31/8 \text{ ft}^3 = 3732 \text{ gal}$$

محلول اسید و آب، آبکشی خروجی از ستون های جذب اولیه کاتیونی اسیدی بوده و دارای سولفاتهای فلزی مختلفی است $[\text{M}_n(\text{SO}_4)_n]$. این محلول قبل از تخلیه به محیط باید خنثی شده و فلزات داخل آن ته نشین شود.

با توجه به مطالب مذکور در بالا سه تون رزینی به قطر ۲/۰ ft و ارتفاع ۷ ft پیشنهاد می‌شود و هر یک از ستونها حاوی ۱۴/۷ ft³ رزین خواهد بود:

$$H_2SO_4 = 12 \text{ lb/ft}^3 \times 44 \text{ ft}^3 = 528 \text{ lb}$$

$$= 528 \text{ gal} \quad \text{gal/ft}^3 \times 44 \text{ ft}^3 \times 44 \text{ ft}^3 = 120 \text{ gal}$$

۸-۲-۴- الکترودیالیز

کمتر از ربع قرن است که الکترودیالیز به عنوان یک روش صنعتی برای تصفیه آب در جهان مطرح شده است. در الکترودیالیز از غشاهایی^۱ استفاده می‌شود که طبیعتی همانند رزین‌های مبادله کننده یونی دارند. رزین‌ها معمولاً به صورت دانه هستند اما غشاهای به صورت صفحه‌ای بوده و مقاومت مکانیکی خوبی هم دارند.

اگر گروه یونی غشاء دارای بار منفی باشد آن را غشاء کاتیونی^۲ می‌گویند. غشاهای کاتیونی نسبت به کاتیون تراوا می‌باشند یعنی فقط کاتیونها می‌توانند از غشاء عبور کنند.

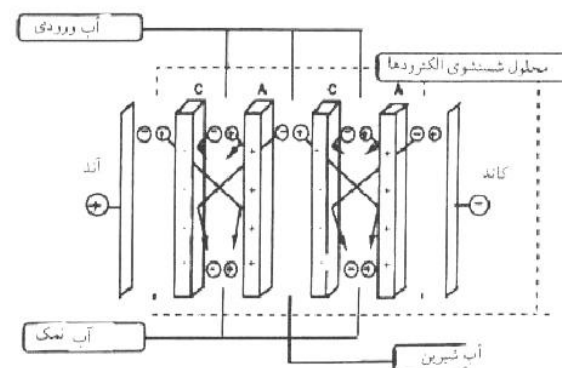
اما اگر گروه یونی دارای بار مثبت باشد آن را غشاء آنیونی^۳ می‌گویند. فقط آنیون‌ها می‌توانند از غشاء آنیونی عبور کنند.

۸-۲-۴-۱- اصول کار الکترودیالیز

طرز کار واحدهای الکترودیالیز در شکل ۸-۴ نشان داده است. در این شکل C معرف غشاء کاتیونی و A معرف غشاء آنیونی است. مشاهده می‌شود که بین آند و کاتد تعدادی غشاهای کاتیونی و آنیونی به ترتیب قرار داده شده‌اند. اگر آند و کاتد به یک منبع برق مستقیم وصل شوند، اختلاف ولتاژ آند و کاتد باعث می‌شود که کاتیون‌ها به طرف کاتد و آنیون‌ها به سمت آند حرکت کنند. فضای شامل دو غشاء غیر همنام (آنیونی و کاتیونی) را یک سل می‌نامند. اگر سل

1 - Membranes
2 - Caion- Exchange Membrane
3 - Anion- Exchange Membrane

غشاهای (۱) و (۲) را در نظر بگیریم، کاتیون باید به سمت راست حرکت کند. در طرف راست این سل، غشاء آنیونی است که یون مثبت نمی‌تواند از آن عبور کند. بنابراین کاتیون‌ها در سل باقی می‌مانند. از طرفی آنیون‌های این سل باید به طرف آند حرکت کند ولی در طرف چپ با غشاء کاتیونی برخورد می‌کنند که به آنیون‌ها اجازه عبور نمی‌دهد بنابراین از یون‌های آب خام ورودی به این سل نه فقط هیچ یونی کم نمی‌شود بلکه آنیون‌های سل مجاور، یعنی سل شامل غشاهای (۲) و (۳) وارد سل مورد نظر می‌شود.



شکل ۸-۴- دستگاه الکترودیالیز

اگر سل شامل غشاهای (۲) و (۳) را در نظر گرفته، مشاهده می‌شود که آنیون‌های آب داخل این سل به طرف سمت چپ حرکت می‌کنند و چون غشاء (۲) آنیونی است و بالطبع آنیون‌ها را از خود عبور می‌دهد. پس آنیون‌ها وارد محلول سل مجاور می‌شوند و به همین صورت کاتیون‌های این سل به سمت راست حرکت کرده و با غشاء کاتیونی برخورد می‌کنند که می‌توانند از آن غشاء عبور کرده و وارد محلول سل مجاور شوند.

برق مستقیم (DC) به داخل مجموعه غشایی را عبورده‌دار باشند. معمولاً الکترودها از جنس ورقه پلاتینیوم با روکش تیتانیوم است.

در قسمت آند (الکتروکاتود) گازهای O_2 و Cl_2 آزاد می‌شود و به دلیل کاهش OH^- طی الکترولیز آب pH پایین می‌آید که این امر خود مانع ایجاد رسوب روی آند می‌شود در کاتد نیز گاز H_2 آزاد می‌شود و با کاهش میزان یونهای H^+ ، pH محیط بالا می‌رود در نتیجه در آند محیط مناسبی برای تشکیل رسوب به وجود می‌آید. از معایب دیگر الکترودیالیز این است که هرچه تعداد یونهای آب تصفیه شده کمتر باشد (آب خالص‌تر باشد) مقاومت الکتریکی بیشتر می‌شود و هزینه برق افزایش می‌یابد بنابراین تهیه آب کاملاً خالص و بدون یون ناخالصی با الکترودیالیز عملاً غیراقتصادی می‌باشد زیرا که مقاومت الکتریکی آب مقطر بسیار زیاد است. همچنین با این روش امکان حذف مواد معلق و مواد آلی و معدنی خنثی موجود در آب وجود ندارد.

از کاربردهای سیستم‌های الکترودیالیز به موارد زیر می‌توان اشاره کرد:

- شیرین کردن آبهای نیمه شور
- تغلیظ پسماندهای حاصل از سیستم‌های اسمز معکوس

۸-۳- فرآیندهای تصفیه شیمیایی^۱

فرآیندهای تصفیه شیمیایی به فرآیندهای اطلاق می‌شود که در اثر آنها پسماندها به کمک انجام واکنش‌های شیمیایی به مواد غیرسمی یا مواد با سمیت کمتر تبدیل می‌گردند. بهترین شرایط کاربرد این فرآیندها زمانی است که مقدار پسماند کم باشد و یا سایر روشهای تصفیه پسماند را نتوان در مورد آن به کار برد. روشهای تصفیه شیمیایی متنوع و گسترده هستند ولی بطور کلی مهمترین این فرآیندها که در تصفیه پسماندهای ویژه مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از:

۸-۳-۱- اکسایش - کاهش شیمیایی^۲

۸-۳-۲- خنثی‌سازی شیمیایی^۳

بنابراین دیده می‌شود که در الکترودیالیز از یونهای آب بعضی از سل‌ها کاسته شده و آب تصفیه می‌شود ولی در سل مجاور آن به یونهای آب خام افزوده می‌شود و محلول غلیظ از یون‌ها حاصل می‌شود.

عامل تصفیه در الکترودیالیز جریان برق مستقیم است و هرچه فاصله سل کمتر باشد مقاومت الکتریکی کمتر می‌شود و در نتیجه در هزینه برق صرفه‌جویی خواهد شد بنابراین برای تصفیه مقدار معینی آب به تعداد سل‌های بیشتری نیاز است. در عمل نیز یک دستگاه الکترودیالیز ممکن است تا حدود ۵۰۰ جفت سل داشته باشد.

انواع غشاهای مورد استفاده در الکترودیالیز را به صورت زیر می‌توان توضیح داد:

الف) غشاء کاتیونی^۱: این نوع غشاء در واقع یک رزین تعویض کاتیونی محسوب می‌شود که به صورت صفحه در آمده است. از لحاظ ساختاری همان پلی استایرن دی وینیل بنزن می‌باشد که در هنگام تبدیل آن به ورقه و غشاء صفحه‌ای مواد افزودنی دیگر نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. ضخامت تقریبی این نوع غشاء تقریباً ۰/۵ mm می‌باشد.

ب) غشاء کاتیونی سخت^۲: غشاء کاتیونی سخت دارای تمام خواص غشاء کاتیونی معمولی می‌باشد. تنها ضخامت صفحات آن دو برابر غشاء معمولی است تا تحمل فشار کاری بالاتر را داشته باشد.

ج) غشاء آنیونی^۱: یک غشاء آنیونی در واقع یک رزین آنیونی می‌باشد که به صورت صفحاتی با ضخامت ۰/۵ mm در آمده است.

از اجزای مهم دیگر سیستم‌های الکترودیالیز الکترودها می‌باشد. الکترودها فلزی بوده و در دو انتهای مجموعه غشایی قرار می‌گیرند، تا عمل انتقال و اتصال

1 - Cation Membrane

2 - Heavy Cation Membrane

1 - Anion Membrane

1 - Chemical Treatment Processes

2 - Chemical Reduction- Oxidation

کمپلکس فلزات سنگین نظیر Hg, Pb, Ag, Sb و حذف آنها از جمله کاربردهای دیگر این روش می‌باشد.

اکسایش شیمیایی نیز بطور گسترده در تصفیه پسماندهای ویژه مورد استفاده قرار می‌گیرد پسماندهایی که عمدتاً با این روش مورد تصفیه می‌گیرد عبارتند از: فنل‌ها، کلرو فنل‌ها، آمینها، آفت‌کش‌ها، مواد آلی گوگردار، سولفیت‌ها، نیتريت‌ها و مرکاپتانها.

بطور کلی مهمترین نتیجه‌ای که از کاربرد فرآیند اکسایش - کاهش حاصل می‌گردد، کاهش سمیت پسماندهای ویژه می‌باشد. به عنوان مثال اکسیداسیون سیانید باعث تبدیل آن به سیانیت (CNO⁻) می‌شود که سمیت کمتری نیز دارد. در ضمن با ادامه فرآیند اکسایش می‌توان آن را به نیتروژن و دی‌اکسید کربن تبدیل کرد. عملکرد دیگر فرآیند اکسیداسیون در خصوص تغییر حالت مواد زائد خطرناک و ترسیب کامل آنها می‌باشد.

بسیاری از عوامل اکسید کننده در صنعت کاربرد دارند ولی مواردی که عمدتاً در تصفیه پسماندهای ویژه مورد استفاده قرار می‌گیرند محدوده بوده و عبارتند از: کلر، هیپوکلریت سدیم و کلسیم، ازن، پراکسید هیدروژن، پرمنگنات پتاسیم و پراسیدها. معمول‌ترین مواد کاهنده مورد استفاده نیز سولفات آهن دو ظرفیتی و دی‌اکسید سولفور می‌باشند.

فرآیند اکسایش - کاهش شیمیایی را می‌توان به صورت پیوسته و ناپیوسته اجرا کرد. انتخاب عوامل اکسند و کاهنده و میزان آن بستگی به کارایی فرآیند، وجود عناصر و مواد مزاحم و درجه حرارت دارد. بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرآیند تصفیه، از طریق مطالعات تجربی در مقیاس پایلوت دقیقاً تعیین می‌گردد. تجهیزات اساسی در این فرآیند شامل مخازن نگهداری پسماند، مواد اکسند و یا کاهنده، همزن، تجهیزات کنترل pH هستند. از جمله معایب این روش می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- در برخی کشورها به دلیل تولید ترکیبات آلی کلردار، از کلر جهت تصفیه پسماندهای حاوی سیانور استفاده نمی‌شود.

۸-۳-۳- انعقاد و لخته سازی^۱

۸-۳-۴- انعقاد الکتریکی و تخریب الکتروشیمیایی^۲

۸-۳-۵- فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs)^۳

همه پسماندهای ویژه با این روش قابل تصفیه هستند به غیر از پسماندهای ویژه‌ای که Y کدهای آنها عبارتند: Y11, Y18, Y36, Y40, Y42.

۸-۳-۱- اکسایش - کاهش شیمیایی

واکنش اکسایش به واکنش شیمیایی گفته می‌شود که در طی آن یک و یا چند الکترون از ماده شیمیایی مورد نظر به ماده دیگر که اکسند نامیده می‌شود منتقل می‌گردد. واکنش کاهش به واکنشی اطلاق می‌شود که در طی آن یک و یا چند الکترون از ماده‌ای که کاهنده نامیده می‌شود به ماده مورد نظر منتقل می‌گردد. به عبارت دیگر وقتی الکترون از یک یون، اتم و یا مولکول گرفته شود، ماده اکسید می‌شود و هنگامی که الکترون به یک یون، اتم و یا مولکول افزوده می‌شود، ماده کاهنده می‌گردد. واکنش اکسایش - کاهش شیمیایی نقش مهمی در تصفیه پسماندها دارند.

کاهش شیمیایی می‌تواند در تصفیه اجزاء خطرناک پسماندها مورد استفاده قرار گیرد. عمده‌ترین کاربرد فرآیند کاهش شیمیایی در تصفیه پسماندها، تبدیل کروم شش ظرفیتی است، که زمینه‌ساز حذف کلی کروم از سیستم می‌باشد. کروم سه ظرفیتی سمیت کمتری نسبت به کروم شش ظرفیتی دارد و می‌توان آن را به صورت Cr(OH)₃ رسوب داد. عموماً در کاهش کروم از دی‌اکسید گوگرد و سولفات آهن دو ظرفیتی استفاده می‌شود. علاوه بر کروم، شکستن

3 - Chemical Neutralisation
1 - Flocculation and Coagulation
2 - Electrocoagulation and Electrochemical Destruction
3 - Advanced Oxidation Processes

- عدم وجود سیستم کنترل مناسب باعث مصرف بیش از اندازه‌ی مواد اکسنده و یا کاهنده می‌گردد.
- نگهداری مقادیر زیاد مواد اکسنده نیاز به مراقبت‌های ویژه دارد.

۸-۳-۲- خنثی‌سازی شیمیایی^۱

خنثی‌سازی به فرآیند تنظیم pH پسماندهای ویژه اسیدی یا قلیایی تا رسیدن به pH خنثی گفته می‌شود. به دنبال خنثی‌سازی احتمال رسوب برخی ترکیبات نامحلول مانند هیدروکسیدها نیز وجود دارد. در بسیاری از صنایع، پسماندهای ویژه‌ای تولید می‌شود که خصلت قلیایی و یا اسیدی دارند. مطابق کنوانسیون بازل این پسماندها با کدهای Y۳۴ و Y۳۵ نشان داده می‌شوند. خنثی‌سازی چنین پسماندهایی الزامی است. در فرآیند خنثی‌سازی علاوه بر تنظیم pH در محدوده مورد نظر، برخی از موارد زیر نیز حاصل می‌شود:

- ترسیب فلزات سنگین (عمدتاً به صورت هیدروکسید)
- کاهش خاصیت خوردگی پسماند
- تصفیه مقدماتی به منظور ایجاد شرایط مناسب برای سایر فرآیندهای تصفیه (به عنوان مثال تصفیه بیولوژیکی)
- تنظیم pH پسابها در حدود pH خنثی به منظور استفاده مجدد از آب و نیز کاهش اثرات مخرب آن بر آبهای پذیرنده.
- علاوه بر موارد فوق فرآیند خنثی‌سازی در فرآیندهای شکستن روغن‌های امولسیون شده و کنترل سرعت بسیاری از واکنشهای شیمیایی نظیر کلریناسیون دخالت دارد. تاکنون روشهای خنثی‌سازی متعددی در این رابطه به کار گرفته شده است که برخی از آنها عبارتند از:
- اختلاط پسماندهای اسیدی با پسماندهای قلیایی جهت نیل به شرایط خنثی
- عبور پسماندهای مایع اسیدی از بستر سنگ آهک

¹ - Chemical Neutralisation

- اختلاط مواد زائد اسیدی با دوغاب آهک
- اضافه کردن محلولهای غلیظ قلیایی مثل سود و یا کربنات سدیم به پسماندهای اسیدی
- دمیدن گاز خروجی از دودکشها در پسماندهای قلیایی
- اضافه کردن اسیدهایی مثل اسید سولفوریک و یا اسید کلریدریک به مواد زائد قلیایی.

انتخاب روش مناسب بستگی به خصوصیات پسماند و نحوه استفاده نهایی و ملاحظات اقتصادی دارد. به عنوان مثال در برخی از موارد اختلاط پسماندهای مختلف جهت تصفیه مقدماتی پیش از تصفیه بیولوژیکی کفایت نمی‌کند و باید با افزودن مواد شیمیایی مناسب اضافی به pH مورد نظر دست یافت. بطور کلی عمده‌ترین ماده شیمیایی مورد استفاده جهت خنثی‌سازی پسماندهای اسیدی، لایم و هیدروکسید سدیم می‌باشد. پرمصرف‌ترین مواد شیمیایی جهت خنثی‌سازی پسماندهای قلیایی نیز اسیدهای قوی نظیر اسید سولفوریک و اسید کلریدریک هستند.

از فرآیند خنثی‌سازی بطور گسترده در صنایع مختلف جهت تصفیه پسماندها استفاده می‌شود. از جمله این صنایع به موارد ذیل می‌توان اشاره نمود:

- کارخانجات باتری سازی
- صنایع تهیه آلومینیم
- صنایع تهیه مواد شیمیایی معدنی
- صنایع آهن و فولاد
- صنایع ساخت مواد شیمیایی مورد استفاده در عکاسی
- صنایع ساخت مواد منفجره
- صنایع تولید کننده صابون و مواد پاک کننده
- صنایع دارویی
- کارخانجات نساجی
- صنایع چرم سازی

- صنایع آبکاری

عمده‌ترین محدودیت این فرآیند این است که تا حدود زیادی تحت تاثیر حرارت و گرمای حاصل از تاثیر مواد شیمیایی واقع می‌گردد. فرآیند خنثی سازی (واکنش اسید یا باز) فرآیندی گرمازاست می‌تواند حرارت سیستم را افزایش داده و شرایط نامطلوب ایجاد نماید. از معایب دیگر فرآیند خنثی سازی، افزایش میزان کل مواد جامد محلول (TDS) سیستم می‌باشد.

خنثی سازی پسماندهای قلیایی با استفاده از اسید سولفوریک و اسید کلریدریک منجر به افزایش سولفات و کلرید می‌گردد. با کاربرد سود و آهک نیز غلظت کاتیون‌های سدیم و کلسیم در سیستم افزایش می‌یابد که از دیدگاه سختی آب و افزایش رسوب‌گذاری موثر خواهد بود.

همچنین بطوری که ذکر گردید یکی از اهداف فرآیند خنثی سازی (به ویژه خنثی سازی پسماندهای اسیدی) ترسیب کاتیون‌های فلزات سنگین موجود در پسماند به صورت هیدروکسید می‌باشد. ولی رسوب برخی از فلزات (مانند Zn و Sn) در صورت استفاده بیش از حد قلیا، دوباره حل می‌شوند. همچنین کاتیون برخی از فلزات (مانند Cu و Ni) که با هیدروکسید رسوب پایداری را تشکیل می‌دهند در حضور عوامل کمپلکس کننده مانند آمونیاک، رسوب تشکیل شده هیدروکسید حل می‌گردد. بسته به حجم پسماند، فرآیند خنثی سازی به صورت پیوسته و یا ناپیوسته اجرا می‌گردد. از جمله عوامل مختلف موثر بر فرآیند خنثی سازی عبارتند از: pH، میزان تزریق مواد شیمیایی جهت تنظیم pH، سرعت جریان مواد، روش و نحوه افزودن مواد خنثی کننده.

۸-۳-۳- انعقاد و لخته سازی^۱

انعقاد پدیده‌ای است که در آن ذرات باردار در سوسپانسیون کلوئیدی بر اثر برخورد متقابل با یونهای مخالف خنثی شده، به صورت توده‌ای در آمده و در نهایت رسوب می‌کنند. انعقاد شیمیایی برای حذف ذرات معلق تا ابعاد حدود μm

1 - Flocculation and Coagulation

۵۰ بسته به مقدار چگالی آنها می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. نیروی جاذبه ما بین ذرات کلوئیدی، ناشی از نیروهای واندروالسی است که تحت اثر شدید فاصله بین دو ذره قرار دارد و مهمترین نیروی دافعه و نیروهای الکتروستاتیکی می‌باشد که از تداخل پتانسیل بار الکتریکی ما بین ذرات به وجود می‌آید.

معمولاً از نمک‌های فلزی آهن و آلومینیم به عنوان منعقد کننده آلاینده‌ها استفاده می‌شود چرا که هیدروکسیدهای فلزی تولید شده این فلزات در آب به صورت نامحلول هستند. مهمترین منعقد کننده آلومینیمی، آلوم یا سولفات آلومینیم آبدار با فرمول بسته $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ می‌باشد. مواد منعقد کننده بعدی آلومینیم‌دار، کلرید آلومینیم و پلی آلومینیم سیلیکات سولفات (PASS) می‌باشد.

از ترکیبات مرسوم آهن‌دار، می‌توان به زاج سبز ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، سولفات فریک، کلرید فریک، پلی فریک سولفات (PFS) که بیشتر برای حذف مواد آلی طبیعی و همچنین جلبکها به کار می‌رود، پلی آلومینو- فریک سولفات (PAFS) که به صورت مخلوط منعقد کننده‌های پلیمری آلومینیم و آهن است و در آخر فرال^۱ که از ضایعات فرآیند تولید خاک رس به دست می‌آید. از مواد منعقد کننده‌ی دیگر می‌توان به اکسید منیزیم، آلومینات سدیم، سیلیکات سدیم (چسب شیشه) اشاره کرد.

از جمله مواد آلاینده مورد تصفیه با فرآیند انعقاد شیمیایی به مواد زیر می‌توان اشاره نمود:

- حذف ترکیبات آلی چربی دوست نظیر فرآورده‌های روغنی، هیدروکربن‌های هالوژنه، حشره‌کشهای کلره، اثرهای آلیفاتیک هالوژن‌دار، آروماتیک‌های چند حلقه‌ای.
- حذف ماده رنگ‌زای اسیدی اورانژ II از آبهای آلوده طی فرآیند انعقاد شیمیایی.
- حذف حشره‌کشهای ارگانوفسفر، بوسیله فرآیند فنتون و لخته سازی.

1 - Ferral

- ترسیب کلوئیدی سیلیکا از محلولهای آبی.
- حذف مواد رنگزای مستقیم^۱ بوسیله فرآیند لخته سازی.
- حذف آرسنیک بوسیله انعقاد شیمیایی از آبهای سطحی امریکا و بنگلادش.
- تصفیه پسابهای صنایع سرد کننده بوسیله انعقاد شیمیایی.
- تصفیه پساب صنایع چرم سازی بوسیله انعقاد شیمیایی.

۸-۳-۴- انعقاد الکتریکی و تخریب الکتروشیمیایی

روش الکتروشیمیایی برای تصفیه آب به کارگیری الکترودهای فلزی برای اولین بار در سال ۱۸۸۹ در کشور انگلیس مورد استفاده قرار گرفت. انعقاد الکتریکی با الکترودهای آهن و آلومینیم در سال ۱۹۰۹ در امریکا آغاز شد و در مقیاس وسیع تر روش انعقاد الکتریکی برای خالص سازی آب آشامیدنی برای اولین بار در سال ۱۹۴۶ در امریکا به کار گرفته شد.

انعقاد پدیده‌ای است که در آن ذره‌های باردار در سوسپانسیون کلوئیدی بر اثر برخورد متقابل با یونهای مخالف خنثی شده، به صورت توده‌ای در آمده و در نهایت رسوب می‌کنند. لخته سازی الکتریکی یکی از روشهای موثر در حذف می‌باشد. انعقاد الکتریکی یک روش مناسب برای تصفیه سوسپانسیون‌ها و امولسیونهای آلاینده موجود در پسابها است که جایگزین استفاده از نمک‌های فلزی یا پلیمرها و افزودن پلی الکترولیت‌ها شده است. در این فرآیند عامل انعقاد در داخل پساب بوسیله اکسیداسیون الکترولیتی یک آند فلزی مناسب تولید شده و با مکانیسم‌های جذب سطحی، تخریب شیمیایی، ترسیب و ... باعث حذف ماده‌ی آلاینده می‌شود. جریان الکتریکی تولید لخته‌های هیدراکسید و حبابهای گاز می‌کند. لخته‌های تولیدی با همدیگر ترکیب شده و ممکن است بوسیله حبابهای بالا رونده گاز به سطح پساب انتقال یابند (شناور سازی الکتریکی^۱)، در

1 - Reactive dye
1 - Electroflotation

اکثر موارد نیز لخته‌ها ته‌نشین می‌شوند (انعقاد الکتریکی^۱). انواع مختلفی از آلاینده‌ها را به کمک تغییر جنس الکترودها و بهینه کردن شدت جریان اعمالی به آنها، می‌توان از آب حذف نمود و این در حالی است که تمام واکنش‌ها در داخل یک راکتور کوچک رخ می‌دهند.

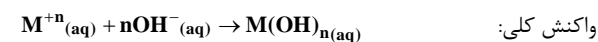
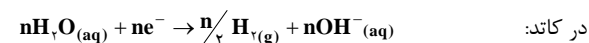
مکانیسم انعقاد الکتریکی به شدت وابسته به خصوصیات شیمیایی نمونه آبی، به خصوص هدایت آن است. علاوه بر این، خصوصیات دیگر از قبیل pH، اندازه و غلظت اجزاء شیمیایی نیز بر فرآیند انعقاد الکتریکی تاثیرگذار هستند. محققانی که در زمینه انعقاد الکتریکی کار کرده‌اند همگی بر این عقیده هستند که این فرآیند شامل سه مرحله موفقیت‌آمیز است:

۱- انجام واکنش اکسایش- کاهش در سطح الکترودها و ایجاد هیدرواکسیدهای فلزی.

۲- بی‌ثباتی کربن آلودگی‌ها، اجزا سوسپانسیون و شکستن امولسیونها توسط هیدراکسیدهای فلزی تولید شده.

۳- تجمع فازهای ناپایدار به صورت لخته‌های متراکم، رسوب گذاری و ایجاد لجن.

بطور کلی واکنشهای اکسایش- کاهش صورت گرفته در فرآیند انعقاد الکتریکی به صورت زیر می‌باشد (۳۱ و ۳۲):



۸-۳-۴-۱- کاربرد روش انعقاد الکتریکی در تصفیه انواع آلاینده‌های محیط

زیست

- تصفیه پسابهای صنایع رنگرزی

1 - Electrocoagulation

بطوری که ثابت سرعت اکثر مواد آلی با رادیکالهای هیدروکسیل در حدود $10^6 - 10^9 \text{ S}^{-1}\text{M}^{-1}$ است.

فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) در برگزیده روشهای مختلفی است که اسامی تعدادی از آنها در جدول ۴-۸ آمده است.

روش فتولیز بوسیله اشعه فرابنفش خلاء (VUV)، در بین فرآیندهای اکسایش پیشرفته، تنها فرآیندی است که فقط با استفاده از اشعه فرابنفش ناشی از لامپهای گزنون با طول موج ۱۷۲ nm باعث تجزیه مواد آلی موجود در آب و پساب می شود. تابش نوری با طول موج پایین تر از ۱۹۰ nm باعث فتولیز آب به رادیکالهای OH^\bullet و H^\bullet می گردد. مواد آلی بوسیله رادیکالهای هیدروکسیل، اکسید و یا بوسیله رادیکالهای H^\bullet ، احیاء می گردند و در نهایت به طور کامل تجزیه می شوند. از این روش معمولاً برای تهیه آبهای مورد نیاز صنایع دارویی و الکترونیکی استفاده می شود. مزیت عمده این روش این است که نیازی به افزودن ماده شیمیایی نیست ولی از این روش در تهیه مقادیر کم آب استفاده می گردد.

جدول ۴-۸- فرآیندهای اکسایش پیشرفته

فرآیند	توضیح
VUV	فتولیز بوسیله اشعه فرابنفش خلاء
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺)	فرآیند فتوفنتون
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ -Oxalate	
UV-Semiconductors	فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیزی
VIS- Semiconductors	
UV/O ₃	
UV/H ₂ O ₂	

۸-۳-۵-۱- کارایی و مزایای فرآیندهای اکسایش پیشرفته در حذف آلایندههای محیط زیست

مواد رنگزای آلی به علت استفاده وسیع و گسترده در صنایع مختلف و توانایی آنها در تشکیل آمینهای آروماتیک سمی، همچنین سرعت پایین حذف آنها توسط روشهای هوازی، از نظر زیست محیطی بسیار حائز اهمیت هستند. تخمین زده می شود حدود ۱۵ درصد از رنگهای سنتزی مورد استفاده، طی فرآیندهای ساخت و بهره برداری وارد پسابها شوند. این پسابها با جذب نور و تحت تاثیر قرار دادن فرآیندهای بیولوژیکی اساسی محیطهای آبی، باعث ایجاد اثرات نامطلوبی در فرآیند فتوسنتز گیاهان می شوند. علاوه بر موارد فوق، محلولیت زیاد بسیاری از رنگدانهها در آب و همچنین عدم تجزیه پذیری بوسیله روشهای بیولوژیکی، باعث ناکارآمدی روشهای معمول تصفیه پسابها از جمله انعقاد شیمیایی و بیوشیمیایی شده است. فرآیندهای الکتروشیمیایی و در راس آنها فرآیند انعقاد الکتریکی یکی از روشهای موفقیت آمیز برای تصفیه پسابهای حاوی انواع مواد رنگزای موجود در پسابهای رنگزای نساجی، کاغذ سازی، چرم سازی و غیره ناشی از کاربرد انواع مختلف مواد رنگزا می باشد. از مواد رنگزای حذف شده از آبهای آلوده با استفاده از فرآیند انعقاد الکتریکی می توان به حذف مواد رنگزای اسیدی حاوی گروههای مونو آزوی اورانژ II، اسید قرمز ۱۴ اشاره کرد.

۸-۳-۵- فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs)

به طور کلی فرآیندهای اکسایش پیشرفته در برگزیده کلیه فرآیندهایی هستند که در آنها با روشهای مختلف، رادیکالهای فعال هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید می شوند. از آنجا که رادیکالهای هیدروکسیل قدرت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارند. باعث تجزیه کامل اکثر آلایندهها می گردند. در فاز بخار نیز اصلی ترین عامل اکسید کننده، اکسیژن اتمی معرفی می گردد. به خاطر قدرت اکسید کنندگی بالای رادیکالهای هیدروکسیل (۲/۸ eV)، اغلب فرآیندهای اکسایش پیشرفته بر پایه تولید این گونه فعال استوار هستند.

تاکنون روش‌های مختلف پیشرفته‌ای، جهت تصفیه و حذف انواع آلاینده‌های آلی به کار گرفته شده است، ولی هیچ یک از این روش‌ها به تنهایی قادر به حذف انواع آلاینده‌های از پسابها نمی‌باشند. از جمله این روشهای موجود می‌توان به فرآیندهای کلریناسیون، ازوناسیون، تصفیه بیولوژیکی^۱ و جذب بوسیله‌ی کربن فعال^۲ یا سایر جاذب‌ها، ته‌نشین مستقیم و جداسازی آلاینده‌ها اشاره کرد.

شایان ذکر است که هر کدام از این روشها دارای معایبی می‌باشند. به عنوان مثال در فرآیند کلریناسیون، بعد از تصفیه ماده سمی کلروفرم و مشتقات آن که بسیار مشکل آفرین هستند تولید شوند. در فرآیند ازوناسیون نیز علاوه بر اینکه اغلب نیاز به تعبیه فیلترهای کربن فعال جهت حذف ترکیبات فرعی (نظیر آلدئیدها، کتونها و برمات‌ها) وجود دارد تولید ازون مستلزم صرف هزینه‌های زیادی است.

در واقع هنگام استفاده از روشهایی مانند جذب بوسیله کربن فعال و یا لخته سازی فقط جای آلاینده عوض می‌شود به این معنی که آلاینده از فاز آبی جدا شده و به ته مانده (پساب جامد) انتقال می‌یابد و به منظور تخلیه این ته مانده‌ی جامد به محیط باید آلاینده‌های موجود در آن بوسیله روش‌های تصفیه دیگری حذف شود و در واقع با نوع تازه و متفاوتی از آلاینده‌ها مواجه خواهیم شد. پس باید یک فرآیند مناسب برای حذف آلاینده‌های آلی به کار گرفته شود. به نظر می‌رسد فرآیندهای فتوشیمیایی یک جایگزین مناسب باشد. در این فرآیند آلاینده‌های آلی بطور کامل تجزیه می‌شوند^۳ و به H₂O, CO₂ و سایر مواد غیرسمی تبدیل می‌گردند.

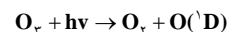
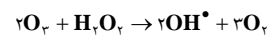
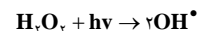
۸-۳-۲- فرآیند UV/O₃ (کاربرد مشترک ازون و اشعه فرابنفش)

1 - Biological treatment
2 - Activated carbon
3 - Mineralization

ازون (O₃) که مولکول ناپایدار است، دارای خاصیت اکسید کننده‌ی بسیار قوی می‌باشد. ازون در تصفیه پسابهای صنعتی به منظور اکسید کردن سیانید به سیانیت، اکسیداسیون فنل‌ها و رنگ‌ها به مواد با سمیت کمتر به کار می‌رود. به منظور افزایش کارایی فرآیند تصفیه با ازون و نیز حذف کامل مواد آلاینده، از ازون و اشعه فرابنفش بطور مشترک استفاده می‌شود (فرآیند UV/O₃). برخی از ترکیبات که در مقابل کاربرد ازون به تنهایی مقاوم هستند را می‌توان بطور موثر از طریق فرآیند UV/O₃ اکسید کرد.

کاربرد اشعه فرابنفش، فرآیند ازوناسیون را تسریع می‌کند و باعث کاهش مقادیر ازون مورد نیاز در واکنش می‌گردد.

فتولیز ازون (O₃) در آب باعث تولید H₂O₂ می‌شود که این ماده نیز در اثر تابش نور UV، رادیکالهای فعال هیدروکسیل (OH[•]) را تولید می‌کند. واکنش انجام گرفته در فرآیند UV/O₃ را می‌توان به طور خلاصه به صورت زیر نشان داد.

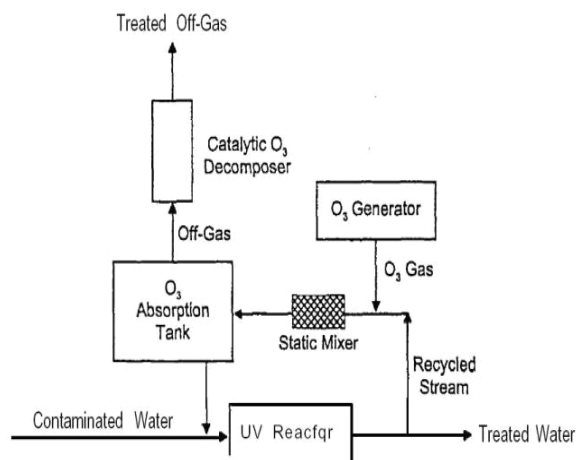


از فرآیند UV/O₃ جهت حذف مقادیر کم مواد آلاینده سمی از آب، خاک و هوا در مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی استفاده می‌شود. از شرکت‌هایی که براساس فرآیند UV/O₃ در مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی به تصفیه آلاینده‌های آب، خاک و هوا می‌پردازند به موارد زیر می‌توان اشاره نمود:

- WEDECO UV- Verfahrenstechnik (WEDECO) UV/O₃ System
- Process Technologies, Inc (PTI) UV/O₃ System
- U. S. fiber/ zimpro, Inc. (U. S. Fliter) UV/O₃/H₂O₂ system

به عنوان مثال سیستم تجاری UV/O₃، که توسط شرکت WEDECO طراحی شده در شکل (۸-۵) آورده شده است. این سیستم به منظور حذف

ترکیبات آلی فرار (VOCs) از آب طراحی شده است. به طوری که در شکل زیر نیز مشاهده می‌شود این سیستم شامل راکتور UV، تولید کننده ازون و تانک جذب ازون و مخزن حاوی کاتالیزور جهت تخریب ازون می‌باشد.



شکل ۸-۵- سیستم UV/O_۳، شرکت WEDCO

در این سیستم، ابتدا پساب به راکتور UV که شامل چندین لامپ UV-C است وارد می‌شود. به درون پساب خروجی از راکتور UV، گاز ازون دمیده می‌شود. پساب حاوی ازون دوباره به راکتور UV برگشت داده می‌شود. در این راکتور پساب حاوی ازون با مقداری از پساب وارد شده از ورودی سیستم مخلوط می‌شود. در این راکتور پساب حاوی ازون با مقداری از پساب وارد شده از ورودی سیستم مخلوط می‌شود. در این راکتور در اثر تابش نور UV و در حضور ازون، رادیکالهای فعال هیدروکسیل (OH[•]) تولید می‌شوند. این رادیکالها با مولکولهای آلاینده آلی واکنش داده و باعث تخریب آنها می‌گردند. با استفاده از این سیستم، می‌توان ۱۰۰٪ مواد آلی فرار آب را حذف نمود.

به دلیل کارایی این فرآیند، تحقیقات زیادی در زمینه تجزیه و تخریب انواع آلاینده‌های آلی خطرناک با استفاده از فرآیند UV/O_۳ انجام گرفته است. مهمترین مواد آلاینده آلی حذف شده با این فرآیند عبارتند از:

- ترکیبات آلی فرار (VOCs) از آب
- ترکیبات آلی فرار (VOCs) از هوا
- ترکیبات آلی کلردار (تری کلرو اتیلن (TCE) و تتراکلرو اتیلن (PCE)، تتراکلرید کربن)
- انواع سموم دفع آفات کشاورزی
- انواع رنگ‌های نساجی و مواد رنگزای آلی
- ترکیبات فنلی

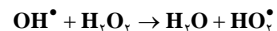
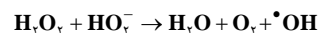
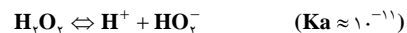
۸-۳-۵- فرآیند UV/H_۲O_۲

استفاده از اشعه‌ی UV و یک ماده اکسید کننده مناسب مانند H_۲O_۲ یکی از روشهای اکسایش پیشرفته (AOPs) می‌باشد که برای حذف انواع آلاینده‌های آلی محیط زیست بسیار موثر است. در سالیان گذشته کارایی فرآیند UV/H_۲O_۲ جهت تخریب بسیاری از ترکیبات آلی سمی در مقیاس آزمایشگاهی بررسی گردیده است. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد که این روش در حذف آلاینده‌های آلی مقام در برابر تجزیه بیولوژیکی، بسیار موثر است. اساس فرآیند UV/H_۲O_۲ در واقع قدرت اکسید کنندگی بالای رادیکالهای هیدروکسیل می‌باشد که آن را قادر به واکنش خیلی سریع با ترکیبات آلی موجود در آب می‌کند.

تولید رادیکالهای هیدروکسیل در اثر فتولیز پراکسید هیدروژن تحت تابش نور UV (λ=۲۸۰nm) مطابق واکنش زیر صورت می‌پذیرد:



در عمل لامپ‌های UV فشار کم که در ۲۵۴ nm نشر می‌کنند در فرآیند UV/H_۲O_۲ به کار می‌روند. در کل مهمترین واکنش همان فتولیز H_۲O_۲ به رادیکالهای هیدروکسیل می‌باشد ولی ممکن است واکنشهای زیر نیز انجام گردند:



رادیکالهای هیدروکسیل ایجاد شده، ماده آلاینده را مطابق واکنشهای زیر تخریب می کنند:



استفاده از پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسید کننده در فرآیند UV/H₂O₂ در مقایسه با سایر روشهای پیشرفته تصفیه آب دارای مزایای زیر است:

قابلیت دسترسی آسان به پراکسید هیدروژن در بازار، محلولیت بسیار زیاد در آب، پایداری حرارتی، امکان نگهداری و ذخیره آن در محل، تشکیل دو رادیکال هیدروکسیل در اثر فتولیز یک مولکول H₂O₂، ایجاد رادیکالهای پراکسی بعد از حمله OH[•] به اکثر ترکیبات آلی و به دنبال آن واکنش اکسیداسیون حرارتی، روش ساده و منبعی با ارزش برای تولید رادیکالهای فعال هیدروکسیل. مزیت این روش بر فرآیندهای UV/O₃ و ازناسیون عدم تشکیل یونهای برومات (مشکوک به سرطان زایی) حاصل از یونهای Br⁻ و هزینه و سرمایه گذاری اندک می باشد (۵۲).

با وجود مزایای فوق محدودیت هایی نیز در استفاده از فرآیند UV/H₂O₂ وجود دارد. در واقع فتولیز H₂O₂ به رادیکالهای OH[•] در اثر تابش لامپ های UV-C با طول موج کمتر از ۲۸۰ nm انجام می گیرد. به دلیل نبودن چنین طول موجهای پایینی در نور خورشید امکان کاربرد این روش تحت تابش نور خورشید (Solar/H₂O₂) وجود ندارد. همچنین به دلیل ناحیه ی جذب نسبتاً کوچک H₂O₂، به ویژه در مواردی که ترکیبات آلی در ناحیه ی جذبی آن قادر به جذب اشعه ی

UV باشد. یک مشکل عمده ایجاد می کند. قیمت نسبتاً گران H₂O₂ نیز باعث کاربرد محدود این فرآیند به ویژه در مقیاس صنعتی می گردد. امروزه از این روش در مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی در تصفیه آبهای آلوده و پسابها استفاده می شود.

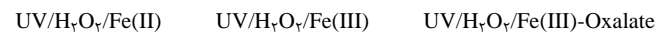
مهمترین مواد آلاینده حذف شده با استفاده از فرآیند UV/H₂O₂ عبارتند از:

- حلالهای آلی کلردار (تری کلرواتیلن، تترا کلرواتیلن)
- ترکیبات آلی فرار (VOCs)
- مواد رنگزای آزو
- سموم دفع آفات کشاورزی (فوزالن، جلبک کش اسید آبی ۹)
- مواد شوینده
- فنل و ترکیبات فنلی
- متیل ترسیو بوتیل اتر (MTBE) (ماده جایگزین تترا اتیل سرب در بنزین بدون سرب
- مواد رنگزای مورد استفاده در صنایع رنگرزی و نساجی (اسید قرمز ۱۴، اسید اورانژ ۷، اسید قرمز ۲۷، ردآمین B)

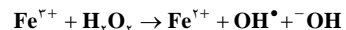
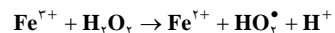
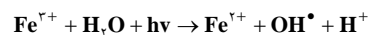
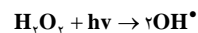
۸-۳-۴- فرآیند فتوفنتون

مطالعات اخیر نشان می دهد که روش فتوفنتون (پراکسید هیدروژن فعال شده با نمک های آهن دو و سه در حضور تابش نور UV)، روش موثری در حذف ترکیبات آلی می باشد.

فرآیند فتوفنتون در برگیرنده سیستم های زیر می باشد:



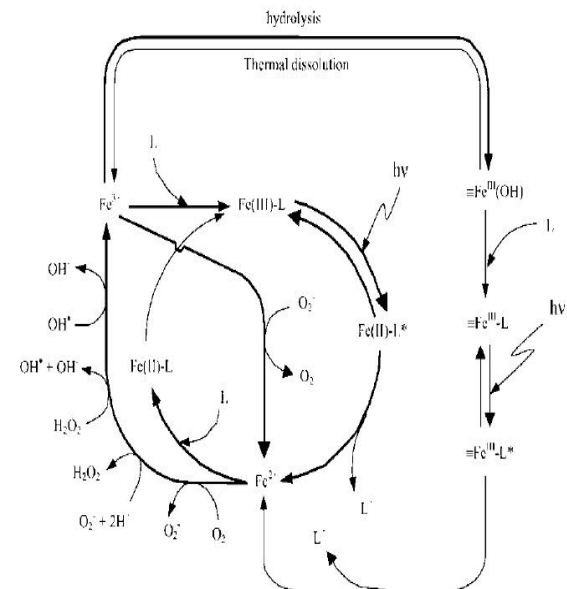
گونه های فعال (رادیکال هیدروکسیل و هیدروکسی) به صورت زیر تولید می شوند:



مکانیسم این فرآیند پیچیده است. شکل ۴-۸ مکانیسم کلی فرآیند فتوفنتون را نشان می‌دهد.

مهمترین مواد آلاینده حذف شده با استفاده از فرآیند فتوفنتون عبارتند از:

- متیل ترسیو بوتیل اتر (MTBE)
- دیوکسین و فوران
- حلالهای آلی و ترکیبات آلی فرار
- مواد رنگرزی مورد استفاده در صنایع رنگرزی و نساجی (اسید اورانژ ۷، ردآمین B، اسید قرمز ۱۴)



شکل ۸-۶- مکانیسم فرآیند فتوفنتون

۸-۳-۵- فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیزی

یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) که در سالهای اخیر به منظور حذف انواع آلاینده‌ها از آبهای آلوده، مطالعه و پیشنهاد شده است روش‌های اکسایش فتوکاتالیزی (UV/TiO₂, UV/ZnO) هستند. بطوری که کاربرد این روش در حذف مواد آلاینده از آبهای آلوده زمینه تحقیقاتی بسیاری از محققین و متخصصان محیط زیست، شیمی و مهندسی می‌باشد.

طی فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیزی مواد آلاینده موجود در آب در اثر تابش اشعه‌ی فرابنفش (UV) و در حضور کاتالیزورهای نیمه رسانا مانند دی‌اکسید

تیتانیوم (TiO₂) و اکسید روی (ZnO) و تولید شدن رادیکالهای فعال هیدروکسیل بطور کامل به CO₂ و H₂O و یا سایر مواد بی ضرر تجزیه می شوند^۱.

تعدادی از اکسیدها و سولفیدهای فلزی را که می توان به عنوان فتوکاتالیزور در این فرآیندها به کار برد، در جدول ۴-۸ آورده شده است. از میان این فتوکاتالیزورهای نیمه رسانا، ثابت شده است که TiO₂ برای کاتالیز فرآیند حذف آلاینده های محیط زیست بسیار مناسب است. با توجه به نتایج آزمایشات مختلف ثابت شده که دی اکسید تیتانیوم تجاری دگوسا P25 با ترکیب درصد ۳۰:۷۰٪ آناتاز به روتیل بیشترین کارایی را در واکنش های اکسایش فتوکاتالیزی نشان می دهد. دگوسا P25 دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه ای همانند سطح بالا، اندازه ذرات در مقیاس نانو (۲۱ nm)، یک ماده مناسب برای واکنش های فتوکاتالیزی محسوب می شود.

امروزه فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیزی، بطور گسترده ای به عنوان روش مناسبی جهت حذف عوامل بیماریزا و میکروبیهای مقاوم مورد توجه واقع شده اند.

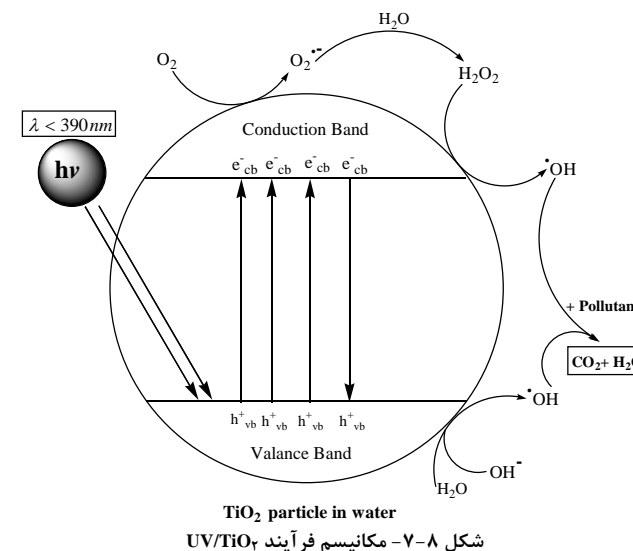
جدول ۴-۸- انرژی شکاف طیف برخی از نیمه رساناها

ترکیب	انرژی شکاف طیف (eV) ^۲
TiO ₂	۳/۲
ZnO	۳/۲
ZnS	۳/۶
WO ₃	۲/۸
SrTiO ₃	۳/۲
α-Fe ₂ O ₃	۳/۱

تاثیر تابش اشعه ی UV در حضور فتوکاتالیزور TiO₂ بر حذف میکروب پseudomonas آئروجینوزا مورد بررسی قرار گرفته است. این میکروارگانیسم در برابر روشهای متداول گندزدائی همچون کلریناسیون و تابش اشعه ی UV و... مقاوم می باشد. پseudomonas آئروجینوزا گونه ای از جنس پseudomonas می باشد که بیشترین خاصیت بیماری زایی را در انسان داراست. در برخی از بیمارستانها

1 - Mineralization

سومین عامل بیماریزا پس از استافیلوکوک آئروس^۱ و اشریشیاکلی^۲ به شمار می آید و در برخی شرایط موجب مرگ بیماریزایی می شود که دچار سوختگی شدید هستند.



با توجه به امکان حذف مقادیر کم^۳ انواع آلاینده های آلی خطرناک با استفاده از فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیزی (UV/TiO₂, UV/ZnO) تحقیقات زیادی در این زمینه انجام گرفته است. از مهمترین مواد آلاینده ای آلی حذف آنها با استفاده از فرآیند UV/TiO₂, UV/ZnO گزارش شده است به موارد زیر می توان اشاره نمود:

1 - Staphylococcus aureus
2 - Escherichia Coli
3 - Trace

- حذف فنل و ترکیبات فنلی
- حذف سموم دفع آفات کشاورزی
- حذف شوینده‌ها
- حذف میکروارگانسیم‌های بیماریزا (سودوموناس)
- حذف مواد رنگ‌زای مورد استفاده در صنایع نساجی و رنگ‌رزی (اسید اورانژ ۷، اسید قرمز ۱۴، اسید قرمز ۲۷، قرمز مستقیم ۲۳، ردآمین B).
- حذف ترکیبات آلی فرار از هوا.
- حذف ترکیبات آلی کلردار (تری کلرواتیلن (TCE)، تتراکلرواتیلن (TCE)، کلروفرم).
- حذف PCB^۱ موجود در روغن‌های ترانسفورماتور از آب.
- حذف PCB از خاک آلوده.
- حذف مواد هیومیک (هیومیک اسیدها).

۸-۳-۵-۶- کاربرد نانو کاتالیزورها در فرآیندهای اکسایش پیشرفته

به تازگی نانو کاتالیزورها در فرآیندهای اکسایش پیشرفته، باعث افزایش چشمگیری در کارایی این فرآیندها در حذف آلاینده‌های محیط زیست گردیده است.

بطوری که ذکر گردید TiO_2 Degussa-P25، نانو کاتالیزور تجاری مخصوص فرآیندهای اکسایش پیشرفته است.

1 – Poly Chlorinated Biphenyls

علاوه بر دگوسا، روشهای مختلفی به منظور سنتز نانو کاتالیزورهایی مانند TiO_2 و ZnO پیشنهاد شده است. از روشهای مهم پیشنهاد شده، می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- 1- Solution Combustion Method
- 2- Solution- Based Process
- 3- Solution Combustion Method
- 4- Solution- Based Process
- 5- Sol- gel chemistry

با استفاده از نانو ذرات TiO_2 تولید شده با روش Solution Combustion Method دگراداسیون فتوکاتالیزی آلاینده‌های مختلف آلی نظیر فنل، پارانیترنول، اسید سالیسیک و رنگهای نساجی (نارنجی G^۱، آبی متیلن^۲، آبی رمازول بریل R^۳) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که در شرایط مشخص و تحت تابش نور خورشید و نور UV، سرعت تجزیه فنل با استفاده از نانو کاتالیزور TiO_2 سنتز شده به این روش، دو برابر سرعت تجزیه با استفاده از Degussa-P25 می‌باشد. همچنین نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که سرعت اولیه تجزیه با استفاده از نانو ذرات TiO_2 سنتز شده با روش فوق برای رنگ آبی رمازول R بیست برابر و برای رنگ آبی متیلن چهار برابر و برای رنگ نارنجی G^۱ ۱/۶ برابر سرعت تجزیه با استفاده از Degussa-P25 می‌باشد.

دلایل خصوصیات فتوکاتالیزی بهتر نانو ذرات TiO_2 سنتز شده عبارتند از:

- ۱- باند انرژی کمتر و جذب طول موجهای بالاتر
- ۲- سطح تماس بالا
- ۳- ذرات با ابعاد نانو
- ۴- ساختار کریستالی آناز

1 - Orange G
2 - Methylene Blue
3 - Remazol Brill Blue R