

بسم ... الرحمن الرحيم



مؤسسه آموزش عالی انرژی

دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

مهندسی شیمی – بهداشت، ایمنی و محیط زیست (HSE)

عنوان:

**بررسی تأثیر و نقش نانو ذرات ، فناوری نانو از نظر
کارایی و هزینه ای در حذف نیترات از آب
آشامیدنی به روشهای اسمز معکوس و
الکترودیالیز**

اساتید راهنما :

دکتر نصر الله محمدی

دکتر یوسف یاسی

استاد مشاور :

دکتر طاهر طاهریان

پروفسور :

ندا عاملی

آبان / ۹۵

تقدیر و تشکر

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگان.

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است.

به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید.

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می کنم

با سپاس از سه وجود مقدس:

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم...

موهایشان سپید شد تا ماروسفید شویم...

و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند...

➤ پدرانمان

➤ مادرانمان

➤ استادانمان

چکیده

نیترا ت یکی از مهمترین آلاینده ها بوده که با توجه به حلالیت بسیار بالای آن خارج کردن آن از آب فرآیندی بسیار پرهزینه است. بررسی های انجام شده نشان می دهند که موارد آلودگی در آبهای زیرزمینی رو به افزایش است. از آنجایی که نیترا ت در آب به صورت محلول وجود دارد روشهای معمول تصفیه آب قادر به حذف آن نیستند. از اینرو نیاز به آن دسته از روشهای پیشرفته تصفیه آب می باشد که قادر به کاهش آلاینده های محلولی هستند. از سوی دیگر چرخه نیترا ت سازی در شهرهایی که دفع نادرست فاضلاب از طریق چاههای جذبی انجام می شود همچنان ادامه دارد و مشکل تولید پیوسته نیترا ت و انتشار آن به آبهای زیر زمینی را سبب می شود.

برای این منظور سه سیستم تصفیه آب عبارتند از اسمز معکوس ، الکترو دیالیز و نانو مواد جهت حذف نیترا ت در تصفیه آب با هم مقایسه شده اند.

نتایج این تحقیق نشان داد که در سیستم اسمز معکوس، میانگین میزان نیترا ت آب تصفیه شده کمتر از (حدود یک پنجم) سیستم الکترو دیالیز است. راندمان حذف نیترا ت در سیستم اسمز معکوس حدود دو برابر الکترو دیالیز بدست آمده است. از طرف دیگر میزان آب بازیابی در سیستم اسمز معکوس و الکترو دیالیز به ترتیب ۸۵٪ و ۵۰٪ محاسبه شده است. بنابراین کارایی سیستم اسمز معکوس در کاهش نیترا ت آب آشامیدنی به مراتب بهتر از سیستم الکترو دیالیز می باشد.

با در نظر گرفتن این نتایج، هزینه تولید یک متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم الکترو دیالیز ۲/۱۴ برابر سیستم اسمز معکوس است. در نهایت باید گفت که سیستم اسمز معکوس از لحاظ راندمان حذف نیترا ت، راندمان حذف سایر پارامترها (بیکربنات، سولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم) میزان بازیابی آب و هزینه تولید هر متر مکعب آب، در سیستم الکترو دیالیز برتری دارد .

آب بعنوان ترکیبی که سه چهارم از کل سطح زمین را پوشانده از عوامل ضروری برای ادامه حیات محسوب میشود. امروزه اهمیت آب در زندگی بر هیچکس پوشیده نیست و با مروری بر تاریخ تمدن میتوان دریافت که تمدنهای بشری در کنار منابع آب شکل گرفته و توسعه یافته اند.

حدود ۲/۶۶ درصد از کل منابع آب جهان (آبهای زیرزمینی، دریاچه ها و یخهای طبیعی) آب شیرین میباشند که فقط بخش کوچکی حدود ۰/۶ درصد به عنوان آب آشامیدنی در دسترس میباشد.

تامین آب سالم و بهداشتی به عنوان یکی از مهمترین چالش های انسان در جوامع، به ویژه در جوامع در حال توسعه مطرح می باشد. (۱)

نیتراها ممکن است در نتیجه آلودگی آب با مواد عالی و فاضلابها بوجود آمده باشد. بالا بودن غلظت یون نیترات در منابع آب شرب باعث بروز بیماری متهموگلوبینما^۱ در نوزادان می شود. در بزرگسالان نیز نیترات در بدن به نیتروزآمین تبدیل می شود که ترکیبی سرطان زا بوده و احتمال بروز سررطا نه های دستگاه گوارش و مثانه را افزایش می دهد.

اینجانب در ادامه پژوهش انجام شده درصدد بررسی تأثیر و نقش نانو ذرات ، فناوری نانو از نظر کارایی و هزینه ای در حذف نیترات از آب آشامیدنی به روشهای مذکور اسمز معکوس و الکترودیالیز برآمده است ، و به این نتیجه رسیدیم که می توان با استفاده از فناوری نانو و ادغام آن در دو روش مذکور از میزان هزینه های تصفیه آب بطور چشمگیری کاسته ، حذف نیترات را افزایش و نیز با برگشت آب پسماند به داخل سیستم، باعث صرفه جویی در آب شده که منجر به افزایش میزان بهره وری سیستمها می شود.

امید است نتایج این تحقیق بتواند راهگشای تحقیقات در آینده بوده و در افزایش سطح کیفی آب آشامیدنی و دستیابی به حد مطلوب مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی :

اسمز معکوس - الکترودیالیز - نانو ذرات - متهموگلوبینما - حذف نیترات - نانو ذرات آهن خنثی - نانو ذرات مغناطیسی - غشاء - تصفیه آب .

فهرست مطالب

عنوان	شماره صفحه
چکیده.....	۱
فصل اول.....	۱
مقدمه و تاریخچه.....	۱
علت انتخاب موضوع.....	۲
اهداف پژوهش.....	۲
هدف اصلی :	۳
اهداف ویژه :	۳
بخش اول.....	۴
نیترات.....	۴
۱-۱-۱- نیترات چیست؟.....	۵
۲-۱-۱- منابع نیترات در محیط زیست.....	۶
۳-۱-۱- اثرات زیانبار نیترات بر سلامتی.....	۹
۱-۳-۱-۱- اثرات غیر سرطان زایی.....	۹
۲-۳-۱-۱- اثرات سرطان زایی.....	۱۰
۴-۱-۱- استانداردهای نیترات در آب آشامیدنی.....	۱۱
بخش دوم.....	۱۳
روش های جداسازی و حذف نیترات از آب آشامیدنی.....	۱۳
۱-۲-۱- روشهای جداسازی و حذف نیترات از آب آشامیدنی.....	۱۴
۲-۲-۱- حذف نیترات از آب به روش رقیق سازی.....	۱۴
۳-۲-۱- حذف نیترات از آب توسط روش کاتالیزتی.....	۱۵
۴-۲-۱- حذف نیترات از آب توسط روش تبادل یونی.....	۱۶
۵-۲-۱- حذف نیترات از آب توسط روش بیولوژیکی.....	۱۸
بخش سوم.....	۲۱
اسمز معکوس.....	۲۱
۱-۳-۱- تاریخچه پیدایش و گسترش غشاهای اسمز معکوس.....	۲۲
۲-۳-۱- اسمز و اسمز معکوس.....	۲۴
۳-۳-۱- آلودگیهای حذف شونده در آب بوسیله اسمز معکوس.....	۳۲
۴-۳-۱- غشاء های اسمز معکوس.....	۳۵
۵-۳-۱- اندازه غشاء اسمز معکوس.....	۳۶
۶-۳-۱- تهیه غشاء های RO ، ساختار و خواص آنها.....	۳۷
۷-۳-۱- مشخصه غشاهای RO.....	۴۱

۴۳	۸-۳-۱- حذف نیترات از آب توسط سیستم RO
۴۶	۱-۴-۱- تاریخچه پیدایش و گسترش غشاهای الکترودیالیز
۴۶	بخش چهارم
۴۶	الکترودیالیز
۴۸	۲-۴-۱- اصول الکترودیالیز
۴۹	۳-۴-۱- غشاها
۵۱	۴-۴-۱- الکترودها
۵۳	۵-۴-۱- جدا کننده ها
۵۴	۶-۴-۱- تکنولوژی الکترودیالیز
۵۴	۷-۴-۱- ظرف الکترودیالیز
۵۶	۸-۴-۱- سیستم های الکترودیالیز
۵۶	۱-۸-۴-۱- سیستم الکترودیالیز غیر پیوسته
۵۶	۲-۸-۴-۱- سیستم الکترو دیالیز پیوسته یا مداوم
۵۷	۳-۸-۴-۱- الکترودیالیز معکوس
۵۸	۹-۴-۱- شستشوی سیستم الکترو دیالیز
۵۹	۱۰-۴-۱- انرژی مورد نیاز در یک فرآیند الکترودیالیز
۵۹	۱۱-۴-۱- مزایای الکترودیالیز
۵۹	۱۲-۴-۱- مشکلات و محدودیت های الکترودیالیز
۶۰	۱۳-۴-۱- حذف نیترات از آب توسط روش الکترودیالیز
۶۴	بخش پنجم
۶۴	نانومواد و تصفیه آب
۶۵	۱-۵-۱- مقدمه
۶۷	۲-۵-۱- نانومواد و تصفیه آب
۶۷	۳-۵-۱- جاذب های نانویی
۷۰	۴-۵-۱- کاتالیزورهای نانویی و نانوذرات فعالردوکس
۷۲	۵-۵-۱- غشاء های نانساختاری و واکنشی
۷۳	۶-۵-۱- نانوذرات بیواکتیو
۷۵	۷-۵-۱- اولترافیلتراسیون توسط پلیمرهای دندریمر افزایشی (dendrimer-enhanced)
۷۷	۸-۵-۱- چالش های پیش رو در تصفیه آب توسط نانو مواد
۸۱	فصل دوم
۸۱	مواد و روش
۸۲	۱-۲- مواد و روش :
۸۴	۲-۲- واحد اسمز معکوس :
۸۵	۳-۲- واحد الکترو دیالیز

۸۸	۲-۴- نانو ذرات آهن خنثي.....
۸۸	۲-۵- حذف نیترات.....
۸۹	۲-۶- حذف آلودگیها.....
۸۹	۲-۷- مقدار تصفیه آب.....
۸۹	۲-۸- هزینه.....
۹۰	۲-۹- روش مصرف.....
۹۰	۲-۱۰- نانوذرات مغناطیسی.....
۹۰	۲-۱۱- روش مصرف.....
۹۱	۲-۱۲- هزینه.....
۹۱	۲-۱۳- نانوذرات.....
۹۱	۲-۱۴- خواص نانوذرات.....
۹۳	۲-۱۶- نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی درمقابله با نیترات.....
۹۴	فصل سوم.....
۹۴	یافته ها.....
۹۵	یافته ها :.....
۱۰۹	فصل چهارم.....
۱۰۹	بحث و نتیجه گیری.....
	بحث و نتیجه گیری از مقایسه و راندمان و بهره وری تصفیه آب در فرآیندهای اسمز معکوس و الکترو دیالیز:.....
۱۱۰	نتیجه گیری از نقش فناوری نانو در فرآیند تصفیه آب.....
۱۱۳	نتیجه گیری کلی.....
۱۱۵	پیشنهادهات :.....
۱۱۷	فهرست منابع و مأخذ :.....
۱۱۸	Abstract.....
۱۲۷	

فهرست شکل ها

عنوان	شماره صفحه
شکل ۱-۱- چرخه نیتروژن در طبیعت (۴).....	۶
شکل ۲-۱- ترکیب روش تبادل یونی و کاتالیستی (۸).....	۱۸
شکل ۳-۱- روش بیولوژیکی حذف نیترات (۸).....	۲۰
شکل ۵-۱- دستگاه POU-RO در آشپزخانه خانگی (۲۰).....	۲۹
شکل ۶-۱- طرح نمونه ای از یک سیستم RO (۶۶).....	۳۰
شکل ۷-۱- غشاء های نامتقارن ساخته شده از یک نوع پلیمر (۲۳).....	۳۷
شکل ۹-۱- تصویر ساده ای از یک سل الکترودیالیز (۴۲).....	۴۸
شکل ۱۰-۱- مراحل تصفیه آب با استفاده از یک واحد الکترو دیالیز (۴۴).....	۴۹
شکل ۱۱-۱- مقطع عرضی یک جدا کننده (۴۷).....	۵۴
شکل ۱۲-۱- ظرف الکترودیالیز (۴۹).....	۵۵
شکل ۱۳-۱- نمایی از یک فرآیند EDR (۴۷).....	۵۷
شکل ۱۴-۱- نانوموادهای مناسب برای تصفیه آب (۵۹).....	۶۶
شکل ۱۵-۱- بازیابی یونهای فلزی از محلول های آبی توسط فیلتراسیون با پلیمرهای دندریمر (۱۰۸).....	۷۶
شکل ۱۶-۱- شماتیکی از راکتور packed-bed نانومواد کامپوزیتی برای تصفیه آب الوده به مخلوطی از (i) یونهای فلزی، (ii) املاح الی و (iii) باکتری (۱۱۰).....	۷۹
شکل ۱-۲- شماتیک واحد اسمز معکوس طرح نیترات زدایی آب شرب گلشهر مشهد (۱۱۷).....	۸۴
شکل ۲-۲- تصویر پایلوت اسمز معکوس طرح نیترات زدایی آب شرب گلشهر مشهد (۱۱۷).....	۸۵
شکل ۳-۲- یک واحد الکترودیالیز (۱۱۷).....	۸۶
شکل ۴-۲- شماتیک واحد الکترودیالیز طرح نیترات زدایی آب شرب گلشهر (۱۱۷).....	۸۷
شکل ۵-۲- تصویر پایلوت الکترودیالیز طرح نیترات زدایی آب شرب گلشهر مشهد (۱۱۷).....	۸۷

فهرست جداول

عنوان	شماره صفحه
آلاینده ها.....	۳۲
جدول ۱-۳- میزان حذف آلاینده ها بوسیله فرآیند اسمز معکوس (۱۶).....	۳۴
جدول ۱-۳- نتایج کیفیت آب خام ورودی به سیستم اسمز معکوس (۱۱۷).....	۹۵
جدول ۲-۳- نتایج کیفیت آب خروجی (تصفیه شده) از سیستم اسمز معکوس (۱۱۷).....	۹۶
جدول ۳-۳- نتایج کیفیت آب تغلیظ شده سیستم اسمز معکوس (۱۱۷).....	۹۶
جدول ۴-۳- نتایج کیفیت آب خام ورودی به سیستم الکترودیالیز (۱۱۷).....	۹۷
جدول ۵-۳- نتایج کیفیت آب خروجی (تصفیه شده) از سیستم الکترو دیالیز (۱۱۷).....	۹۸
جدول ۶-۳- نتایج کیفیت آب غلیظ شده سیستم الکترو دیالیز (۱۱۷).....	۹۹
جدول ۷-۳- مقایسه اسمز معکوس و الکترودیالیز بر اساس پارامترهای مختلف (۱۱۷).....	۹۹
جدول ۸-۳- مقایسه هزینه مواد شیمیایی مصرفی سیستم اسمز معکوس و الکترودیالیز (۱۱۷).....	۱۰۰
جدول ۹-۳- مقایسه هزینه برق مصرفی سیستم الکترودیالیز و اسمز معکوس (۱۱۷).....	۱۰۰
جدول ۱۰-۳- هزینه سرمایه گذاری سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز (۱۱۷).....	۱۰۰
جدول ۱۱-۳- هزینه بهره برداری و نگهداری سالیانه سیستم های اسمز معکوس و الکترو دیالیز (میلیون ریال) (۱۱۷).....	۱۰۱
جدول ۱۲-۳- هزینه کل سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز (میلیون ریال) (۱۱۷).....	۱۰۱
جدول ۱۳-۳- هزینه هر متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز (ریال) (۱۱۷).....	۱۰۱

فهرست نمودارها

عنوان	شماره صفحه
نمودار ۱-۳- مقایسه راندمان سیستم اسمز معکوس و الکترودیالیز در حذف نیترات (۱۱۷).....	۱۰۲
نمودار ۲-۳- میزان نیترات در آب ورودی، تصفیه شده و غلیظ شده سیستم اسمز معکوس (۱۱۷).....	۱۰۲
نمودار ۳-۳- میزان نیترات در آب ورودی، تصفیه شده و غلیظ شده در سیستم الکترودیالیز (۱۱۷).....	۱۰۳
نمودار ۴-۳- مقایسه میانگین غلظت نیترات آب تصفیه شده سیستم اسمز معکوس و الکترودیالیز (۱۱۷).....	۱۰۳
نمودار ۵-۳- مقایسه میانگین غلظت نیترات آب غلیظ شده سیستم اسمز معکوس و الکترو دیالیز (۱۱۷)	۱۰۴
نمودار ۶-۳- مقایسه کیفیت آب ورودی و خروجی سیستم اسمز معکوس (۱۱۷).....	۱۰۴
نمودار ۷-۳- تغییرات غلظت نیترات بر حسب زمان در سیستم اسمز معکوس (۱۱۷).....	۱۰۵
نمودار ۸-۳- مقایسه کیفیت آب ورودی و خروجی سیستم الکترودیالیز (۱۱۷).....	۱۰۵
نمودار ۹-۳- تغییرات غلظت نیترات بر حسب زمان در سیستم الکترو دیالیز (۱۱۷).....	۱۰۶
نمودار ۱۰-۳- مقایسه هزینه هر متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز بر اساس هزینه سرمایه گذاری (۱۱۷).....	۱۰۶
نمودار ۱۱-۳- مقایسه هزینه هر متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز بر اساس هزینه بهره برداری و نگهداری (۱۱۷).....	۱۰۷
نمودار ۱۲-۳- مقایسه هزینه هر متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز بر اساس هزینه کل (۱۱۷).....	۱۰۷

فصل اول

مقدمه و تاریخچه

علت انتخاب موضوع

آلودگی آبهای زیرزمینی و سطحی به نیترات یکی از مشکلات معمولی کشورهای صنعتی و در حال توسعه بوده که در سالهای اخیر به دلیل گسترش فعالیت های کشاورزی، صنعتی و شهرنشینی غلظت آن رو به تزاید بوده است (۲).

افزایش غلظت نیترات در منابع آب آشامیدنی خطر بالقوه ای برای سلامت محسوب شده بطوری که در کودکان زیر شش ماه سبب سندرم متهموگلوبینمیا و در تمام گروههای سنی یک خطر اساسی سرطان معده به دلیل تبدیل آن به نیتروز آمین می باشد (۳). غلظت این ترکیب در منابع زیرزمینی آب آشامیدنی برخی از شهرهای کشور (تهران، کرمانشاه، اراک و ...) و نیز تعدادی از چاههای آب شهر مشهد بیش از حداکثر مجاز استاندارد می باشد.

در کشور ما از سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز جهت املاح زدایی کامل آب برای مصارف صنعتی استفاده شده و هنوز از این فن آوری برای حذف اختصاصی نیترات بهره برداری نگردیده است. با توجه به افزایش غلظت نیترات در منابع تأمین آب آشامیدنی ضروری است و فن آوری های حذف آن نیز در کشور مورد پژوهش قرار گرفته و مناسبترین تکنولوژی با توجه به به شرایط ملی انتخاب گردد. در این راستا اقدام به طراحی این پژوهش کاربردی که یکی از تکنولوژیهای حذف نیترات از آب آشامیدنی در کشورهای صنعتی می باشد گردیده که امید است نتایج آن مورد استفاده قرار گیرد.

اهداف پژوهش

هدف کلی از دنبال نمودن و اجرای این پروژه تحقیقی، انجام بررسی های مورد نیاز در خصوص حذف نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از بررسی تأثیر نقش نانوذرات در سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز است که در این راستا دو رآکتور از نظر کارایی و هزینه ای با هم مقایسه شده اند.

هدف اصلی :

بررسی تأثیر و نقش فناوری نانو و نانوذرات در سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز در حذف نیترات از آب آشامیدنی.

اهداف ویژه :

تعیین کارایی تأثیر نقش نانوذرات بر سیستم اسمز معکوس در حذف نیترات از آب آشامیدنی.

تعیین کارایی تأثیر نقش نانوذرات بر سیستم الکترودیالیز در حذف نیترات از آب آشامیدنی.



۱-۱-۱- نیترات چیست؟

نیترات (NO_3^-) یکی از آنیونهای معدنی است که در نتیجه اکسیداسیون نیتروژن عنصری حاصل می شود. نیترات بدون رنگ و بو و بدون طعم بوده و در آبهای آشامیدنی بدون آزمایش قابل تشخیص نمی باشد. این ماده یکی از عناصر بسیار ضروری برای سنتز پروتئین در گیاهان است و نقش مهمی را در چرخه نیتروژن دارد. نیترات از طریق اکسیداسیون طبیعی تولید و بنابراین در تمام محیط زیست یافت می شود. چرخه نیترات بسیار پیچیده بوده و شامل چندین فرآیند فیزیکی و بیولوژیکی می باشد که نیترات زدائی نقش اساسی را در این بین بازی می کند، چهار شکل اصلی و کلی نیتروژن موجود در خاک و محیط عبارتند از :

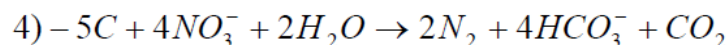
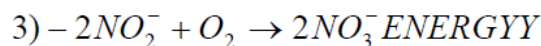
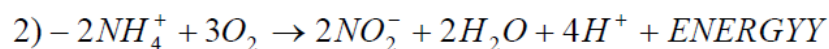
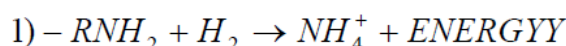
۱- گاز نیتروژن

۲- نیتروژن محلول در آب

۳- نیتروژن آمونیاکی پیوندی در خاک و آب

۴- نیترات

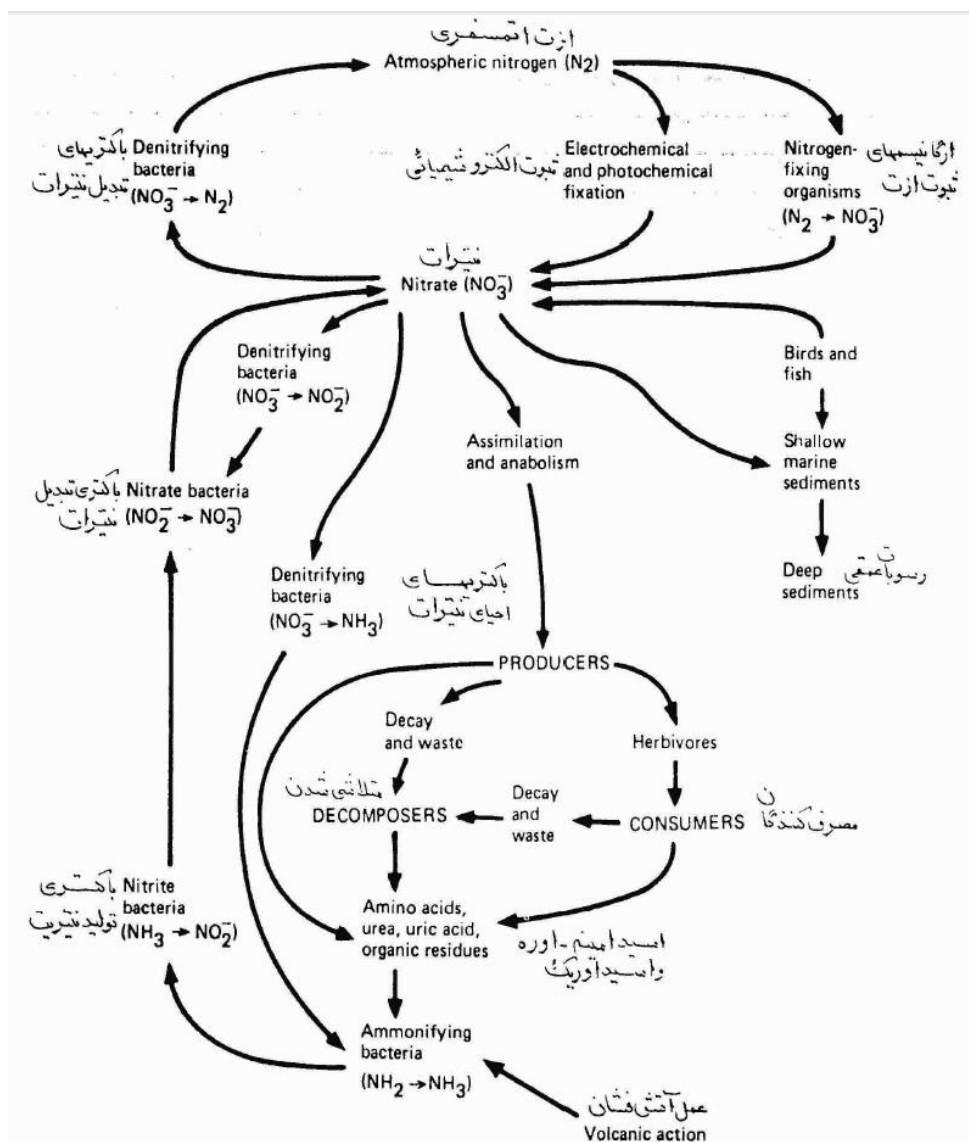
نیترا ته شدن در واقع اکسایش بیو شیمیایی آمونیاک به نیترات در حضور باکتریهای خاص و اکسیژن می باشد که این باکتریها آمونیاک را بطور آنزیمی طی یک فرآیند مرحله به مرحله اکسید می کنند که نمودار آن در ذیل آورده شده است :



که در روابط فوق R اشاره به یک ترکیب آلی دارد (4).

نیترا ته شدن در محیطهای اکسید کننده تنها روی می دهد. پارامترهای ثانویه اثر گذار بر این فرآیند عبارتند از دما، میزان رطوبت، تجمع باکتریایی نیترا ته کننده و PH. نیترات زدایی در واقع کاهش بیو شیمیایی نیترات - نیتروژن به گاز نیتروژن در غیاب اکسیژن (هوا) را می باشد. افت نیتروژن به لحاظ نیترات زدایی باعث پایین نگهداشتن غلظت نیترات موجود

در منابع سطحی و زیرزمینی می شود. شکل (۱-۱) چرخه نیتروژن در طبیعت را نشان می دهد (۴).



شکل ۱-۱- چرخه نیتروژن در طبیعت (۴)

۱-۱-۲- منابع نیترات در محیط زیست

نیترات معمولا در آب، خاک، گیاهان و گوشت موجود می باشد. نیترات موجود در هوا آب بین ۱ تا ۲۰ کیلوگرم مکعب هوا می باشد که توسط آلوده کننده های هوا وارد آن می شود (در ترکیب دود خروجی از وسایل نقلیه یا دود حاصل از سوزاندن سوخت های مختلف در

کارخانجات که بعنوان آلوده کننده هوا تلقی می شود همواره مقداری اکسیدهای ازت موجود است). در بعضی از محصولات و دانه های گیاهی نیز تا ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم دیده شده است. ضمناً اکسیدهای ازت موجود در هوا، نهایتاً بصورت نیترات به زمین باز خواهند گشت. بعلاوه ممکن است نیترات آب و خاک در اثر متلاشی شدن پروتئین های مواد دفعی انسان و حیوان و بعضی از مواد معدنی و گیاهی در اثر فعالیت باکتریها که باعث پیدایش آمونیاک و تبدیل آن به نیتريت و نیترات می باشد (نیتريفيكاسيون^۲) حاصل گردد.

کودهای ازت دار مثل نیترات یا اوره هم از منابع مهم ورود نیترات به آبها و زمین می باشد. فاضلابهای انسانی با داشتن حدود ۵ کیلوگرم ازت برای هر نفر در سال که نصف آن ممکن است در اثر تصفیه کامل فاضلاب از بین برود نیز جزء منابع مهم ورود نیترات و نیتريت است که تخلیه آنها در زمین می تواند یکی از عوامل افزایش غلظت یون نیترات آب و خاک تلقی گردد(5).

تحقیقات نشان داده است که منابع آب زیر زمینی مناطق کشاورزی وزمینهای مزروعی، حاوی یون نیترات با غلظت بیش از ۵۰ میلی گرم در لیتر می باشد و در بسیاری از موارد ارتباط بسیار نزدیکی بین زمان کود دادن، خصوصاً کودهای شیمیایی نیترا ته و افزایش غلظت نیترات در آب زیرزمینی وجود داشته است. این مسئله نقش واهمیت کشاورزی را در بالا بردن غلظت نیترات مشخص می کند. افزایش جمعیت و نیاز مبرم به تامین مواد غذایی، سبب افزایش سریع استفاده از کودهای ازته در سال های اخیر گردیده است. عدم آگاهی صحیح در هنگام مصرف کود جهت گیاهان، سبب می شود تا مقادیر زیادی از نیتروژنکود که جذب گیاه نشده، از طریق نفوذ آب سطحی از خاک به آب زیرزمینی وارد گردد(6و7).

از جمله منابع حضور نیترات درآب می توان به گروههای زیر اشاره نمود:

۱- فضولات انسانی و حیوانی

۲ - بارور کننده های مصرفی در کشاورزی و باغداری

۳ - مواد منعجره (نیترات آمونیوم)

۳- نیتراهای شکل گرفته در طبیعت (ضایع گیاهی)

۵- ترکیبات نیتروژنی ساخته شده در صنعت (مصارف صنعتی مانند اوره، اسید سیتریک و...) (۸).

جدول ۱-۱- نیتروژن در منابع مختلف (۸)

۲	فضولات انسانی
۱	فاضلاب های کارخانه های لبنیات
۳	فضولات چرای حیوانات
۵	پسماندهای باقی مانده از تولیدکننده گان مواد بارور کننده
۳	پسماندهای باقی مانده از بارورکننده ها
۲	پسماندهای خروجی سازندگان مواد منفجره

۱-۱-۳- اثرات زیانبار نیترات بر سلامتی

۱-۱-۳-۱- اثرات غیر سرطان زایی

خطر اولیه نیترات در آبهای آشامیدنی زمانی اتفاق می افتد که در دستگاه گوارش فرم نیترات به نیتريت تبدیل شود.

نیتريت حاصل از احیای نیترات معدنی و آلی پس از ورود به سیستم کردن خون، آهن هموگلوبین را اکسید نموده و از ظرفیت ۲ به ظرفیت ۳ تبدیل مینماید که در نتیجه همو گلوبین به متهموگلوبین تبدیل می شود.

متهموگلوبین ظرفیت اکسیژن رسانی بسیار کمتری از هموگلوبین دارد و در نتیجه به بافتها اکسیژن کافی نمی رسد و بعد از مدتی رنگ پوست (در ناحیه دور چشم و دهان) به تیرگی می گراید و از این رو به آن سندرم Blue Baby می گویند.

این عارضه اولین نشانه ی مسمومیت با نیترات است و نوزادان زیر شش ماه آسیب پذیرترین گروه سنی در این مورد هستند، زیرا نوزادان برخلاف بزرگسالان علاوه بر PH بالای معده و زیادی باکتری های طبیعی احیا کننده نیترات، فاقد آنزیمهای برگشت دهنده متهموگلوبین به هموگلوبین می باشند از دیگر علائم افزایش متهموگلوبین می توان به سردرد، خواب آلودگی و اشکالات در تنفس اشاره کرد .

میزان متهموگلوبین افراد سالم ۲ درصد هموگلوبین خون است و اگر این میزان به ۱۰ درصد برسد آثار مسمومیت نیترات بصورت سیانور ظاهر خواهد گردید در غلظت ۲۰ تا ۵۰ درصد متهموگلوبین سیانور با عوارضی چون سردرد، خستگی، بی حوصلگی، کمبول اکسیژن در بافتها، تندی ضربان قلب و تنگی نفس ظاهر خواهد شد. تجربیات بدست آمده نشان داده است که اثرات کشنده نیترات وقتی غلظت متهموگلوبین خون به ۵۰ درصد هموگلوبین برسد بروز خواهد کرد. مجموعاً بر اساس مطالب مذکور این نتیجه حاصل می شول که آثار مسمومیت یون نیترات وقتی غلظت متهموگلوبین به ۱۰ درصد هموگلوبین برسد بروز می نماید. در غلظت ۲۰ درصد مسمومیت تشدید و در ۵۰ درصد مرگ و میر حتمی است (۴).

نقش نیترات اب چاه در ایجاد بیماری متهموگلوبینما اولین دفعه در سال ۱۹۴۰ معلوم گردید (۹ و ۱۰). در سال ۱۹۴۵ اثر بیماری زایی و مسمومیت نیترات در ابها مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص گردید که ایجاد بیماری Blue Baby در نوزادان بواسطه تبدیل هموگلوبین به متهموگلوبین می باشد (۶).

۱-۱-۳-۲- اثرات سرطان زایی

احتمال اینکه نیترات معدنی ویا آلی به عنوان یک عامل سرطان زا عمل نماید بستگی به احیای نیترات به نیتريت و واکنش های معدنی نیتريت با سایر مولکولها بخصوص آمین ها ی نوع دوم ، آمیدها و کارباماتها دارد که منجر به تشکیل ترکیبات N-Nitroso می گردد (۴). دو دانشمند به نامهای مازه و بارنه برای نخستین بار ثابت کردند که نیتروزآمین ها در ایجاد سرطان کبد دخالت دارند بر مبنای تحقیقات مختلفی که توسط سایر دانشمندان بعمل آمد احتمال ارتباط نیترات و نیتريت با نیتروز آمین و سرطان تقویت گردید (۹).

مطالعات انجام شده در کلمبیا نشان داده است که رابطه معنی داری بین شیوع سرطان معده و غلظت نیترات در آب آشامیدنی برداشت شده از چاهها وجود دارد. اما بررسی های اپیدمیولوژیکی در دیگر نقاط دنیا رابطه مطمئنی را در این زمینه نشان نداده است. در کشور آلمان تحقیقاتی بر روی جمعیت در معرض نیترات بالا در آب آشامیدنی انجام گرفت که رابطه معنی داری بین غلظت نیترات و افزایش تومورهای سرطانی مغز بدست نیامد. مطالعات دیگر در دانشگاه بنداسکا نشان داد که رابطه معنی داری بین غلظت نیترات در آب و افزایش شیوع یکنوع سرطان سیستم لنفاتیک در ساکنین شهر بنداسکا وجود دارد به این ترتیب که غلظت بالاتر از حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی سبب افزایش شیوع این نوع سرطان به میزان دو برابر گردیده است.

این طور به نظر میرسد که تشکیل ترکیبات N-Nitroso بستگی به احیای نیترات به نیتريت، حضور پیش سازه های لازم با غلظت کافی، عدم حضور ترکیباتی که مانع از سنتز ترکیبات N-Nitroso می شوند (مانند ویتامین های E و C) و در نهایت وجود منبع خارجی از نیتروز آمین ها دارد، با توجه به اینکه تعداد متغیرها در این مطالعات زیاد بوده است. رابطه منطقی بین افزایش نیترات در آب آشامیدنی و بروز سرطان یافت شده است. در واقع داده های موجود برای اظهار نظر قطعی کافی نیستند اما ثابت شده است که ترکیبات N-Nitroso در حیوانات آزمایشگاهی سرطان زا می باشند (۴).

۱-۴-۱- استانداردهای نیترات در آب آشامیدنی

غلظت یون نیترات در منابع آبهای سطحی به ندرت از ۱۰ میلی گرم در لیتر تجاوز می کند در صورتیکه در آبهای زیر زمینی حتی بیش از ۱۵۰ میلی گرم در لیتر دیده شده است.

در سال ۱۹۶۲ انجمن بهداشت عمومی آمریکا حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی را برحسب نیتروژن ۱۰ میلی گرم در لیتر (برحسب نیترات ۵۰ میلی گرم در لیتر) توصیه نمود. در طی دوره های سالهای ۱۹۹۲-۱۹۷۰ در بررسی زمین شناسی ایالات متحده آمریکا، میزان نیتروژن -نیترات ۰,۰۹ در چاههای خصوصی بیشتر از حد مجاز ۱۰ میلی گرم در لیتر بر حسب نیتروژن اعلام گردید. از آن زمان به بعد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) حداکثر سطح مجاز نیترات در آب آشامیدنی را بر حسب نیتروژن -نیترات ۱۰

میلی گرم در لیتر (بر حسب یوننیترات ۵۰ میلی گرم در لیتر) و سطح مجاز نیتروژن- نیتريت
۱ میلی گرم در لیتر (بر حسب یون نیتريت ۳ میلی گرم) پذیرفت. استاندارد ملی ایران
نیز برای نیترات و نیتريت همین مقدار می باشد ولی مجموع غلظت این دو یون در آب
آشامیدنی نسبت به غلظت استانداردهایشان نیز نباید از یک تجاوز نماید (۱۰).



۱-۲-۱- روشهای جداسازی و حذف نیترات از آب آشامیدنی

نیترات دارای حلالیت زیاد در آب و بدون بو و مزه است که به سختی از آب قابل حذف می باشد بنابراین کاهش نیترات اغلب با مشکلات و هزینه زیاد روبروست. روشهای متفاوتی برای حذف نیترات از آب آشامیدنی وجود دارد که برخی از آنها در مقیاسهای بزرگ عملیاتی نیستند؛ متداولترین روشهای موجود برای کاهش نیترات در مقیاس بزرگ عبارتند از :

۱- رقیق سازی

۲ کاتالیستی

۳ - تبادل یونی

۳ - بیولوژیکی

۵ -اسمز معکوس

۶-الکترودیالیز

در این بخش به تعدادی از این روشها به طور خلاصه اشاره خواهد شد اما با توجه به اینکه هدف ما از این تحقیق بررسی حذف نیترات از آب توسط دو روش اسمز معکوس و الکترودیالیز است این دو روش در بخشهای جداگانه به طور مفصل مورد بحث قرار خواهد گرفت (۸و۴).

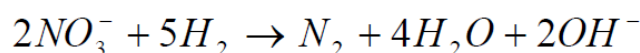
۱-۲-۲- حذف نیترات از آب به روش رقیق سازی^۴

زمانی که برای تأمین آب جهت توزیع در یک سامانه آبرسانی ، امکان استفاده از چند منبع آب خام با کیفیت های متفاوت وجود داشته باشد ، بحث رقیق سازی قابل طرح خواهد بود. بطور معمول غلظت های بالاتر از حد مجاز نیترات در منابع زیرزمینی مشاهده می شود ودر مقابل آبهای سطحی اغلب دارای غلظت نیترات کمتری هستند از این رو در یک سامانه آبرسانی می توان از اختلاط آبهای سطحی با آبهای زیرزمینی که دارای غلظتهای متفاوتی از نیترات می باشند برای تعدیل این آلاینده استفاده نمود. گاهی بدلیل گستردگی

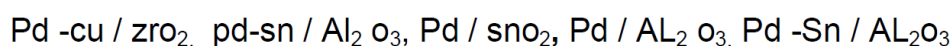
سامانه آبرسانی امکان فرا هم نمودن شرایط اختلاط بهینه ممکن نیست. وجود مخازن متعدد و پراکنده در سطح شهر که از منابع چند گانه تغذیه می شوند، مدل طراحی شبکه آبرسانی و سرعت مصرف آب در سامانه توزیع، همه از عواملی هستند که دستیابی به اختلاط بهینه را دشوار می سازند. از سوی دیگر با افزایش غلظت نیترات در منابع آب زیرزمینی به همان نسبت به حجم بیشتری از آب خام با نیترات کمتر برای رقیق سازی نیاز خواهد بود. در شرایط ایده آل (دردسترس بودن آب بدون نیترات) برای کاهش غلظت نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر (در یک حجم آب) به غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر، نیاز به ۳ حجم آب بدون نیترات برای رسیدن به آب دارای نیترات ۲۵ میلی گرم در لیتر است. در شرایط واقعی و به طور معمول آبهای سطحی نیز خود دارای مقادیر نیترات می باشند که در نتیجه نیاز به حجم بیشتری آب برای رقیق سازی است. زمانی که منابع تولید و انتشار ترکیبات نیتروژن و فرآیند نیترات سازی همچنان فعال باشند عملیات رقیق سازی به مرور قابلیت خود را برای کاهش نیترات از دست خواهد داد و دیگر راه حل قابل اطمینانی نخواهد بود (۴).

۱-۲-۳- حذف نیترات از آب توسط روش کاتالیستی^۵

هیدروژن کاتالیستی نیترات به نیتروژن گازی یا آمونیاک که از کاتالیستهای دو فلزی استفاده میکنند میتوانند به عنوان یک روش اقتصادی و سازگاری با محیط زیست با عنوان جایگزینی برای سایر روشها مطرح گردد. کاتالیستهای زیادی برای این منظور انتخاب شدند که همه ی آنها در وجود عنصر پالادیوم وجه اشتراک دارند ولی پایه و عنصر حفاظت کننده فلزی آنها متفاوت است. واکنشهای انجام شده به شرح زیر است:



کاتالیستهای مختلفی که برای این منظور بکار می روند عبارتند از:



از مزایای این روش می توان به عدم ایجاد پسماند و نیز اینکه دما، فشارورودی و اسیدیته

^۵ Catalisty

روی آن تأثیری ندارد (۸).

۱-۲-۴- حذف نیترات از آب توسط روش تبادل یونی^۶

در امریکا و مناطقی که تغییرات فصلی غلظت بیشتر است، متداولترین روش می باشد به دلیل نوسانات مقدار بارندگی در فصول مختلف سال و نیز آبیاری مزارع و کشتزارها در فصول خاصی در طول سال، غلظت نیترات در آبهای سطحی و زیرزمینی متغیر خواهد بود. تنها فرآیندی که بدون کاهش بازدهی و نیاز به کنترل پیچیده، می تواند با تغییر غلظت نیترات کار کند همین روش است. امروزه بیشتر فرآیندهای صنعتی آب را به عنوان ماده اولیه در فرآیند احتیاج دارند. کیفیتهای مختلف آب در نتیجه بکارگیری فرآیندهای مختلف در تصفیه آن است. برای مصرف معین مانند خوراک یک بویلر، ما احتیاج به آب بدون املاح معدنی داریم. از روش تبادل یونی برای بدون املاح کردن آب می توان استفاده کرد که آب خروجی از آن محتوی نمکهای بسیار کمی است.

همچنین افزایش غلظت نیترات در منابع آب شرب، پتانسیل خطر را در ناحیه معده از طریق کاهش نیتريت موجود در آن بالا برده است. یون نیتريت سبب ایجاد بیماری متهموگلوبینمیا می شود و هر دو یون نیترات و نیتريت پتانسیل تشکیل ترکیبات سرطان ی N-nitroso را دارند. فرآیندهای بسیار زیادی در زمینه حذف نیترات از آب شور پیشنهاد شده است که در میان آنها تبادل یونی بطور گسترده تری استفاده می شود ولی عیب عمده آن دفع پساب شستشوی رزینها است. امکان به کارگیری فرآیند بیولوژیکی برای استفاده مجدد از پساب این امید را بیشتر کرده است تا روش تبادل یونی در سالهای آینده بعنوان یکی از بهترین روشها برای حذف نیترات از آب آشامیدنی مطرح شود.

پساب شستشوی رزینها معمولاً حاوی مواد جامد محلول و یون نیترات بالایی است. جدا از روش رقیق سازی پساب که تخلیه آن به محیطهای پذیرنده یا فاضلابهای شهری بوده و همیشه امکان پذیر نیست، تصفیه بیولوژیکی پساب ستونهای تبادل یونی می تواند مقدار نمک مصرفی و پساب تخلیه شده به محیط را کاهش داد و از همه مهمتر مشکلات زیست محیطی دفع پساب احیاء رزین را به حداقل برساند.

فن آوری تبادل یونی جهت حذف نیترات بر مبنای تبادل یون کلرید (Cl^-) رزین با یون نیترات

^۶ Ion Exchange

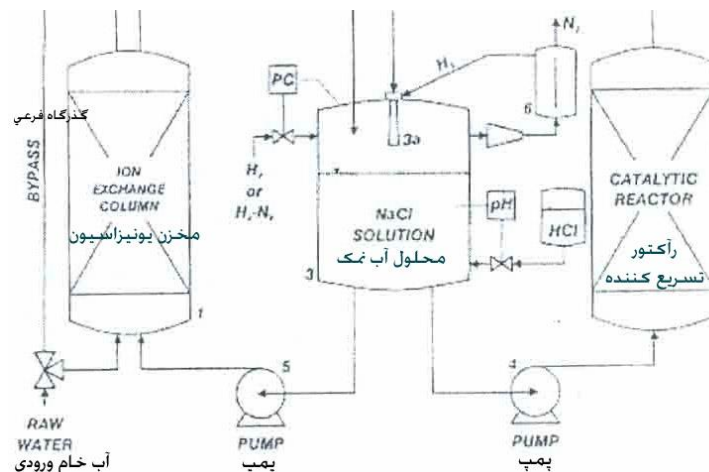
(NO_3^-) موجود در آب استوار است. عمومی ترین افزایش دهنده درجه انتخابگری رزینهای بسیار قوی که بر پایه گروه عامل تری متیل آمین استوارند، بی کربنات، کلرید، نیتрат، و سولفات هستند. همچنانکه قدرت انتخابگری جهت جذب نیترات با استفاده از سولفات بالا می رود، اجازه می دهد که ظرفیت حذف نیترات هم افزایش یابد. رزینهای گوناگونی جهت حذف نیترات طراحی شده اند که خاصیت اصلی رزین که انتخابگری بیشتر نیترات را سبب می شود وجود مقدار زیادی اتم کربن دارای گروه عملیاتی در کنار نیتروژن آمونیاکی است که معمولاً با استفاده از متیل بجای اتیل در دسترس است. قابل توجه است که آبگریزی بیشتر ماتریس رزین و گروه عمل کننده همانند افزایش فاصله میان گروههای عامل بنحوی انتخابگری نیترات را افزایش می دهند. همچنین افزایش انتخابگری نیترات به حالت استری رزین نسبت داده می شود که خود کاملاً به گروههای اتیل برای حالت استری شدن و قابلیت بالای نیترات جهت کاهش این حالت استری مربوط می گردد. در آب خروجی از ستون تبادل یونی غلظت یون کلرید افزایش و قلیائیت آن کاهش می یابد. بعلاوه کل جامدات حل شده در آب خام ورودی نیز سبب افزایش غلظت یون کلرید در آب تصفیه شده می گردد اگرچه هیچ معیار سلامتی برای وجود یون کلر در آب آشامیدنی وجود ندارد ولی وجود یون کلرید با غلظت بالای 250 mg/l بطور مشخص طعم آب را تغییر می دهد و از طرفی دیگر کاربرد توأم رزین تبادل یونی و روش کاتالستی علاوه بر مشکل مذکور احتمال ورود روی (ZN) ناشی از کاتالست را در آب تصفیه شده افزایش می دهد. هر دوی این مشکلات را می توان با انتخاب یک ستون بی کربناتی که با دی اکسید کربن احیامی شود برطرف نمود (۸).

در ادامه دو رزین مناسب جهت جداسازی نیترات از آب معرفی می گردند :

۱- IMAC HP-441 : یک رزین انتخابگر بسیار قوی بر پایه سولفات است که بصورت یک ژل کرازاناتریس پلی استایرن^۷ با گروه عملیاتی تری متیل آمین تشکیل شده است و ظرفیت تبادل آن 1.25 mol/l بازای هر واحد تبادل است. این رزین جهت حذف نیترات از آب آشامیدنی طراحی شده است هنگامیکه نسبت سولفات به نیترات از ۱ تجاوز نکند.

۲- IMAC HP-555 : یک رزین با پایه اسیدی قوی است که دارای قابلیت انتخابگری نسبت به نیترات و متخلخل با سوراخهای بزرگ بوده که از ماتریس پلی استایرن با گروه عامل تری

اتیل آمین تهیه شده است و ظرفیت تبادل 0.9 mol/l را بازای هر واحد تبادل دارد. این رزین جهت حذف نیترات از آب آشامیدنی با غلظتهای بالای سولفات طراحی شده است. شکل (۱-۲) ترکیب روش تبادل یونی و کاتالیستی را نشان می دهد. (۸)



شکل ۱-۲- ترکیب روش تبادل یونی و کاتالیستی (۸)

۱ - ستون با یک بستر از رزین تبادل یونی ۲ - نقطه اختلاط آب تصفیه شده و تصفیه نشده ۳ - اشباع شده (Satuarator) ۴ و ۵ - پمپ ۶ - راکتور کاتالیستی 3a- نازل اختلاط (۵).

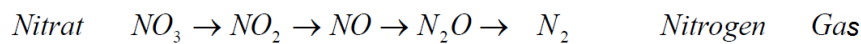
۱-۲-۵- حذف نیترات از آب توسط روش بیولوژیکی^۸

روش بیولوژیکی حذف نیترات یک جانشین اقتصادی مناسب برای تصفیه فیزیکی و شیمیایی است. این روش از یک سری باکتری برای نیترات زدایی در غیاب اکسیژن هوا استفاده می کند. این باکتریها از نوع هتروفیک (یا به عبارت بهتر Chemoheterophic) هستند که نیاز به یک منبع انرژی بصورت کربن عالی، دی اکسید کربن و یا سولفور دارند. این باکتریهای نیترات زداگونه ای از باکتریهای بی هوازی هستند که از نیترات یا نیتريت بعنوان عامل پذیرنده الکترون برای اکسیداسیون ترکیبات آلیدر نبود اکسیژن استفاده کرده و گازهای نیتروژن N_2 و NO و N_2O را تولید می کنند. این احیاء نیترات به روش میکروبی به

^۸ Nitrate respiration

گازهای نیتروژن را اصطلاحاً مکش نیترات یا نیترات زدایی پن‌ها نی می نامند.

معمولاً نیترات زدایی یک فرایند بدون اکسیژن در نظر گرفته می شود که در حضور نیترات و در غیاب اکسیژن مولکولی انجام می شود. این فرایند بصورت چهار مرحله ای از نیترات به سمت نیتروژن گازی پیش می رود :



البته این نکته قابل ذکر است که بیشتر ارگانیسمهای نیترات زداخیلی هم بی هوازی نیستند و گزارشهای منتشره از سوی دانشمندان انجام عملیات نیترات زدایی را در سیستمهایی با تنش های اکسیژن تا 0.2 bar را هم نشان داده است، ولی بیشتر آنها اکسیژن را بعنوان بازدارنده نیترات زدایی در نظر می گیرند.

از آنجائیکه باکتریهای نیترات زدا هتروترف هستند، آنها کربن آلی را مورد استفاده قرار می دهند تا توده بیولوژیکی جدیدی را تولید کنند. این ارگانیسمها مولکولهای آلی پیچیده را در یکسری مراحل می شکنند و بیشترین انرژی مورد نیاز خود را از طریق مکش با گذراندن الکترون در طول یکسری پذیرنده الکترون (زنجیر انتقال الکترون) به اکسیژن یا در اینجا نیترات که به گازهای نیتروژن و آب احیاء شده است بدست می آورند. بدین طریق انرژی شیمیایی به آدنوزین تری فسفات (ATP) تبدیل شده است. بازده ATP برای هر واحد ماده اصلی آلی ایده آل شده (گلوکز) کمتر از زمانی است که نیترات بعنوان پذیرنده نهایی باشد، حتی اگر اکسیژن هم فراهم باشد مکش بی هوازی هنوز هم مناسبترین و پربازده ترین فرایند انرژی زایی است. چنانچه گفته شد در این فرایند کربن آلی از نظر شیمیایی اکسید شده و نیترات نهایتاً به گازهای نیتروژن و آب احیاء می شود بنابراین شکل کربن آلی می تواند روی سرعت عملیات نیترات زدایی تاثیر بگذارد.

بیشترین تجربه نیترات زدایی بیولوژیکی آب آشامیدنی در اروپا انجام شده است. این واحدهای نیترات زدایی در ابتدا از فیلترهای دانه ای بیولوژیکی بی هوازی و یک راکتور بستر سیال تشکیل شده اند. از آنجائیکه میزان کربن آلی بیشتر آبهای آشامیدنی پایین است لذا جهت انجام این فرایند نیازه به منبع کربن اضافی دارند و اغلب متانول بکار گرفته می شود. البته در

^۹ Dissimilatory Denitrification

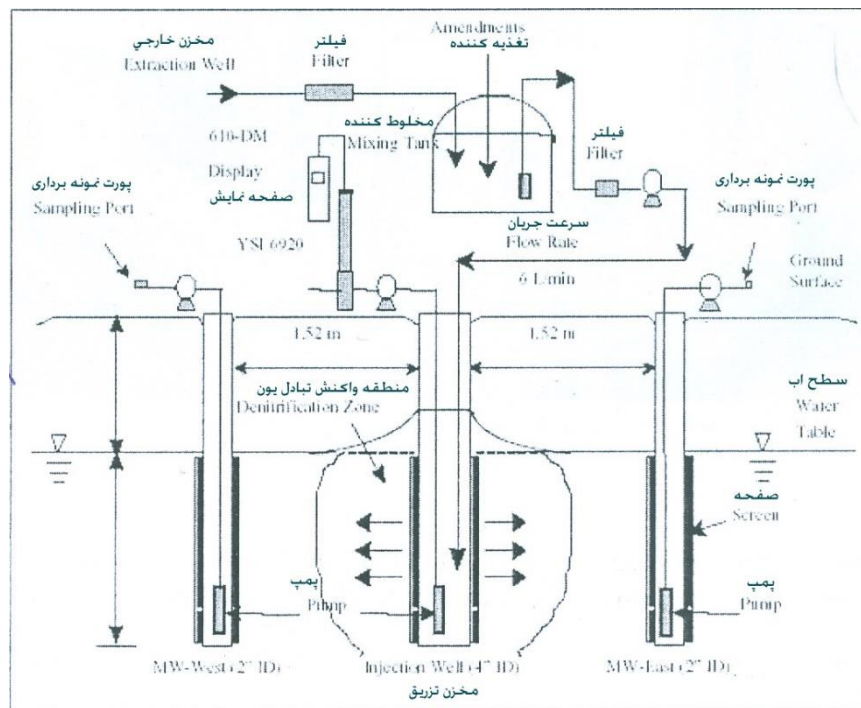
^{۱۰} Anaerobic respirators

^{۱۱} Anoxic biological granular media filters

مقایسه با متانول می توان اتانول و اسید استیک رابخاطر پایین بودن هزینه و سمی بودن کمتر، مورد استفاده قرار داد. با توجه به این مطلب که هزینه های عملیاتی راکتور نیترات زدایی بیولوژیکی بمقدار قابل توجهی کمتر از سایر گزینه های فیزیکی و شیمیایی است، لذا بیشترین قسمت هزینه های عملیاتی را مصرف متانول تشکیل می دهد، بنابراین بیوراکتوری که از منبع کربنی غیر سمی و ارزاتر استفاده می کند بر سایر انتخابهای رایج برتری دارد. (۸)

در زیر چند نمونه از باکتریهایی که برای عملیات نیترات زدایی بکار می روند معرفی شده اند :

Psuedomonas SPP, bacillious, thiobacillius, micrococous, Archomobacter, facultative, Hetrotrophic



شکل ۱-۳- روش بیولوژیکی حذف نیترات (۸)



۱-۳-۱- تاریخچه پیدایش و گسترش غشاهای اسمز معکوس

پدیده اسمز، که عبارت است از عبور آب یا حلال از درون یک غشاء نیمه تراوا، اولین بار در حدود سال ۱۷۴۸ توسط نولت شناخته شد و در سال ۱۸۵۵، فیک^{۱۲} اولین غشاءستیزی را که ظاهراً از نیتروسلولز ساخته شده بود کامل کرد. در اوایل تقریباً غشاهای ساخته شده از کلودیون مورد توجه قرار گرفتند، واژه ای که عموماً برای پلیمرهای سلولزی بکار می رفت. در حدود سال ۱۹۰۷ بچهلد^{۱۴} روشهای کنترل اندازه روزه های غشاهای کلودیونی را توسعه داد. او اولین کسی بود که استفاده از فشار هوا را برای افزایش سرعت نفوذ پیشنهاد داده و همچنین روشهای اندازه گیری قطر غشاء را با استفاده از فشار هوا و اندازه گیری تنش سطحی ارائه کرده است. او عموماً بعنوان کسی که واژه اولترافیلتراسیون را وضع کرده است شناخته می شود. دوتورچ^{۱۵} قبل از وی، واژه اسمز را بکار برده بود.

فیلترهای غشایی تجاری در سال ۱۹۲۷ توسط شرکت آلمانی سارتوریوس^{۱۶} در دسترس قرار گرفتند. تا حدود سال ۱۹۳۵ اصولاً از فیلترهای غشایی برای حذف ذرات و میکروارگانیسم ها در جریان های گازی و مایع، مطالعات نفوذ و سائزبندی ماکرومولکولها استفاده می گردید. در سال ۱۹۵۷ سرویس بهداشت عمومی ایالات متحده به طور رسمی روش فیلتراسیون غشایی را برای آنالیز آب آشامیدنی انتخاب کرد.

در دهه ۱۹۵۰ پس از اینکه ساموئل یوستر^{۱۷} از دانشگاه کالیفرنیا بر پایه ایزوترمهای جذب گیبس^{۱۸} تولید آب خالص را از آب نمک پیش بینی کرد، سررینواسا سوریراجان، که او نیز در آن دانشگاه کار می کرد، نتایج مطلوبی را با استفاده از این مفهوم و به کمک غشاهای معمول تجاری بدست آورد.

در حدود سالهای ۱۹۵۸ تا ۱۹۶۰، سوریراجان به کمک سیدنی لوب به منظور تغییر غشاهای سلولزاستات بوسیله حرارت، در زیر آب، تلاش خود را آغاز کردند. آنها در ابتدا انتظار

^{۱۲} Nullet

^{۱۳} Fick

^{۱۴} Bechheld

^{۱۵} Dutroch

^{۱۶} Sartorios

^{۱۷} Samuel moustier

^{۱۸} Gibbes

داشتند که بدین وسیله روزنه ها را گشادتر کرده و لذا فلاکس افزایش یابد (۱۱).

ولی دقیقاً برعکس آن اتفاق افتاد و حرارت موجب انقباض روزنه ها گردید. اگر چه میزان دفع نمکها توسط این غشاء افزایش یافت ولی موجب افزایش فلاکس نیز گردید. این گرم کردن یا فرآیند لعاب کاری پدیده ای را به عنوان «نایکنواختی» یا «عدم تقارن» در ساختار کلی غشاء بوجود می آورد. این عدم تقارن در یک دید کلی عبارت است از تشکیل پوسته ای بسیار نازک با روزنه های بسیار ریزتر بر سطح غشاء بعد از این زمان، پیشرفتهای تجاری مهمی در علم غشاء اتفاق افتاد. توسعه غشاء پوستی نازک از سلولز استات توسط لئوب و سوریراجان در سال ۱۹۵۹ نقطه عطف مهمی در استفاده از غشاء بود (۱۲).

در اوایل قرن بیست و یکم، پیشرفتهای جدید در ساخت انواع غشاها و ارایه غشاهای دوقطبی برای الکترودیالیز، کاربرد فن آوری غشایی را در صنایع مختلف گسترش بیشتری داد (۱۳).

۱-۳-۲- اسمز و اسمز معکوس

پدیده و یا خاصیت اسمزی فرآیندی است که طی آن حرکت مواد درون یک محلول از نقطه غلیظ به نقطه رقیق را باعث می شود. در واقع گرادیان غلظت عامل یک حرکت درون محلول می گردد که این پدیده را اسمز می گویند. بطور مثال حرکت مواد غذایی از ریشه به ساقه و برگهای درختان و یا حرکت محلولهای نمکی از قسمت غلیظ به رقیق را می توان نام برد.

چنانچه دو محلول با غلظت متفاوت را با یک غشاء کاملاً تراوا^{۱۹} از هم جدا کنند پس از گذشت مدت زمانی با حرکت مواد از قسمت غلیظ به رقیق، غلظت محلول دو طرف غشاء یکسان می شوند. اگر حد فاصل بین دو محلول با غلظت متفاوت یک غشاء نیمه تراوا قرار داده شود بگونه ای که در مولکولهای حلال^{۲۰} امکان جابجائی داشته باشند ولی یونهای حل شونده^{۲۱} امکان جابجائی نداشته باشند، در این حالت آنقدر حلال از طرف محلول رقیق به طرف محلول غلیظ جریان می یابد تا غلظت در دو طرف غشاء برابر شود. در این حالت سطح محلول در ظرف غلیظ تر بالاتر از سطح محلول در ظرف رقیق تر خواهد شد. این عمل به خاطر وجود فشار اسمزی است که بر اثر گرادیان غلظت در دو طرف غشاء نیمه تراوا بوجود می آید. چنانچه یک انرژی زیاده از فشار اسمزی (مثال نیروی فشاری تولیدی توسط یک پمپ) بر روی محلول غلیظ قرار داده شود و بر فشار اسمزی غلبه کند در این حالت محلول رقیق خواهد بود. در نتیجه محلول درون ظرف غلیظ، غلیظ تر می شود، این عمل یک جداسازی حلال با استفاده از نیروی خارجی و عکس جهت جریان اسمز انجام می شود را اسمز معکوس^{۲۲} می نامند که امروزه از این پدیده جهت املاح زدایی و شیرین کردن آب دریا استفاده میشود. شکل (۱-۴) فرآیند جداسازی املاح بوسیله اسمز معکوس را نشان می دهد (۱۳).

همچنین از این روش برای تهیه آب در مقیاس آزمایشگاهی تا تهیه حجم زیادی از آب برای مصارف شهری و صنعتی استفاده می گردد.

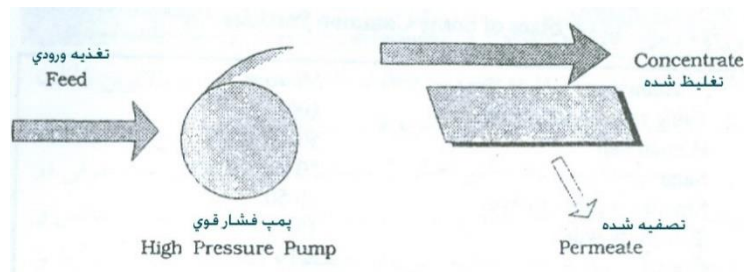
^{۱۹} Permeable

^{۲۰} Solvent

^{۲۱} Solute

^{۲۲} Reverse Osmosis

برای حذف یونهای آب جهت استفاده بویلر نیروگاهها و تولید آب بسیار خالص در صنایع الکترونیک، جداسازی مواد آلی و تصفیه پسابها و تغلیظ مواد مختلف در صنایع غذایی و آشامیدنی نیز از فرآیند اسمز معکوس استفاده می شود (۱۴).



شکل ۱-۴- فرایند جداسازی املاح بوسریله اسمز معکوس (۱۳).

بر اساس محدوده های فشار اسمزی، فرآیندهای اسمز معکوس به سه دسته تقسیم بندی شده اند که عبارتند از: اسمز معکوس فشار بالا (بعنوان مثال برای نمک زدائی آب دریا)

اسمز معکوس فشار پایین (مثلا نمک زدایی آبهای شور)

اسمز معکوس با فشار بسیار پایین یا نانوفیلتراسیون^۳ (بعنوان مثال برای جداسازی یونها از آبهای تصفیه شده). از اسمز معکوس فشار بالا برای جداسازی تقریباً کامل مواد معدنی و از اسمز معکوس فشار متوسط برای جداسازی مواد آلی با وزن مولکولی کم استفاده می شود. فرآیند اسمز معکوس با فشار پایین توانایی حذف یونها به میزان اندک را دارا می باشد. توانایی غشاها برای جداسازی مواد آلی و معدنی از محلولهای آبی بدون هر فاز موجب شده است که با صرف انرژی کم این مهم عملی گردد. توسعه ساخت غشاهای غیرسلولزی بصورت لایه نازک مرکب Thin Film Composite (TFC) موجب شده است که فشار لازمه برای انجام عمل اسمز معکوس بسیار پایین تر از هنگامی باشد که از استات سلولز استفاده می شود. این روش یکی از محدودیتهای غشاء اسمز معکوس یعنی فشار عملیاتی نسبتاً بالا را برطرف نموده است. غشاهای اسمز معکوس ایده آل باید در مقابل مواد شیمیایی و میکروبی مقاوم باشند و خصوصیات جداسازی و مکانیکی آنها نباید در موقع استفاده تغییر نماید. عمل جداسازی غشاء به نوع ماده غشاء، ساختار آن و به جاذبه های بین ذرات و غشاء بستگی دارد. باید توجه نمود که اغلب غشاهای اسمز معکوس دارای ساختار مرکب می باشند بطوری که لایه نازک (پوسته) بر روی یک لایه متخلخل

قرار دارد و عمل جداسازی توسط پوسته غشاء انجام می شود و لایه زیرین هیچ اثری بر روی پس دهی مواد موجود در سیال ندارد. لذا فرمولهایی که مکانیسم انتقال در غشاء را مورد بحث قرار می دهند بر روی اجزا از پوسته تمرکز نموده اند.

بر اساس نظریه مدل انحلال و نفوذ^{۲۴} که در سال ۱۹۶۵ توسط لاندال^{۲۵} و همکارانش مطرح گردید حلال و حل شونده هر دو در پوسته غیر متخلخل و همگن غشاء حل می شوند و سپس نفوذ می کنند. اختلاف حلالیت نفوذ اجزاء حلال و حل شونده باعث جداسازی آنها توسط غشاء می شوند.

بر اساس این مدل شار عبور حل شونده (J_s) و حلال (J_w) توسط رابطه های زیر محاسبه می گردند:

$$J_s = \frac{P_s}{L} (C_M - C_P) \quad (۱)$$

$$P_s = D_s K_s \quad (۲)$$

$$J_w = \frac{P_w}{L} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (۳)$$

$$P_w = \frac{D_w C_w V_w}{RT} \quad (۴)$$

که در آن :

^{۲۴} Solution-Diffusion model

^{۲۵} Londal

P_s	نفوذپذیری جزء حل شونده
L	ضخامت غشاء
C_m	غلظت جزء حل شونده، در محلول در سطح غشاء
C_p	غلظت جزء حل شونده در خروجی
D_s	ضریب نفوذ جزء حل شده
K_s	ضریب توزیع جزء حل شده
P_w	نفوذپذیری حلال
Δp	اختلاف فشار طرفین غشاء
$\Delta \pi$	اختلاف فشار اسمزی خوراک ورودی و محلول
D_w	خروجی غشاء
C_w	غلظت حلال در غشاء
V_m	حجم مولی جزئی حلال
R	ثابت گازها
T	دمای مطلق

بر اساس معادلات (۱) و (۳) عبور حل شونده در طول غشاء مستقل از حلال و فشار اعمال شده است و عبور حل شونده بستگی به ضریب توزیع آن بین محلول و غشاء و فی ری ضریب نفوذ آن در غشاء دارد. بر اساس معادلات فوق اگر فشار اسمزی محلول ورودی زیاد باشد شار خروجی کم خواهد شد.

مدل انحلال و نفوذ در سال ۱۹۶۷ توسط شرود و همکارانش تصحیح شد و معادلات (۱) و (۳) با این تصحیح بصورت زیر درمی آیند:

$$J_w = \frac{P_w}{L} (\Delta P - \Delta \pi) + \frac{P}{L} \Delta P \quad (۵)$$

$$J_s = \frac{P_s}{L} (C_m - C_p) + \frac{P}{L} \Delta P C_m \quad (۶)$$

افزایش دما باعث کاهش ویسکوزیته محلول و بالا رفتن فشار اسمزی و نفوذپذیری حلال و حل شونده می شود و همچنین با افزایش فشار غشاء حلال بطور خطی افزایش می یابد. افزایش غلظت محلولی باعث افزایش فشار اسمزی و کاهش فشار آب می شود. با افزایش یافتن سرعت آب پلاریزاسیون غلظتی^{۲۷} کاهش و در نتیجه شار آب افزایش می یابد (۱۵). سرعت بازیافت اشاره به این واقعیت دارد که فقط قسمتی از آب که در داخلی سیستم RO وارد

^{۲۶} Sherwood

^{۲۷} Concentration Polarization

می شود به عنوان آب تصفیه شده از آن خارج می شود و مقداری از آب خوراک وارد شده به سیستم برای شستشوی آلاینده های دفع شده به صورت فاضلاب، استفاده می شود. بنابراین راندمان سرعت بازیافت بصورت زیر محاسبه می شود:

$$\text{بازیافت} = (\text{حجم محصول آب تصفیه شده تقسیم بر حجم کل آب خوراک}) * 100$$

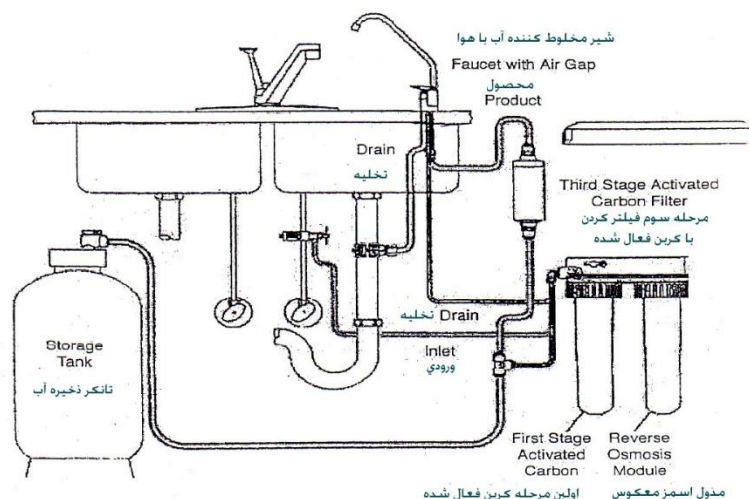
اگر سیستم RO بطور صحیحی طراحی شده باشد می توان از مقادیر زیاد آب به محصول کم آب تصفیه شده جلوگیری کرد. در سیستم های خانگی تنظیم مناسب رگولاتور جریان آب دفعی مهم است. اگر جریان آب دفعی آرام باشد زمان بیشتر برای عبور آب از میان غشاء قابل دسترس است و سرعت بازیافت بالا می رود.

بنابراین اگر آلودگی های غلیظ شده با زمان کافی شستشو داده نشوند غشاهای RO آماده مسدود شدن می گردند و در مقابل اگر سرعت جریان آب دفعی سریع باشد بازیافت کم شده و جریان آب دفعی بیش از اندازه در پایین دست تخلیه می شود. سرعت جریان و فشار آب ورودی دیگر فاکتور کلیدی در سیستمهای RO است. فشار ورودی خط خوراک باید بطور مناسبی بر فشار اسمزی غلبه کند. معمولاً اختلاف فشار بالاتر در میان غشاء برای دفع آلودگی و سرعت بازیافت بهتر است. همچنین PH و درجه حرارت آب خوراک فاکتورهای ایفا کننده هستند. ۱ تا ۲ درصد کاهش در محصول آب تصفیه شده برای هر درجه $770^{\circ}F$ استاندارد وجود دارد.

وقتی که آب چاه $450^{\circ}F$ (در یک نمونه درجه حرارت برای آبهای زیرزمینی Nebraska) بود محصول به نصف مقدار آب تصفیه که در $770^{\circ}F$ بدست می آید کاهش یافت. همچنین خوراک آب کمی اسیدی ممکن است طول عمر غشاء را زیاد کند و مانع ترسیب رسوبات در سیستم می شود.

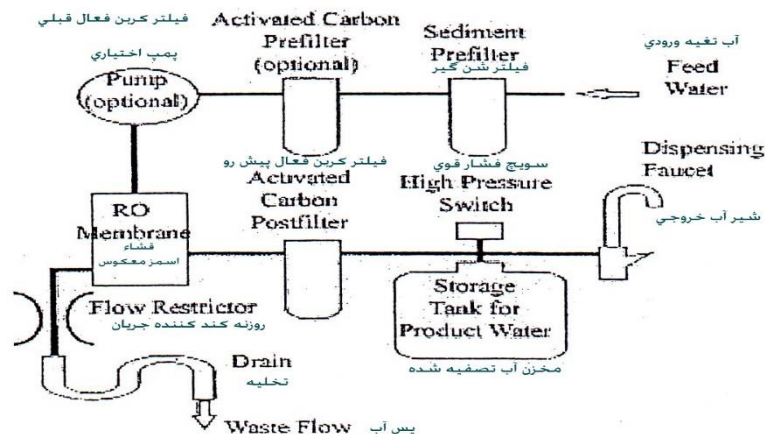
سرعت دفع، درصدی از آلودگی است که اجازه ندارد از میان غشاء حرکت کند. یک سرعت دفع برای هر آلودگی جدا شده محاسبه می شود. برای آلودگی هایی که بر سلامت انسان تاثیر دارند نیاز به سرعت بالا و کافی جهت کاهش آلودگی تا سطح آب سالم و بهداشتی است. برای مثال اگر منابع آب دارای 40mg/l نترات باشند و غشاء 85% از آن را دفع کند مقدار دفع برابر است با $34\text{mg/l} = 40 * 0.85$ نترات است که 6mg آن در آب تصفیه وارد می شود. سیستمهای تصفیه کوچک به روش RO را می توان به Point-Of :

نشان داده شده است. (۲۰)



شکل ۵-۱- دستگاه POU-RO در آشپزخانه خانگی (۲۰).

POU یک شیوه تصفیه آب است که در نقطه ای مانند یک شیر مورد استفاده قرار می گیرد و بیشتر سیستمهای RO خانگی سیستمهای POU هستند و معمولاً در زیر ظرفشویی آشپزخانه نصب می شوند. شیوه تصفیه آب POE، در ورودی خانه ها قرار می گیرند که همه آب ورودی به خانه را تصفیه می کنند. خریدن واحدهای اسمز معکوس POE، نصب و عملیات آنپرهزینه تر از سیستمهای POU هستند. گرچه فرآیند RO بسیار ساده است اما سیستم کامل آن اغلب پیچیده می باشد. سیستمهای نوع RO مرکب از فیلتر پیش تصفیه برای حذف عوامل رسوبهمچنین زنگ و موادچسبناک و لجنغشاء RO که قلب سیستم اسمز معکوس است می باشد. ریگلاتور جریان، فیلتر نهایی تصفیه برای حذف باقیمانده بو و بعضی از ترکیبات آب تصفیه شده، تانک ذخیره و شیرهای گوناگون، سایر تجهیزات این سیستم می باشند که نمونه آن در شکل (۶-۱) نشان داده است. (۶۶)



شکل ۱-۶- طرح نمونه ای از یک سیستم RO (۶۶).

اگر فیلتر AC در پیش فیلتراسیون مورد استفاده قرار گیرد می توان فیلتراسیون نهایی را حذف کرد. نگهداری منظم برای افزایش طول عمر سیستم و کارکرد مناسب دستگاه مهم است. در بیشتر این حالتها باید فیلتر را هر ۶ ماه یکبار عوض کرد. به این ترتیب آب شما بصورت مناسب فیلتر شده و از رشد باکتریها جلوگیری می شود. پیش فیلترها و فیلترهای نهایی نیاز به تعویض منظم دارند. طول عمر پیش فیلتر برای تعویض بستگی به حجم آب، کیفیت و غلظت آلاینده ها دارد. تعویض فیلتر نهایی بستگی به غلظت ویژه جامدات و همچنین درصد پس دهی غشاء داشته که سازنده ها و فروشندگان می توانند فاصله تعویض را تعیین کنند.

میکروارگانیزم های (زنده یا مرده) می توانند غشاء های RO را مسدود کنند. این جرم گرفتگی بیولوژی است و سیستمهای RO باید مرتب با گندزداهایی که بوسیله کارخانه سازنده پیشنهاد می گردند گندزدایی شوند. گرفته شدن غشاء های RO می تواند جریان آب را در سیستم کاهش دهد. اگر جرم گرفتگی غشاء در اوایل مشخص شود ممکن است پاک شده و غشاء دوباره احیا گردد. این مسئله بستگی به نوع غشاء و جرم گرفتگی دارد. گرفتگی کامل غشاء و پاره شدن آن نیاز به تعویض خواهد داشت.

گرچه تخریب و خسارت غشاء RO به آسانی مشخص نمیگردد اما ضرورت دارد که آب به صورت ادواری آزمایش شود چونکه سالم بودن غشاء تابع آن است. بعضی از سیستمها مجهز به یک سیستم پایش بوده به طوری که کل جامدات محلول را نشان می دهند (۶۶). عمر غشاء های RO ۱ تا ۳ سال است و در برخی موارد ۲ تا ۵ سال نیز گزارش شده است، که بستگی به حالتهای عملیات، نوع غشاء و عمل پیش فیلتر با راهبری مناسب

دارد. اگر کیفیت آب در یک منطقه پایین بوده و دارای مقدار بالای کلر یا حاوی نیترات یا جامدات محلولی بالا باشد توصیه می گردد که غشاء هر (۲) سال یکبار عوض شود. در بعضی از مناطق که آب دارای غلظت بالای آهن است ممکن است نیاز باشد که هر سال یکبار غشاء عوض شود. مناطقی با آب نرمتر عمر غشاء را طولانی تر و برعکس آب سخت می تواند عمر غشاء را کاهش دهد. بطور کلی سختی آب (کلسیم و مسریم زیاد) مقدار بالای آهن، شوری بالا و سولفید هیدروژن در آب می توانند در کاهش عمر سیستم RO مهم باشند. آهن را باید از سیستم RO که غشاء را به سرعت تخریب می کند حذف کرد، زیرا آهن منافذ غشاء RO را می بندد و قادر نیست آن را پس دهد. مقادیر موثر آهن (بالای 2pp) را می توان بوسیله سختی زدهای آب حذف کرد. اگر آب دارای 1ppm یا کمتر آهن باشد نیازی به حذف آن نیست. به طور کلی سختی آب باعث گرفتگی غشاء خواهد شد، بنا براین نرم کردن آب سخت توصیه می شود (۱۶).

۱-۳-۳- آلودگیهای حذف شونده در آب بوسیله اسمز معکوس

سیستمهای اسمز معکوس غالباً برای کاهش سطح همه جامدات محلول و ذرات معلق داخل آب استفاده می شوند. این سیستمها یونهای مختلف فلزات و همچنین بعضی آلودگیهای آلی و غیره آلی و باکتریها را حذف می کنند. بعضی از آلاینده ها که بطور موثری بوسیله RO تصفیه می شوند در جدول (۱ - ۲) لیست شده است. (۱۶) این جدول شامل لیست کامل آلاینده هایی که بوسیله RO حذف می شوند نیست.

جدول ۱-۲ آلاینده هایی که بوسیله RO حذف نمی شوند. (۱۶)

آلاینده ها	
یونهای مختلف فلزات	، نیترات، آلومینیوم، باریم، کادمیم، کلسیم، کلراید، کلرین، کروم، مس، فلور، منیزیم، منگنز، پتاسیم، رادیوم، رادن، سلنیوم، نقره، سدیم، سولفات، روی
مواد شیمیایی آلی	کربن تتراکلرید، دی کلرو بنزن، تلوئن، تری کلرواتیلن، کل تری هالومتانهای HMS
آلاینده های میکروبی	کیستهای ^{۲۸} پروتوزا، کریپتوس پوریدیوم ^{۲۹}
حشره کش ها	۴ تری کلرو بنزن، ۲،۴-D، آترازین، اندرین، هپتاک ر، لیندان، پتاکلروفنل

^{۲۸} Protozoa cysts

^{۲۹} Cryptosporidium

فیلترهای کربن فعال مشترکاً با سیستمهای RO، می توانند حذف آلودگیهای مذکور را فراهم کنند. غشاء RO به تنهایی ممکن است نتواند روش موثری برای حذف کل آلودگیها باشد اما یک سیستم مناسب طراحی شده ممکن است در کاهش این آلودگیها در سطوح مناسب موثر باشد.

اسمز معکوس می تواند میکروارگانیزم ها را حذف کند، گرچه برای حذف آنها توصیه نشده است، زیرا باکتریها باعث از بین رفتن غشاء شده و آلودگی ممکن است از میان سوراخهای غشاء عبور کند. بعضی از آلودگیها بوسیله سیستمهای RO قابل حذف نیستند. این آلودگیها شامل گاز محلول هیدروژن سولفور، بعضی از حشره کشهای محلول و دیگر مواد شیمیایی آلی فرار (VOC_s) بوده که در جدول (۱-۲) نیامده اند.

تمام روشهای تصفیه محدودیتهایی دارند و بعضی مواقع نیاز است که تصفیه های موثر در فرآیند تصفیه ادغام شوند. فیلتر AC و فیلترهای جداسازی ذرات مشترکاً باید با RO استفاده شوند تا به حذف ذرات یا گندزدای کلر که ممکن است غشاء را کثیف ویا تخریب کنند کمک نمایند. همچنین فیلتر AC حشره کشها و حلالهای آلی که غشاء RO نمی تواند آنها را حذف کند را جذب می نماید (۱۷). میزان دفع مواد آلاینده که با استفاده از اسمز معکوس گزارش شده است در جدول (۱-۳) آمده است (۱۶).

جدول ۱-۳- میزان حذف آلاینده ها بوسیله فرآیند اسمز معکوس (۱۶).

نوع آلاینده	میزان حذف
بیکربنات	۹۵-۹۰
منگنز	۹۸-۹۵
آمونیم	۹۲-۸۶
باریم	۹۸-۹۶
کرومیوم	۹۸-۹۶
آرسنیک	۹۶-۹۴
سدیم	۹۳-۸۵
آهن	۹۵-۸۵
پتاسیم	۹۳-۸۵
آلومینیوم	۹۹-۹۶
منیزیم	۹۸-۹۶
فلورید	۹۳-۸۷
سرب	۹۹-۹۶
روی	۹۹-۹۸
نیکل	۹۹-۹۸
مس	۹۹-۹۸
نقره	۹۸-۹۳
کلراید	۹۳-۸۷
جیوه	۹۸-۹۶
سولفات	۹۸-۹۶
فسفات	۹۹-۹۶
نیتрат	۹۲-۶۰
سلیکات	۹۰-۸۵
سیانید	۹۲-۸۶
سولفیت	۹۹-۹۸
باکتری	۹۹

۱-۳-۴- غشاء های اسمز معکوس

غشاء هایی که در سیستم اسمز معکوس بکار می روند معمولاً به چهار گونه قاب و صفحه ای^{۳۰}؛ لوله ای^{۳۱}؛ حلزونی^{۳۲} و رشته های توخالی^{۳۳} به صورت تجارتي یافت می شوند.

اولین بار غشاء های اسمز معکوس به صورت قاب و صفحه ای ساخته شدند، امروزه نیز بعضی از سازندگان هنوز این گونه غشاء ها را که دارای مصرف خاصی هستند، تولید می کنند. معمولاً از آنها برای مصارف صنایع غذایی و مواردی که امکان رسوب روی غشاء زیاد است استفاده می شود.

مدلی حلزونی مانند توپ پارچه ای است که دور یک لوله واقع در مرکز پیچیده شده است. هر پالت^{۳۴} در نقاطی در اطراف این لوله قرار دارد و هر دو صفحه به صورت یک پالت در آمده است. در لوله سوراخهایی تعبیه شده است که جریان آب شیرین را به درون لوله هدایت می کند. این لایه باعث می شود که خوراک به صورت یکنواخت روی غشاء نفوذ کند و توزیع یکنواختی داشته باشد. غشاء های رشته توخالی شبیه رشته های ماکارونی هستند که در مرکز آن حفره هایی به صورت کوچک ایجاد شده است. در این غشاء ها آب خام روی سطح رشته ها با فشار وارد می شود و آب شیرین شده از سطح به داخلی حفره ها نفوذ می کند که در انتهای رشته ها جمع آوری می گردند. غشاء های حلزونی نسبت به غشاء های علیاف توخالی مقاومت بیشتری در مقابل عوامل مشکل زای درون آب (مانند رسوبگذاری، تغییرات PH، عمر کارکرد، گرفتگی بدلیل مواد معلق و...) دارند. بهمین دلیل امروزه مصرف این گونه غشاء های اسمز معکوس توسعه چشمگیری داشته اند (۱۳).

شرکت های تولید کننده فراوانی در سطح جهان غشاء های اسمز معکوس تولید می کنند. با توجه به اینکه لایه های نگهدارنده این غشاء ها از مواد پتروشیمی است، مهمترین مساله در رابطه با غشاء ها، تفاوت در لایه اصلی و سطح در تماس با آب است که تکنولوژی و

۳۰ Plant & Frame

۳۱ Tubular

۳۲ Spiral Wound

۳۳ Mollow Fiber

۳۴ Pallet

کیفیت غشاء ها را متفاوت نموده است. بهمین دلیل بهترین سازندگان آنها در کشورهای صنعتی اروپایی، آمریکایی و ژاپنی می باشند (۱۳).

۱-۳-۵-اندازه غشاء اسمز معکوس

غشاهای اسمز معکوس با طولها و قطرهای متفاوت ساخته می شوند که به طور کلی عبارتند از:

غشاء ۴۰*۸ اینچ، این دسته از غشاها دارای طول ۱ متر و قطر ۲۵ سانتی متر هستند.

غشاء ۴۰*۴ اینچ، این دسته غشاء دارای طول ۱ متر و قطر ۱۰ سانتی متر هستند.

غشاهای ۴۰*۲/۵ اینچ، ۳۰*۲/۵ اینچ، ۲۰*۲/۵ اینچ و ۱۰*۲/۵ اینچ. این دسته از غشاها دارای

قطر ۵ سانتی متر با طول های مختلف است. به طور کلی سازندگان مختلف غشاء ردیف

۱ و ۲ یعنی ۸ و ۴ اینچ با طول ۱ متر بیشترین تولید را دارند و در غشاء هایی با قطر

۲/۵ اینچ است که طولهای مختلف تولید می شوند (۱۳).

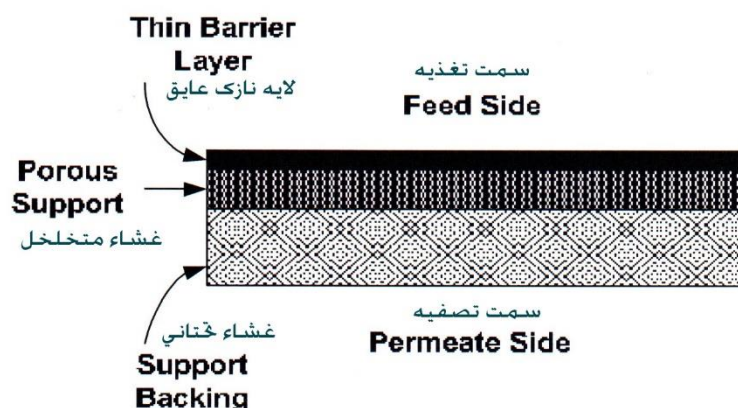
۱-۳-۶- تهیه غشاء های RO ، ساختار و خواص آنها

میزان جداسازی غشاء RO به شدت متأثر از خواص غشایی است که مورد استفاده قرار میگیرد. این خواص نیز وابسته است به طبیعت شیمیایی غشایی است (عمدتاً پلیمری هستند). مشخصات یک سیستم RO ایده آل در بر گیرنده مقاومت در مقابل مواد شیمیایی گوناگون و حملات میکروبی، قابل استفاده در یک دوره زمانی طولانی و توانایی در جداسازی اجزاء گوناگون است. با این احوال غشاء های مناسب برای استفاده محدود هستند. در کاربردهای گوناگون انتخاب نوع غشاء بسیار مهم بوده لذا بحث های گوناگونی بر روی انواع غشاء ها توسط Kesting (1985) ، lloyd And Baker cadotte.et al (1981) و Petersen and cadotte ، Lonsdale (1987)، koros.et al (1988)، Meluch (1985) و Strathmann (1990) صورت گرفته است (۱۸،۱۹،۲۰،۲۱،۲۲،۲۳،۲۴،۲۵).

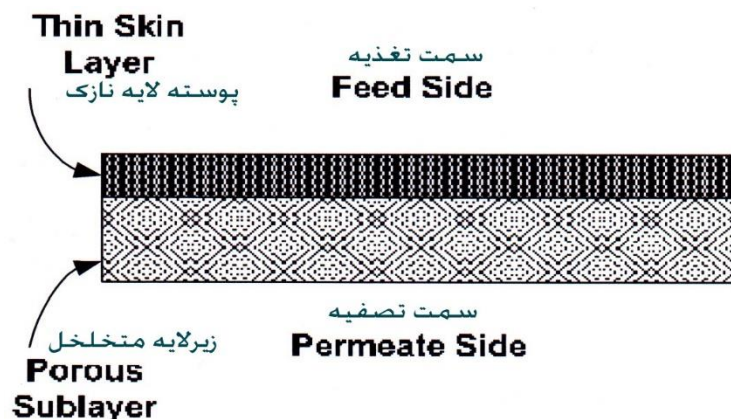
بیشتر غشاء های موجود در سیستم Ro به دو دسته تقسیم میشوند:

۱- غشاء های نامتقارن که از یک نوع پلیمر تشکیل شده اند (شکل ۱-۷). (۲۳)

۲- غشاء های ترکیبی که از یک لایه نازک و ۳ تا دو یا چند پلیمر تشکیل شده اند (شکل ۱-۸). (۲۳)



شکل ۱-۷- غشاء های نامتقارن ساخته شده از یک نوع پلیمر (۲۳)



شکل ۱-۸- غشاء های ترکیبی Thin-film ساخته شده از دو یا چند لایه پلیمر (۲۳).

پوسته چگال این غشاها تعیین کننده دبی عبوری و قدرت انتخابگری آنهاست و لایه متخلخل نهایی بعنوان یک نگهدارنده مکانیکی^{۲۶} عمل می کند و تاثیر بسیار کمی بر روی خواص جداسازی دارد. از این رو لایه پوسته بسیار نازک می باشد (از ۰٫۱ تا ۱ μm)، در نتیجه مقاومت آن در مقابل جریان آب (که متناسب با ضخامت پوسته است) بسیار کمتر است. بنابراین دبی آب در غشاءنوع اول بیشتر از غشاء ترکیبی است (۲۳، ۲۴ و ۲۶).

غشاءنوع اول معمولاً بوسیله فرآیند تغییر فاز تشکیل می گردد (انعقاد پلیمر). در این فرآیند محلول پلیمر بصورت فاز جامد غنی از پلیمر و یا فاز مایع غنی از پلیمر که تشکیل دهنده غشاهای متخلخل است منعقد می شود. سرعت انعقاد از جمله فاکتورهایی است که خواص فضای خالی را تعیین می کند.

در انعقاد سرریع می توان غشاهای نامتقارن با فضای خالی کوچکی تولید کرد، در حالیکه در یک انعقاد آرام، یک غشاء بسیار متقارن تولید می شود که دارای فضاهای نسبتاً بزرگی است (۱۸، ۲۱، ۲۳ و ۲۴).

در این روش محصول خالصی از پلیمر بصورت یک فیلم وجود دارد. انعقاد پلیمری بوسیله غوطه ور شدن در یک حلال مجزا بدست می آید. این حلال مجزا (مثلاً آب) می تواند بسرعت پلیمر را منعقد کند تا یک فیلم خالص بسیار نازک بدست آید، در این حالت یک لایه چگال از غشاها تشکیل شده و پلیمر زیر این پوسته آرام منعقد گردیده و در نتیجه

یک زیرلایه پلیمری بسیار متخلخل تشکیل خواهد شد. از مثالهای مهم غشاهای نامتقارن، غشاء استات سلولز و غشاهای پلی آمیدی آروماتیک خطی هستند.

غشاء های نوع دوم شامل لایه نازک پلیمر هستند که روی یک یا چند لایه متخلخل که بعنوان پایه عمل می کنند قرار می گیرند^{۳۷} (این لایه های پایه تفاوت های اساسی با پلیمر تشکیل دهنده سطح دارند).

در حقیقت لایه روبی تعیین کننده دبی و خواص جداسازی غشاء ها می باشد و لایه متخلخل پشتی بصورت یک پایه نگهدارنده لایه اصلی عمل می کند و تاثیری روی خواص انتقالی غشاء ها ندارد. این لایه نگهدارنده بسیار نازک می باشد (در حدود $10,1\mu\text{m}$ یا کمتر) بنابراین امکان گذر دبی بیشتری را فراهم می نمایند (۲۵، ۱۸، ۱۹، ۲۱، ۲۳، ۲۴).

مهمترین غشاء های ترکیبی لایه نازک بوسیله پلیمریزاسیون بین سطحی تشکیل می گردند، در این فرآیند یک غشاء بسیار متخلخل (معمولاً Poly sulfone) که با پلیمر یا مونومر پوشش داده شده به وسیله اتصالات عرضی^{۳۸} یکدیگر واکنش می دهد. قسمت چگال این لایه های پلیمری در سطح مشترک محلولشکلگرفته (زیرا واکنش بیشتر در سطح مشترک صورت می گیرد) و نتیجه آن تشکیل یک لایه حامل بسیار نازک می باشد که یک اتصال جانبی کم لایه بسیار نفوذپذیر، در زیر لایه اصلی را تشکیل می دهد و در حقیقت تخلخل موجود در پایه غشاء را است.

این لایه نازک یک غشاء پلیمری است که اتصالات محصلایی زیادی دارد و می تواند بسیار انتخابگر عمل کند. دبی آب عبوری در مقایسه با نوع نامتقارن بسیار زیاد است، زیرا لایه ترکیبی این غشاء های ترکیبی بسیار نازک تر از غشاء های نامتقارن هستند. یکی از کاربرهای وسیع این غشاء های ترکیبی، استفاده از اتصالات عرضی آروماتیکی پلی آمیدی می باشد که در روی لایه های پلی سولفان استفاده می شوند.

طبیعت اصلی (ساختار) این لایه های نازک نامتقارن و یا غشاء های ترکیبی Thin-film که در RO استفاده می شوند هنوز بطور کامل مشخص نیست و مورد بحث زیادی است

^{۳۷} Thin Film Composite Membrane

^{۳۸} Cross Linked

تام و همکارانش مشاهده کردند که طبیعت توزیع این لایه های حاصل، بسیار تصادفی است و از هندسه خاصی پیروی نمی کند. آنالیزهای او نشان داد که این فضاها ی خالی تصادفی هستند و می توانند در هنگام تشکیل سوراخهای لایه حامل تشکیل گردند. او مفهوم ساده تری تصویری کرد و بیان کرد که لایه های حامل می توانند خیلی خوب در توسعه مدل مورد استفاده قرار گیرند، که این به عنوان روش Kesting & Tom نامیده شد (۳۱).

آنها توانستند یک توزیع حقیقی از لایه های اصلی را نشان بدهند، اگرچه غشاء های RO با گستره وسیعی از مواد و روشهای تولید تشکیل می شوند و مورد آزمایش قرار می گیرند با این وجود تکنیکی که بتواند دقیقاً ساختار لایه های اصلی را مشخص نماید مطرح نشده است.

خوراک در این تیوبها حرکت کرده و آب تولیدی از میان پایه ها جریان پیدا می کند. این اجزا مقاومت خوبی در مقابل گرفتگی دارند و تمیزکاری آنها آسان است. اما این مدلها دانسیته نسبتاً کمی دارند و گران تمام می شوند.

آنها بعلاوه بازایی پایین، خوراک زیادی لازم دارند. بخاطر معایب دو مدل لوله ای و قاب صفحه ای، آنها برای خوراکی هایی که آلودگی زیادی دارند مناسب نیستند. مدلهایی که استفاده گسترده ای دارند بافته شده حلزونی و تار توخالی هستند (۳۲،۳۳).

Spiral-wound شامل یک سری صفحات صاف غشاء ها است که بوسیله فضا دهنده ها^۹ از هم جدا شده اند و بصورت یک رل اطراف یک محور پیچیده می شوند. محل عبور خوراک از میان صفحات خواهد بود و آب Permeate از میان غشاء ها عبور کرده و در لوله مرکزی جمع می گردد.

این نوع مدولها دانسیته زیادی دارند و مقاومت مناسبی در برابر گرفتگی و رسوب گذاری دارند. هزینه ساخت کمتر آنها و هزینه مناسب نگهداری آنها سبب استفاده گسترده ای از آنها شده است.

Hollow-fiber ها شامل تعداد زیادی از پره های فیبری هستند که قطر آنها تا ۲۰۰ میکرون می باشد و در سیلندره های RO قرار می گیرند. جریان خوراک در خارج از این فیبرهاست

Permeate درون آنها قرار می گیرد (۳۲ ۳۸).

این مدولها دانسیته زیادی دارند و می توانند آب Permeate زیادی به ازای هر المنت تولید کنند. با این وجود این مدولها برای گرفتگی و جذب آلودگی آب بسیار مستعد هستند و برای بعضی از مصارف قابل استفاده نیستند.

بخاطر اهمیت این غشاء ها و استفاده از آنها در فرآیند RO تحقیقات زیادی برای بهینه سازی مصرف آنها انجام گرفت و مدلهای زیادی مطرح شده اند. اکثر این طرحها که قابل استفاده هستند توسط Doshi (۳۴) در سال ۱۹۹۸ و Alberecht & Rautenback (۳۵) در سال ۱۹۸۹ و Bhatta charrya در سال ۱۹۹۲ (۳۲) مطرح شده اند.

۱-۳-۷- مشخصه غشاهای RO

مشخصه غشاء های RO بسیار مهم هستند زیرا غشاء ها در تماس با مواد شیمیایی مختلف، دارای ساختار متفاوت و خواص پدیده های انتقالی متفاوتی هستند که همگی با مشخصه های غشاء ارتباط دارند. مهمترین و گسترده ترین مشخصه که نوع غشاء را تعیین می کند دبی آب و میزان جداسازی نمک (معمولا NaCl) می باشد.

این خواص بسادگی قابل اندازه گیری و تجربه هستند، با این وجود دبی به تنهایی نمی تواند اطلاعات کاملی در مورد خواص و ساختار غشاء ا بدهد و نقش آنها را مشخص نماید، در نتیجه خواص دیگری نیز مشخص شده و استفاده می شوند. این خواص پارامترهایی مانند قطر سوراخها، ضخامت لایه حاصل و ترکیب المانها می باشند .

Simon & Calmon در سال ۱۹۸۶ (۴۱) و Pusch (۴۲) توانستند خواص مختلف غشاها را اندازه بگیرند که شامل ضخامت کلی غشاها، درصد آب عبوری، پتانسیل غشاها و ظرفیت تبادل یونی آنها می باشد.

Jevtitch در سال ۱۹۸۶ (۴۳) و Bhatlach aryya (۴۴) و Han (۴۵) در سال ۱۹۸۹ و ۱۹۹۱ با استفاده از جذب بخار دی اکسید کربن و نیتروژن توانستند حجم فضاهای خالی و توزیع فضاهای خالی را مشخص نموده (برای استات سلولز و غشاهای آروماتیک پلی آمید) تا با کمک تغییرات دبی و پارامترهای دیگری نظیر واکنش بین غشاها بتوان ساینز و توزیع

فضاهای خالی را بدست آورد. خواص فوق با کمک NMR^{۴۰} نیز قابل اندازه گیری است.

(1990) Petersen, (1985) Kesting, (1987) Cabasso, (1990) strathman) از SEM^{۴۱} برای

غشاهای نامتقارن و ترکیبی استفاده کردند و توانستند اطلاعاتی در مورد وضعیت تخلخل لایه حامل بدست آورند و به این نتیجه رسیدند که طبیعت این نوع غشاها قابل تشخیص می باشند و می تواند ضخامت لایه را به وسیله Micrograph^{۴۲} تخمین زد (۱۸،۲۱،۲۴،۲۵).

Bartels (۳۶) در سال ۱۹۸۹ توانست ترکیب غشاها را به کمک میکروسکوپ الکترونی یونی و میکروسکوپ الکترونی عبوری^{۴۳} مشخص نماید. او نشان داد که می توان از IR استفاده کرد و اطلاعات مفیدی را در مورد پارامترهای گروههای موثر مانند Amid group و acid Carboxylic روی غشاهای ترکیبی بدست آورد.

Arthor (۳۷) در سال ۱۹۸۹ مطالعات مشابهی را بروی گونه های مختلفی از غشاهای ترکیبی انجام داد و Avlonitis و همکارانش (۳۸). در سال ۱۹۹۲ تغییرات روی غشاهای آروماتیک پلی آمید را بررسی کردند. Koo و همکاران (۳۹) در سال ۱۹۸۶ Arthor و Bartels (۳۶،۳۷). در سال ۱۹۸۹ از X-Ray و (XPS Photo electron spectroscopy) از ESCA کمک گرفتند تا بتوانند ترکیبات نزدیک لایه سطحی پلیمرهای ترکیبی را بررسی کردند. این تکنیک در مواردی که نیاز به بررسی ساختار پلیمری بود مورد استفاده قرار گرفت. Bartel (۳۶). در سال ۱۹۸۹ از RBS^{۴۳} استفاده کرد تا بتواند ترکیب اجزا را مشخص نماید که نتیجه آن به نتایج حاصل از XPS بسیار شباهت داشت.

۴۰ Nuclear Magnetic Resonance

۴۱ Scanning Electron Micrograph

۴۲ Transmission Electron Microscopy

۴۳ Rutherford Backscattering Spectroscopy

۱-۳-۸- حذف نیترات از آب توسط سیستم RO

در قسمتهای قبلی شرح نسبتاً کاملی از سیستم اسمز معکوس و کارایی آن داده شد. با توجه به این که یکی از اهداف این تحقیق بررسی کارایی سیستم RO در حذف نیترات از آب آشامیدنی می باشد در این قسمت به این مبحث و سابقه آن پرداخته شده است.

در تحقیقی که توسط آقای علی ترابیان در سال ۱۳۸۵ و به مدت هشت ماه انجام شد اثرات افزایش غلظت نیترات، TDS و سایر آنیونها بر راندمان حذف نیترات در سیستم RO بررسی شد.

دستگاه اسمز معکوس مورد استفاده به ظرفیت ۳۰۰ لیتر در روز به همراه مخزن تحت فشار و مجهز به فیلترهای ۱ و ۵ میکرونی است که غشاء مورد استفاده در سیستم از نوع TFC می باشد. نیترات با غلظتهای ۲۵ و ۵۰ و ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و در TDS ثابت وارد دستگاه شد. نتایج بررسی ها نشان می دهد که افزایش غلظت نیترات ورودی سبب پایین آمدن راندمان سیستم می شود، به طوری که راندمان حذف از ۹۳.۵ درصد به ۸۲.۵ درصد رسید. افزایش TDS هم بر کارایی سیستم اثر منفی دارد، به طوری که راندمان حذف نیترات از ۹۹.۸ درصد به ۸۳ درصد می رسد. افزایش غلظت آنیونها از جمله سولفات هم باعث کاهش راندمان سیستم می شود. بالاترین راندمان مربوط به غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر با TDS ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر است که این راندمان در سیستم RO ۹۳.۵ درصد گزارش شده است (۳۹).

همچنین بر اساس تحقیقی که توسط امیر حسام حسنی از مرداد ماه ۱۳۸۴ تا دی ماه ۱۳۸۵ به مدت ۱۶ ماه انجام شد راندمان حذف نیترات با استفاده از یک پایلوت تصفیه خانگی اسمز معکوس و پایلوت نانوفیلترسیون صنعتی بررسی شد. براساس نتایج حاصله با افزایش غلظت نیترات از کارایی سیستم های اسمز معکوس و نانوفیلترسیون در حذف نیترات کاسته شد که در این مقایسه بالاترین بازده حذف در هر دو سیستم در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر نیترات مشاهده شد. در هر دو سیستم برای بررسی تاثیرات آنیون های سولفات و کلراید بر نیترات، محلول مصنوعی از سولفات و کلراید ساخته شد و به همراه نیترات به سیستم تزریق شد که در طول تحقیق اثرات هر یک از آنیون ها بر روی عملکرد سیستم های مذکور بررسی گردید. یا با افزایش غلظت آنیون های کلراید و سولفات، کارایی سیستم های مذکور در حذف نیترات کاهش می یابد. در غلظت یکسانی

از نیترات و سولفات در آب آشامیدنی، سولفات به نسبت بیشتری توسط سیستم مذکور حذف می گردد ولی در غلظت یکسانی از نیترات به همراه سولفات از درصد بیشتری از حذف نسبت به ترکیب نیترات به همراه کلراید برخوردار می باشد. بیشترین راندمان حاصله از انجام آزمایشات حذف نیترات در سیستم نانوفیلتراسیون 95.6 درصد و برای سیستم اسمز معکوس 93.4 درصد می باشد.

بر اساس تحقیقی که در موسسه تحقیقاتی VODGEO در سال ۲۰۰۰ انجام گرفت آزمایشاتی در ارزیابی اثر اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون در حذف نیترات از آب انجام شد و اثرات حالتی عملیاتی (فشار اعمال شده و درجه حرارت آب) و ترکیب شیمیایی محلولی موثر پاک کننده غشاء بررسی گردید.

انواع جدید محلولهای موثر پاک کننده برای رفع جرم کربنات کلسیم و رسوبهای هیدروکسید آهن آزمایش شد که در این میان نوع جدید توسعه یافته رسوب زدایی که تلفیقی از کربوکسیل و فسفات حاوی مواد شیمیایی تجزیه به اضافه بیوسیدها است انتخاب شد.

در آزمایش دما در پنج دمای ۸ و ۱۳ و ۱۷ و ۱۹ و ۲۱ درجه سیلیوس پس دهی نیترات بررسی شد که در دمای ۸ درجه سیلیوس مقدار پس دهی نیترات 91.2 درصد در سیستم RO و 93.4 در سیستم NF و در دمای ۲۱ درجه سیلیوس مقدار پس دهی 94.5 درصد در سیستم RO و 96.2 در سیستم NF بود که نشان می دهد که افزایش دما مقدار پس دهی نیترات را افزایش می دهد. این بدان علت است که افزایش دما باعث تغییر گرانیوی حلال و بالا رفتن فشار اسمزی و نفوذ پذیری حلال و حل شونده میشود که این افزایش دما تحرک مولکولهای حلال و یونها نیترات را افزایش می دهد. اما با توجه به اندازه بار یونهای نیترات در مقایسه با مولکولهای حلال، تحرک مولکولهای حلال به مراتب بیشتر از حل شونده بوده و در واحد زمان میزان تراوش حلال بیشتر از یونهای نیترات می باشد، بنا براین فشار و میزان پس دهی نیترات را تحت تاثیر قرار داده و هر دو افزایش می یابند. همچنین با افزایش فشار مقدار پس دهی نیترات کاهش و فشار خروجی افزایش یافته است (۴۰).

در منطقه ای روستایی در زاوای آفریقای جنوبی پایلوت اسمز معکوس به منظور کاهش نیترات

زل زده شد که جنس غشاء آن LHA-CPA2 و دارای مساحت 79 m^2 است. با استفاده از تکنولوژی RO غلظت نیترات خوراک از 42.5 mg/l به 0.9 mg/l در آب تصفیه شده (Permeate) که پس دهی نیترات رابه 97.8 درصد رسانید. TDS خوراک نیز از 1292 mg/l به 24 mg/l محصول کاهش یافت. آب دفعی سیستم RO نیز با تقریباً 50 درصد بازیابی برای خوراک دامها استفاده گردید. هزینه سرمایه گذاری برای نیترات زدایی با بازده $50 \text{ m}^3/\text{d}$ تقریباً 29900 دلار آمریکا بر آورد شد که برای هر متر مکعب آب 0.5 دلار آمریکا می باشد.

همچنین مشاهده شد که گرفتگی شیمیایی قابل توجهی در پایان دوره آزمایش در غشاء وجود نداشت. بنا براین وقتی سیستم تمیز شد پارامترهای عملیاتی به حالت اولیه برگشت داده شد (۴۱).



۱-۴-۱- تاریخچه پیدایش و گسترش غشاهای الکترودیالیز

تاریخچه الکترودیالیز با کاراستوالد^{۴۵} (۱۸۹۰) شروع شد. او خواص غشاهای مختلف را بررسی کرد و او لینکسی بود که دو غشاء برای هر تنوع الکترولیت به شرطی که کاتیونها و آنیونها نتوانند از آن ها عبور کنند نفوذ ناپذیر است را ارایه نمود. برای این توضیح او فرض کرد که پتانسیل غشاء دو محلول، مانند اثر یک اختلاف غلظت باشد.

پس از آن دونان^{۴۶} (۱۹۱۱) این فرض را برای مرز یک غشاء تبادل یونی و محلول اطراف آن در نظر گرفت.

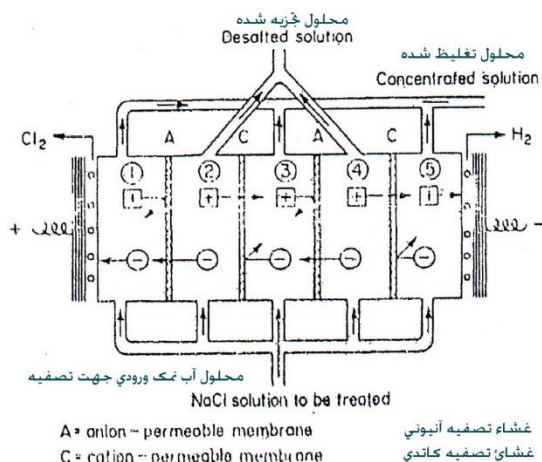
مطالعات اولیه بر روی غشاهای انتخابگر به وسیله میشابزو فوجیتا^{۴۷} (۱۹۲۵) و با استفاده از غشاهای کلوئیدی روی اسید ضعیف انجام شد.

در سال ۱۹۴۰ کا.ردهای صنعتی موجب توسعه غشاهای تبادل یونی بر مبنای رزینهای پلی کاندیشن قتل فرما شد. سپس پلی استایرن به همراه دی وینیل بنزن مبنای غشاهای مبدل یونی را تشکیل دادند. با درک اهمیت این غشاء برای مقاصد الکترودیالیز رشد این غشاها برای مقاصد الکترودیالیز افزایش یافت تا آن که سولنر^{۴۸} (۱۹۵۰) غشاء را به وسیله یک عملیات اکسیداسیون با خواص الکتریکی رضایت بخش بدست آورد، هرچند که خواص مکانیکی غشاء رضایت بخش نبود. پلی استایرن پیوند شده با دی وینیل بزن اغلب منحصر به غشاهای تبادل یونی است و در سال ۱۹۵۰ اولین غشای تجاری یونی توسط جول^{۴۹} و مکری^{۵۰} در شرکت یونیکس^{۵۱} و سپس در سال ۱۹۵۳ توسط وینگر^{۵۲} و بوداوکو^{۵۳} نیز غشاهای تبادیل یونی به صورت تجاری ساخته شدند.

۴۵ Ostwald
۴۶ oonnan
۴۷ Fujita
۴۸ Sollner
۴۹ Juola
۵۰ Macry
۵۱ Uniz
۵۲ Winger
۵۳ Boda

۱-۴-۲- اصول الکترودیالیز

الکترودیالیز فرآیندی است که در آن الکترولیت از میان سیستمی شامل محلول و غشاء به وسیله نیروی محرکه الکتریکی عبور می کند. شکل (۹-۱) تصویر ساده ای از یک سل الکترودیالیز را نشان می دهد که از یک سری غشاء های آنیونی و کاتیونی که به طور متناوب بین یک آند و کاتد قرار دارند تشکیل شده است. (۴۲)



شکل ۹-۱- تصویر ساده ای از یک سل الکترودیالیز (۴۲)

هر سل شامل دو غشاء مجاور و جداکننده^{۴۱} می باشد. اگر یک محلول یونی وارد سل شود و بین الکترودها پتانسیل الکتریکی برقرار شود، بارهای مثبت (کاتیونها) به سمت کاتد و بارهای منفی (آنیونها) به سمت آند حرکت می کنند. کاتیونها به راحتی از میان غشاء تبادل کاتیونی عبور می کنند لیکن غشاء تبادل آنیونی به آن ها اجازه عبور نمی دهد و بعد از برخورد با آن بر می گردند. به همین ترتیب آنیونها فقط می توانند از میان غشاء های تبادل آنیونی عبور کنند. بدین ترتیب بعد از تبادل، محلول درون یک سل^{۴۲} غنی از یون و محلول سل مجاور تهی از یون می گردد. محلول غنی از یون را اصطلاحاً محلول غلیظ و محلول تهی از یون را محلول رقیق می نامند. نیروی محرکه جهت حرکت یونها، پتانسیل الکتریکی بین کاتد و آند می باشد. یک مجموعه غشائی معمولاً متشکل از ۳۰۰-۵۰۰ سل می باشد. هر دو جریان رقیق و غلیظ به طور جداگانه به وسیله لوله های مخصوص از

^{۴۱} Spacer

^{۴۲} Cell

سیستم خارج می گردد (۴۲ و ۴۳).

یک واحد الکترودیالیز از اجزاء اصلی زیر تشکیل شده است :

۱- مراحل پیش تصفیه

۲- پمپ فشار کم

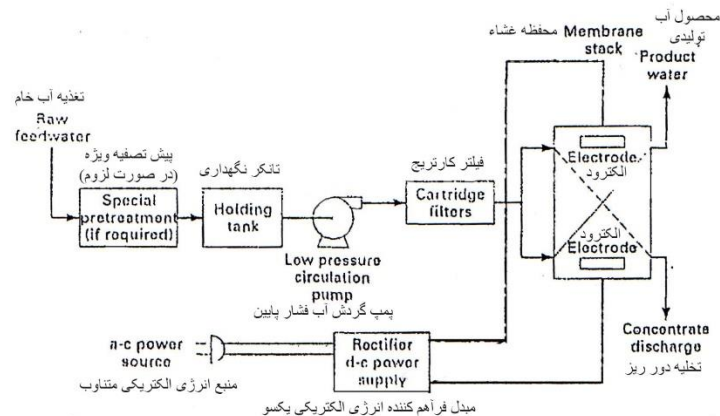
۳- تامین کننده برق مستقیم (DC)

۴- غشاها

۵- الکترودها

۶- مراحل تصفیه نهایی

در شکل (۱۰-۱) مراحل تصفیه آب با استفاده از یک واحد الکترودیالیز نشان داده شده است (۴۴).



شکل ۱۰-۱- مراحل تصفیه آب با استفاده از یک واحد الکترو دیالیز (۴۴)

۱-۴-۳- غشاها

غشاها نازک و مسطح بوده و از صفحات پلیمری تشکیل شده اند. خاصیت نفوذ پذیری آن ها برای آب کم، لیکن ضریب هدایت الکتریکی آن ها زیاد میباشد. غشاها را می توان با

اندازه های مختلف مورد استفاده قرار داد. مساحت غشاء معمولاً بین ۰,۵ الی ۱ متر مربع و ضخامت آن در حدود 0.56 mm می باشد.

غشا های بزرگتر علی رغم دارا بودن مقاومت الکتریکی پایین که به معنای مصرف انرژی کم می باشد دارای استحکام، طول عمر و مقاومت مکانیکی (در مقابل سایش و فرسایش) کمتری هستند. به طور معمول ضخامت غشاء به کاربرد خاص و مورد نظر آن بستگی دارد. دو نوع مختلف غشاء که به طور معمول تولید می شوند عبارتند از الف- یکنواخت ب- غیر یکنواخت. در غشاء های یکنواخت محل های انتقال یون به صورت یک نواخت بر روی غشاء توزیع شده اند. در غشاء های غیر یکنواخت محل های جدا سازی یون به صورت نقاط مجزا و فی غیر متمرکز بر روی غشایی از جنس پلاستیک پروپیلن توزیع شده اند. با این وجود شباهت اصلی این دو غشاء در افزوده شدن محل های تعبیه شده جهت یون زدایی غشاء می باشد.

از مشخصه های ایده آل یک غشاء می توان به پایداری حرارتی، قدرت و استحکام مکانیکی، مقاومت در برابر مواد مخرب شیمیایی و بیولوژیکی، پایداری در مقابل محلولهای مختلف، هدایت الکتریکی و عدم نفوذ پذیری آب اشاره کرد. همچنین قیمت تمام شده غشاء بسیار حائز اهمیت می باشد.

البته یک غشاء مورد استفاده معمولاً هیچ گاه دارای تمامی این مشخصه ها و خصوصیات نمی باشد. طول عمر غشاء نیز به مدت ۳-۵ سال تضمین شده است. از آن جایی که فشارهای بسیار کمی بر روی غشاء ها اعمال می شود و همچنین مواد تشکیل دهنده آن ها هیدرولیز نمی شوند لذا این غشاء ها در فرآیند الکترو دیالیز ندرتا دچار فرسودگی و خرابی می شوند. به عنوان مثال فشار فرآیند الکترو دیالیز کمتر از ۵ بار می شود در صورتی که در فرآیند اسمز معکوس فشار در حدود ۶۹-۱۷ بار است.

عوامل کاهش طول عمر غشاء به طور معمول در روش الکترو دیالیز عبارتند از :

- ترکیب خوراک آب ورودی

- دما

- PH های بالا و پایین محلولهای تمیز کننده

- دانسیته زیاد مواد جریان یافته

- ضایعات و آسیبهای مکانیکی در حین حمل و نقل و جابه جایی

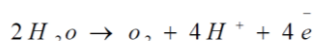
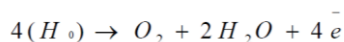
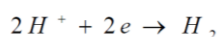
از آنجایی که مصرف انرژی به مقاومت مسیر عبور جریان الکتریسته بستگی دارد لذا اگر این مقاومت در حداقل خود باشد توان مصرفی کاهش می یابد و این امر زمانی تحقق می یابد که جریانهای تا حد امکان ضعیفی برای مواد در نظر گرفته شود تا غشاء هآبه یکدیگر هرچه نزدیکتر شوند. معمولاً فضای غشاء حدود ۱ میلیمتر در نظر گرفته می شود.

بنابراین افزایش تعداد جفت غشاء های بین الکترودها، سبب افزایش بازدهی جریان الکتریکی می شود. البته تعداد بهینه غشاء ها به وسایلی از قبیل نصب، راه اندازی و کنترل ولتاژهای بزرگ جریان مستقیم و ایجاد رسوب بستگی دارد. از طرفی دیگر تعداد مجاری عبور مواد، الکترودها و غیره در زمان طراحی بر اساس اطلاعات خاص محل تعیین می شوند (۴۵).

۱-۴-۴- الکترودها

الکترودهای فلزی در دو انتهای هر سل قرار می گیرند و در تماس با جریان الکتریسته DC می باشند. هر الکتروده عموماً از جنس تیتانیوم پوشیده شده با پلاتین می باشد. رفتار فیزیکی هر الکتروده با توجه به گوناگونی آن ها به حالت قرار گرفتن الکتروده در سل بستگی دارد. عمر هر الکتروده معمولاً به ترکیب ماده الکتروده و میزان جریان عبوری بر واحد سطح الکتروده بستگی دارد. به طور کلی جریانهای قوی و توانهای زیاد، باعث کاهش عمر الکترودها می گردد.

در الکترودها واکنشهای جدا سازی انجام می گیرد. واکنشهای اکسیداسیون و احیاء جهت حرکت یونها بین دو الکتروده در محلول ضروری می باشد. همچنین گازهای هیدروژن و کلر در الکتروده به دلیل انجام واکنشهای مختلف شیمیایی تولید می شوند و در نتیجه انتقال محصولات واکنش ضروری می باشد، به همین منظور، قسمتهای آند و کاتد را به وسیله جریانهای مجزا شستشو می دهند (۴۶ و ۴۷).

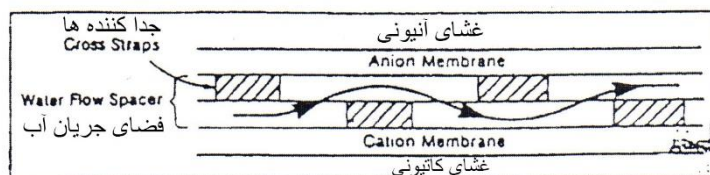


۱-۴-۵- جدا کننده ها ۵۷

جدا کننده ها از دو لایه پلی اتیلن سبک (LDPE) ساخته می شوند که همراه با اتصالات سرخود با مقاطع برش یافته غشاء ها به هم متصل می شوند. در هنگام سرهم نمودن^{۵۸} یک مجموعه این اتصالات به صورت لوله های عمودی در یک مجموعه غشاء شکل می یابد. این صفحات از دولایه پلاستیکی به هم چسبیده به وجود آمده اند. ضخامت هر لایه 0.5 mm و روی هم دو لایه 1 mm فضا بین دو غشاء ایجاد می کند. از آن جایی که وجود مانع، تغییر جهت، تغییر قطر لوله یا وجود مسیر پیچاپیچ در مسیر عبور جریان ایجاد تلاطم می نماید، طراحی جدا کننده ها باید به نحوی باشد که بیشترین میزان تلاطم هنگام عبور آب از بین دو غشاء ایجاد شود تا با شکستن لایه های ضروری انتقال جرم هیدرولیک جریان، باعث تقلیل غلظت یونها در سطوح غشائی و در نتیجه افزایش نرخ انتقال یون ها از میان غشاء گردد. بعلاوه احتمال تشکیل لایه های رسوب و لجن روی سطح غشاء شدیداً کاهش می یابد. جدا کننده دارای مسیر عبور جریانی هستند که دقیقاً بر گذرگاه های غشاء ها منطبق هستند.

هنگامی که یک مجموعه غشائی به طور مرتب و مطابق نقشه های نصب (سرهم نمودن اتصالات) یک واحد الکترودیالیز پشت سر هم چسبیده می شوند گذرگاه غشاء ها با یکدیگر لوله های عمودی تشکیل می دهند. آب از بین دو غشاء در جدا کننده جریان می یابد و عمل انتقالی یون و تصفیه آب صورت می گیرد.

با توجه به خاصیت عبور دهی انتخابی غشاء های آنیونی و کاتیونی این گذرگاه ها عملاً به دو دسته گذرگاه مسیر آب محصولی و گذرگاه مسیر عبور جریان دور ریز (جریان غلیظ) (تقسیم می شوند (۴۷).



^{۵۷} Spacer
^{۵۸} Assemble

۱-۴-۶- تکنولوژی الکترودیالیز^{۵۹}

تکنولوژی الکترودیالیز یک روش پیشرفته در تصفیه آب و پساب است. نخستین روابط کنترل کننده پروسس الکترودیالیز شامل:

- مبانی تجزیه نمکها در آب

- خواص غشاء

- قانون فارادی^{۶۰} و قانون اهم^{۶۱} هستند.

عواملی نظیر درجه حرارت با نوع یون و غلظت محلولی در مقاومت یک مجموعه غشائی تاثیر می گذارد. افزایش درجه حرارت باعث کاهش و یسکوزیته محلول و در نتیجه افزایش سرعت یون ها در محلولی می گردد. از طرفی باعث افزایش هدایت جریان الکتریکی و افت مقاومت محلول می شود. در نتیجه با کاهش مقاومت محلول در اثر افزایش درجه حرارت یا افزایش غلظت یونها، مقاومت یک مجموعه غشائی کم می شود (۴۸).

۱-۴-۷- ظرف الکترودیالیز

ظرف الکترودیالیز وسیله ای است برای نگه داشتن یک سری از غشاءها بین الکترودها به طوری که جریانهای الکترولیت در مسیرهای معین جاری شوند و جدا سازی انجام گیرد. وشرها غشاءهارا جدامی کنند و شامل چند راهی هایی برای توزیع الکترولیت در قسمت های مختلف می باشند.

مجراهایی برای انتقال جریانهای رقیق و غلیظ (نمکی) به وسیله جفغت کردن سوراخهایی در واش رها ، غشاها و الکترودها سل تعبیه می شود. فاصله بین صفحات غشاءبه عبارت دیگر ضخامت سل تا حد امکان باید کوچک باشد. به دلیل این که محلولهای آبی دارای مقاومت نسبتا بالایی می باشند در ظرفهای الکترودیالیز در اندازه های صنعتی فاصله غشاها معمولا بین 200-5 mm می باشد.

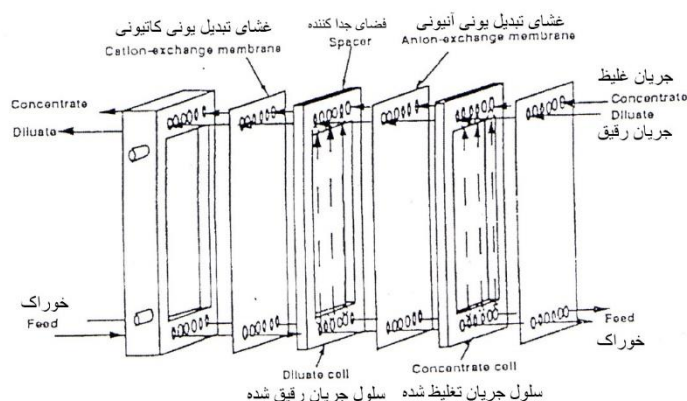
^{۵۹} Electrodialysis(Ed) Technology

^{۶۰} Faradys low

^{۶۱} Mhms low

همچنین فضایی بین هر دو صفحه غشاء برای تقویت غشاها و کمک به کنترل توزیع جریان مخلوط خوراک در نظر گرفته می شود. در یک سیستم عملی الکترودیالیز تقریباً ۲۰۰ غشاء تبادل کاتیونی و آنیونی در حالت موازی برای تشکیل یک طرف الکترودیالیز با ۵۰۰ جفت سل نصب می شود.

یک طراحی مناسب ظرف الکترودیالیز باید به یک سطح موثر غشاء بر واحد حجم ظرف منتهی شود. توزیع خوراک باید متناسب و هماهنگ از درون هر قسمت باشد. از نشت محلول های رقیق و غلیظ باید جلوگیری شود. سطح جدا کننده باید حداکثر اختلاط محلولها در سطح غشاء را فراهم آورد و باعث کمترین افت فشار شود. معمولاً در ظروف الکترودیالیز با مقایس بزرگ، یکی از دو نوع اصلی مسیر غیر مستقیم و جریان صفحه استفاده می شود. تفاوت این طراحی ها مربوط به انواع مسیرهای جریان خوراک در قسمتهای مختلف ظروف می شود (۴۹).



شکل ۱-۱۲- ظرف الکترودیالیز

شکل ۱-۱۲- ظرف الکترودیالیز (۴۹)

۱-۴-۸- سیستم های الکترودیالیز

۱-۴-۸-۱- سیستم الکترودیالیز غیر پیوسته ۶۲

نخستین واحدهای الکترودیالیز تجاری به صورت غیر پیوسته بود. در یک سیستم الکترودیالیز غیر پیوسته آب خوراک که دارای یون است وارد مخزن شده و سپس وارد سیستم الکترودیالیز یک مرحله ای می گردد. جریان محصول سیستم مجدداً وارد تانک ذخیره آب خوراک سیستم می شود و چرخش یا سیرکولاسیون آنقدر تکرار می گردد تا آب محصول به کیفیت مورد نظر برسد. بنابراین نرخ جریان اصلی موازی از محصول بستگی به غلظت مواد محلول در آب خام خوراک و کیفیت محصول مورد نظر دارد.

دو جریان اصلی موازی از مجموعه غشائی عبور می کنند یکی از این دو جریان موازی، جریان محصول است که با چرخش یا سیرکولاسیون به طور پیوسته کیفیت آن بهبود می یابد. جریان دوم در حال سیرکولاسیون یا چرخش در میان مجموعه غشایی، جریان غلیظ می باشد. کار این جریان جمع آوری نمک ها یا یون های فرستاده شده از جریان محصول است. جریان غلیظ در سیستم تا حجم یا مقدار جریان دوریز به حداقل ممکن کاهش یابد. برای کنترل غلظت یونها در جریان غلیظ و جلوگیری از ترکیب نمکها روی سطح غشاء سیستم الکترو دیالیز، همواره یک بخش از جریان غلیظ دوریز می گردد و یک جریان جبرانی خوراک به سیستم افزوده می شود. همچنین اسید و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز به طور پیوسته به خوراک در حال چرخش افزوده می گردد (۴۸).

۱-۴-۸-۲- سیستم الکترو دیالیز پیوسته یا مداوم ۶۳

دومین نوع تجاری متداول واحدهای الکترودیالیز نوع پیوسته یک طرفه می باشد. در این حالت سیستم الکترودیالیز یک سیستم مداوم و یک سو است. یعنی قطبین الکترودیالیز تغییر نمی کنند. آند همیشه به عنوان آند و الکتروود کاتد همیشه به عنوان کاتد عمل می کند. در سیستمهایی که یکسو هستند برای جلوگیری از تشکیل رسوب سولفات کلسیم و کربنات کلسیم بر روی غشاء ها از مواد شیمیایی استفاده می شود. اسید و مواد شیمیایی محافظت کننده به جریان آب غلیظ برگشتی تزریق می گردد.

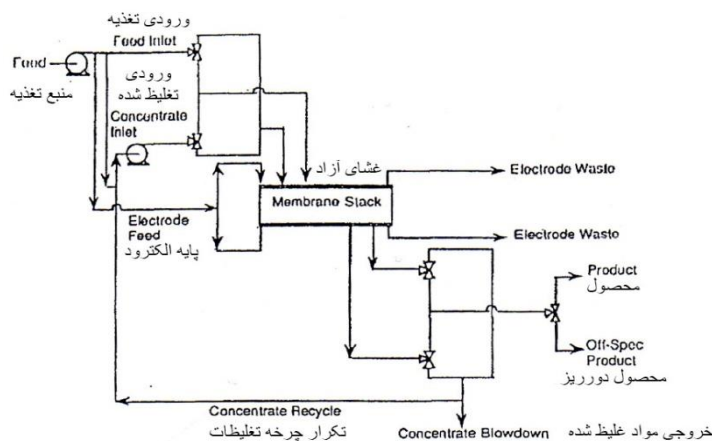
۶۲ Batch ED system

۶۳ Continuous ED system

علاوه بر تشکیل رسوبات احتمال تجمع ذرات کلوئیدی و لجنهایی با الکتروناتگاتیو ته بالا بر روی سطح غشاء ها وجود دارد. برای کنترل عدم تشکیل لایه لرج لجنی بر روی سطح غشاء ها یا رفع آن از مواد پاک کننده استفاده می شود. به دلیل هزینه های تعمیر و نگهداری بالا، ضرورت ایجاد واحدهای تزریق مواد شیمیایی، تا مین مواد شیمیایی مورد نیاز و مشکلات ناشی از عدم کنترل دقیق کارکرد واحدهای الکترو دیالیز یکسو، امروزه از نوع جدیدی از واحدهای الکترو دیالیز به نام الکترو دیالیز معکوس EDR جایگزین واحدهای ED شده اند.

۱-۴-۸-۳- الکترو دیالیز معکوس

در اوایل دهه ۱۹۷۰، یک شرکت آمریکایی، فرآیند الکترو دیالیز معکوس (EDR) را پیشنهاد نمود. یک فرآیند EDR به طور پایه ای مانند فرآیند الکترو دیالیز یک طرفه عمل می کند، با این تفاوت که کانالهای آب خوراک و محصول از نظر ساختمان مشابه هستند و جهت میدان الکتریکی به طور متناوب چند مرتبه در ساعت تغییر می کند، یعنی قطب کاتد به آنند و قطب آنود به کاتد تبدیل می شود. این تغییر موجب تغییر حرکت یونها و در نتیجه تغییر جهت جریان می شود. یعنی جریان محصول وارد کانال آب خوراک و جریان آب خوراک وارد کانال محصول می گردد. یک شیر اتوماتیک عمل مبادله بین جریان خوراک و جریانهای محصول و آب تخلیه شده را انجام می دهد. (۴۷)



شکل ۱-۱۳- نمایشی از یک فرآیند EDR (۴۷)

این فرآیند دارای مزایای زیر می باشد:

۱- لایه های نازک تشکیل شده به علت پلاریزاسیون به وسیله این عمل از بین می روند. بنابراین از ایجاد رسوب جلوگیری می شود.

۲- در این عمل با استفاده از تغییر قطبیت، ذرات کلوئیدی به حرکت در می آیند و به طرف سطوح غشاء حرکت می کنند. این امر باعث کاهش پتانسیل تشکیل لایه های لجن می شود.

۳- این روش موجب حذف و بر طرف شدن مشکلات ناشی از تجمع کلیه ذرات کمپلکس و همچنین باعث کم شدن ضرورت تصفیه خوراک می گردد.

۴- این فرآیند نسبت به سایر فرآیندهای غشائی دارای پایداری بیشتری در مقابل طیف وسیعی از مواد زاحم مانند مواد معدنی، عالی، کلوئیدی و بیولوژیکی موجود در آب خوراک می باشد.

۵- اگرچه هزینه کل واحد به واسطه افزایش تجهیزات، ازدیاد می یابد اما طول عمر غشاها نیز به طور مشخص افزایش خواهد یافت. به دلایل ذکر شده در بالا در حال حاضر این فرآیند در بسیاری از موارد جایگزین فرآیند الکترودیالیز یک طرفه شده است (۴۷ و ۵۰).

۱-۴-۹- شستشوی سیستم الکترو دیالیز

وظیفه CIP^۵ شستشوی شیمیایی مجموعه غشاءبدون این که نیاز به باز کردن سیستم باشد است. معمولاً اصلی ترین شاخص های تعیین زمان شستشوی شیمیایی واحد الکترودیالیز به شرح زیر است:

- کاهش آمپر با توجه به افزایش کند اکتیویته (هدایت الکتریکی) محصول (دو درصد تغییرات نسبت به شرایط نرمال و طراحی).

- در سیستم نقاط داغ مشاهده شود.

- رسوب نمکها در الکترودها و غشاها دیده شود.

- اختلاف فشار آب ورودی و خروجی ۱۰٪ بیش از شرایط طراحی و نرمال برسد (۵۱).

۱-۴-۱۰- انرژی مورد نیاز در یک فرآیند الکترودیالیز

درفرآیند الکترودیالیز انرژی برای انتقال یونها از یک محلول به محلول دیگر از میان غشاء و پمپ کردن محلول ها درون واحد الکترودیالیز مصرف می شود.

انرژی الکتریکی مورد نیاز در الکترودیالیز به طور مستقیم با میزان نمکهایی که باید از حجم معینی از خوراک جدا شوند متناسب است. مصرف انرژی همچنین تابعی از مقاومت الکتریکی یک جفت سل نیز می باشد. در سیستم الکترودیالیز ۲ یا ۳ پمپ برای به جریان درآوردن محلول مورد نیاز می باشد (۵۰).

۱-۴-۱۱- مزایای الکترودیالیز

مزایای الکترودیالیز عبارتند از :

توانایی برای بازیابی های بیشتر از ۹۰٪ (تولید بیشتر و آب نمک کمتر).

تناسب میزان مصرف انرژی با میزان دفع نمک

توانایی بیشتر تصفیه آب دارای جامات سوسپانسیونی نسبت به اسمز معکوس

عدم تاثیر پذیر نسبت به مواد غیر یونی مثل سیلیکا

مصرف کم مواد شیمیایی برای پیش تصفیه

قابلیت تنظیم PH در فرآیندهای شیمیایی

۱-۴-۱۲- مشکلات و محدودیت های الکترودیالیز

مشکلات و محدودیتهای الکترودیالیز عبارتند از :

- الکترودیالیز نمی تواند اجزای آلی، عناصر فلزی ضعیف، مواد غیر یونی و مواد بیولوژیکی را دفع نماید، زیرا آنها به وسیله غشاء نگهداری نمی شوند.

- سیستم نیاز به یک اپراتور ماهر و نگهداری دقیق و منظم دارد.

- غشاء ها دارای بار الکتریکی هستند، به همین علت کلوئیدها می توانند حفرات غشاء ها را مسدود کنند و قابلیت انتقال یونی آن ها را کاهش دهند، در نتیجه به شستشوی منظم نیاز دارند.

- در فرآیند الکترو دیالیز گاز هیدروژن آزاد می گردد که بسیار خطرناک می باشد.

- غشاء مورد استفاده ، حجم زیادی اشغال می کند.

- فرآیند الکترو دیالیز نسبتا گران می باشد.

- آزمایشات نشان می دهند که الکترو دیالیز نیاز فراوانی به نگهداری دارد و هزینه های جایگزینی غشاء در آن بالایی باشد. طول عمر غشاء ۴ تا ۷ سال بستگی به تجهیزات و عملکرد بازیابی و نگهداری دارد.

- تجهیزات الکترو دیالیز برای یک کار مشخص طراحی و فروخته می شوند. هزینه واحد به اندازه محفظه و سطح غشاء ها بستگی دارد .

- حداکثر جریان بستگی به غلظت ناخالص در آب تصفیه شده دارد و هر چه آب تصفیه شده خالص تر باشد میزان حداکثر جریان کاهش وبالطبع هزینه برق مصرفی افزایش می یابد (۵۰،۵۲،۵۳).

۱-۴-۱۳- حذف نیترات از آب توسط روش الکترو دیالیز

با توجه با این که هدف از این تحقیق حذف نیترات از آب آشامیدنی توسط روش الکترو دیالیز و RO می باشد، در قسمتهای قبلی شرح کاملی از سیستم الکترو دیالیز داده شد. بنابراین در این قسمت کارایی الکترو دیالیز برای حذف نیترات از آب آشامیدنی بررسی می شود.

تحقیقی توسط موسسه تحقیقاتی فن آوری وزیست محیطی کانادا در زمینه ارزیابی حذف نیترات توسط روش الکترو دیالیز یونی یا EDI و مقایسه آن با روش الکترو دیالیز معمولی یا ED انجام شد و پارامترهای ولتاژ و همچنین اثر آنیونهای رقیب بر میزان حذف نیترات نیز مورد بررسی قرار گرفت.

آزمایشات با آب یون زدایی شده که به مقدار معینی یون های یکسان به آن افزوده شده باشد توسط دو منبع آب آشامیدنی مورد بررسی قرار گرفت. مدت زمان آزمایش نیز برای ارزیابی قدرت فرآیند جهت استمرار بخشیدن به حذف یون نیترات به مدت ۷۸ ساعت

ادامه داشت.

به نمونه آب مورد آزمایش، مقدار معین $NaNO_3$ اضافه شده تا غلظت یکنواختی از NO_3 در حضور گونه های رقیب به کار گرفته شول و $NaCl$ نیز برای افزایش میزان Cl به نمونه آب اضافه شد. زمانی که میزان NO_3 و نیترات در آب ورودی به سیستم برابر بود، نتایج نشان که حذف NO_3 بر حذف Cl ارجحیت دارد و حذف نیترات ۶۰ بیشتر از حذف Cl است.

همچنین هنگامی که از رزین های انتخابی یونهای NO_3 استفاده می شود نسبت به زمانی که رزین های معمولی بکار گرفته می شد، حذف نیترات بیشتر است، در صورتی که کاهش Cl در هر دو حالت تغییری نمی کند. این نتیجه حاکی از آن است که ارتباط NO_3 با ساختار رزینی خاص است که به حذف بیشتر نیترات در مقایسه با سایر آنیون ها کمک می کند. همچنین مصرف انرژی در حالت EDI با رزین خاص، کمتر از حالت کار با رزینعمومیا حالت بدون رزین (EDI) می باشد.

همچنین نشان داده شد زمانی که آب مورد آزمایش حاوی آنیون NO_3 به تنهایی باشد نسبت به زمانی که حاوی آنیونهای گوناگون باشد حذف بیشتری از نیترات صورت می گیرد. آزمایش افزایش ۱۸ درصدی حذف نیترات در آزمایش تک گونه ای نسبت به حالتی که نمونه آزمایش حاوی آنیونهای NO_3 و SO_4 و Cl است گزارش می کند. بنابراین حضور آنیونهای رقیب در محلول سبب کاهش حذف نیترات می گردد.

اثرولتاژهای متفاوت (۲ و ۴ و ۶ ولت) نیز در روند حذف نیترات بررسی شد و مشاهده شد که تصفیه با بیشترین قدرت گزینش و صرفه جویی انرژی در پایین ترین ولتاژ یعنی ۲۷ ولت میسر است. همچنین اثر آنیونهای رقیب هم بر مصرف انرژی در ولتاژهای بالاتر بیشتر است. زمانی که Cl در مجاورت یک آنیون دیگر قرار می گیرد در صورتی که ولتاژ مورد نیاز برای هر جفت غشاء ۲ ولت باشد مصرف انرژی ۵۰ درصد بالاتر می رود و اگر ولتاژ به ۶ ولت برسد مصرف انرژی ۱۰۰ درصد افزایش می یابد. این نتایج نشان دهنده آن است که هرچه ولتاژ بالاتر رود درصد بیشتری از مصرف انرژی را آنیون های همتا به خود اختصاص می دهند.

بنابراین جدا سازی سایر آنیون ها که در امر تصفیه آب جدا نمی شوند سبب افزایش مصرف

انرژی می گردد. مصرف انرژی برای حذف نیترات بر روی دو نمونه آب که از لحاظ سطح یونی متفاوت اند نیز بررسی شد. یکی نمونه آب رودخانه اتاوا در شهر اتاوا که سطح یونی بالنسبه پایینی داشت و دیگری آب چاه محله مانوتیک که از لحاظ ذرات محلول و یونی در سطح بالاتری قرار دارد و مشاهده شد که واحد EDI به هنگام تصفیه آب مانوتیک به انرژی بیشتری به ازای هراکی والان^{۶۶} یون نیترات برداشت شده نیازمند است و گزینش کمتری را در مقایسه با تصفیه آب آشامیدنی اتاوا که ذرات نامحلول کمتری دارد نشان می دهد.

تمدید مدت آزمایش حذف نیترات با آب اتاوا که مقدار معینی از ذرات نیز به آن اضافه شده در طی مدت ۴۸ ساعت افت بیشتر نیترات را نشان نداد، بنابراین به نظر می رسد که اضافه شدن آنیون ها در جریان تغلیظ شده و کثیف شدن غشاء بر کار فرآیند اثری ندارد (۵۴).

تحقیقی توسط دفتر آب آشامیدنی شرکت ONEP و دانشگاه ابن طفیل با مشارکت شرکت ارو دیا در زمینه نیترات زدایی به روش الکترو دیالیز از آبهای سطحی و چاه در بخش مرکزی مراکش انجام گرفت.

آزمایشات بر روی دو نمونه آب مذکور انجام شده است. یون زدایی از این نمونه ها به ترتیب ۶۵ و ۶۰ درصد بوده است .

همچنین اثرات الکترولیت در کاهش مصرف برق بررسی شد که نشان داد که بین سه الکترولیت اسید سولفامیک، اسید کلریدریک و نمک طعام، اسید سولفامیک بالاترین درصد را در کاهش مصرف برق در جریان الکترو دیالیز دارد ولی کار در رسانایی بیش از 10 ms/cm اسید سولفامیک مقرون به صرفه نیست.

درصد تصفیه را می توان با استفاده از اسید و یا آنتی اسکالانت بالا برد که بهترین نتیجه از ترکیب اسید کلریدریک و آنتی اسکالانت زمانی که PH در ۷ و میزان آنتی اسکالانت ۳ میلی گرم در لیتر باشد به دست آمده است. در این شرایط پس زدگی نیترات ۹۷ درصد در ۸۰ درصد پراکندگی یونها و ۹۸ درصد در ۹۰ درصد پراکندگی یونها می باشد.

چیزی که میزان تصفیه را محدود می کند رسوب نمکهای دو ظرفیتی بویژه اکسیدهای کربنات یا سولفات می باشد. با افزایش سایر آنیونها درصد حذف نیترات کاهش پیدا کرد به طوری

^{۶۶} Equivalent

که وقتی میزان آنیون SO_4 کاهش داده شد حذف نیترات افزایش یافت.

از نقطه نظر سرمایه گذاری، هزینه نیترات زدایی 0.17 دلار آمریکا برای هر متر مکعب آب است که هزینه تعویض غشاء 0.50 دلار آمریکا برای هر متر مکعب آب و مصرف برق نیز کمتر از 0.04 دلار آمریکا برای هر متر مکعب آب می باشد (در این ارزیابی هزینه قطعات یدکی و مواد شیمیایی منظور نشده است).

تصفیه آب برای تولید آب که در حدود 5 mg/l نیترات داشته باشد به صرفه تر است چون خالص تر کردن آب باعث افزایش مصرف برق خواهد شد که با روش الکترودیالیز مقرون به صرفه نخواهد بود (۵۵).



۱-۵-۱- مقدمه

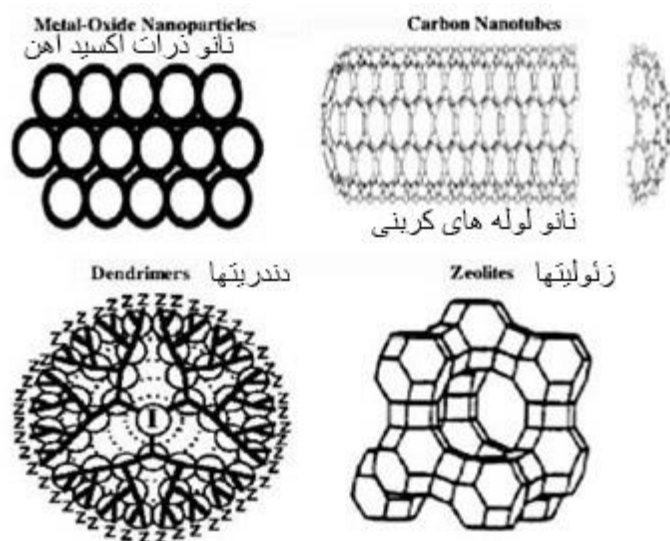
آب سالم (آبی که عاری از مواد شیمیایی سمی و عوامل بیماری زا است) برای سلامتی انسان ضروری است. همچنین آب سالمیکماده خام حیاتی در بسیاری از صنایع کلیدی از جمله الکترونیک، دارو و مواد غذایی محسوب می شود. جهان با چالش های زیادی در افزایش تقاضا برای آب سالم به عنوان منابع موجود آب شیرین روبرو است که با توجه به موارد ذیل در حال کاهش می باشد (الف) گسترش وقوع خشکسالی، (ب) افزایش رشد جمعیت، (ج) تشدید و بهبود مقررات بهداشتی و سرانجام (د) افزایش رشد مصرف آب (۵۶).

دانشمندان و مهندسين آب در حال تحقیق در مورد افزایش کیفیت آب همسو با افزایش رشد مصرف آن با توجه به رعایت مقررات و استانداردهای سخت گیرانه هستند. وبر (Weber) (۲) شبکه های نوین و بهینه توزیع (DOT-NET) را به عنوان جایگزینی برای واحدهای متعارف تصفیه آب "بزرگ و متمرکز" ارائه نموده است. مفهوم DOT-NET بر "توزیع و ایجاد استراتژیک سیستم های تصفیه نسبتاً کوچک بسیار موثر در محل های خاص" در شبکه های موجود تامین آب دلالت دارد. چنین سیستم های تصفیه آباماری جریان نسبتاً کم آب را تصفیه کرده و از فن آوری های پیشرفته تصفیه استاندارد موجود در طبیعت استفاده می کنند (نظیر جداسازی توسط غشاء مقاوم به ته نشینی لجن با قابلیت انتخابی بالا، جاذب های غربالی پلیمری و مولکولی سفارشی شده، اکسیداسیون فوق بحرانی آب و غیره) تا نیازهای دسته های جمعیت موجود در واحد های مسکونی، مجتمع های آپارتمانی و مناطق تجاری را برطرف کنند (۵۷).

آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) نیز در حال ارزیابی استفاده از برخی روشهای تصفیه آب نامتمرکز به عنوان "سامانه مطلوب و کوچک" می باشد (۵۸). این روشها شامل واحدهای تصفیه آب (نظیر بهره برداری از سیستم های تصفیه آباماده و کوچک در کارخانه ها)، واحدهای تصفیه در نقطه ورود (POE) و در نقطه استفاده از آب (POU) هستند که برای تصفیه مقدار کمی از آب وارد شده به یک واحد مشخص (نظیر ساختمان، دفتر کار، منزل مسکونی و غیره) و یا شیر برداشت خاص / شیر آب درون واحد طراحی شده اند. حفاظت از سیستم های تصفیه آب در برابر فعالیت های تروریستی بالقوه با استفاده از مواد شیمیایی و بیولوژیکی نیز به یک مسئله مهم در برنامه ریزی منابع آب تبدیل شده

است (۵۹).

پیشرفت در علم و مهندسی در مقیاس نانو فرصت های بی سابقه ای برای توسعه فرایندهای قابل قبول تصفیه آب مقرون به صرفه و سازگارتر با محیط زیست فراهم می آورد. این مطالعه مرور مختصری بر استفاده از نانومواد در تصفیه آب آلوده توسط یونهای فلزی سمی، رادیونوکلوئیدها، املاح آلی و معدنی، باکتری و ویروس ها ارائه می کند. از آنجا که بحث جامع در مورد کاربردهای فناوری نانو برای تصفیه آب فراتر از مطالب این بررسی است، اهداف اصلی ما در این بحث در مورد فرصت ها و چالش های پیش رو در استفاده از نانومواد برای تصفیه آب های سطحی، آبهای زیرزمینی و جریانهای فاضلاب صنعتی می باشد. شکل ۱ چهار دسته از مواد در مقیاس نانو را به عنوان مواد مناسب برای تصفیه آب نشان می دهد: (۱) فلزات- حاوی نانوذرات، (۲) نانو مواد کربن دار، (۳) زئولیتها و (۴) دندریمرها (dendrimers).



شکل ۱-۱۴- نانو موادهای مناسب برای تصفیه آب (۵۹)

این مواد دارای طیف وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی هستند که آنها را به عنوان فیلتر جداکننده و واکنشی برای تصفیه آب خاص و جذاب می سازد. (۵۹)

۱-۵-۲- نانومواد و تصفیه آب

پیشرفت های اخیر نشان می دهد بسیاری از مسائل مربوط به کیفیت آب با استفاده از نانوذرات، نانوفیلتراسیون یا دیگر محصولات حاصل از فناوری نانو می تواند حل و یا بهبود بخشیده شود. نوآوریدر زمینه توسعه فن آوری های جدید برای شیرین نمودن آب از مهمترین این فن آوری ها محسوب می شود. استفاده از نانوذرات خاص که در غشاءها و یا در ساختار فیلترها قرار دارند به صورت موثر، ارزان و به سرعت، آب آشامیدنی غیر قابل استفاده را که از انواع موسسات و کارخانجات بدست می آید، تصفیه می نماید. علاوه بر اینکه تصفیه آب توسط نانو ذرات مزایای زیادی برای کشورهای صنعتی بوجود خواهد آورد ، برای کشورهای در حال توسعه نیز این مزایا فراوان می باشند. یکی دیگر از کاربردهای بالقوه و سودمند استفاده خلاقانه از نانوذرات برای تصفیه فاضلاب های صنعتی است. بسیاری از کارخانجات مقادیر زیادی فاضلاب صنعتی تولید می کنند. حذف آلاینده ها و بازیافت آب تصفیه شده کاهش قابل توجهی در هزینه ، زمان و نیروی انسانی ارائه می کند و در نتیجه موجب دوستی با محیط زیست می گردد. اصلاح سفره های آب و آبهای زیرزمینی نیز مسائل مهمی هستند و زمانی بر اهمیت این مسائل افزوده می شود که منابع آب به طور پیوسته کاهش و تقاضا برای استفاده از آن رو به گسترش باشد. امروزه بسیاری از فن آوری ها برای تصفیه مؤثر آب وجود دارند که اغلب بسیار پر هزینه و زمانبر به خصوص در روش پمپاژ و تصفیه می باشند. هدف نهایی توانایی حذف ترکیبات سمی از محیط های زیر سطحی و محیط های دیگر که دسترسی به آنها بسیار دشوار است و تصفیه سریع ، موثر و با هزینه معقول آب خواهد بود. نتایج حاصل از مطالعات در خصوص استفاده از نانومواد به عنوان جداکننده و فیلتر واکنشی برای تصفیه آب در زیر آمده است.

۱-۵-۳- جاذب های نانویی

جاذب ها به طور گسترده به عنوان فیلتر جداکننده در تصفیه آب و برای حذف آلاینده های معدنی و آلی از آب آلوده مورد استفاده قرار می گیرند. نانوذرات دارای دو ویژگی کلیدی هستند که استفاده از آنها را به عنوان جاذب جاذب می سازد. آنها داراینواحی سطحی بسیار وسیعتری از ذرات توده هستند. همچنین نانوذرات می توانند باگروه های شیمیایی

مختلف برای افزایش میل به حذف ترکیبات هدف ترکیب شوند. چندین گروه تحقیقاتی در حال جستجو برای تعیین خواص منحصر به فرد نانوذرات به منظور توسعه جاذب های با ظرفیت بالا و انتخابی برای یونهای فلزی و آنیونها می باشند. لی و همکاران Li & et al.) (۶۰) جذب سرب دو ظرفیتی $Pb(II)$ ، مس دو ظرفیتی $Cu(II)$ و کادمیوم دو ظرفیتی $Cd(II)$ را بر روی نانولوله های کربنی چند جداره (MWCNTs) بررسی نموده اند. آنها ظرفیت حداکثر جذب را $97/081$ میلی گرم سرب دو ظرفیتی $Pb(II)$ ، $24/49$ میلی گرم مس دو ظرفیتی $Cu(II)$ و $10/86$ میلی گرم کادمیوم دو ظرفیتی $Cd(II)$ به ازای یک گرم ماده جاذب در دمای محیط، PH برابر ۵ و غلظت تعادل یون فلزی 10 میلی گرم/لیتر گزارش نموده اند. همچنین آنها نشان دادند که ظرفیت جذب یون های فلزی توسط نانولوله های کربنی چند جداره ۳ تا ۴ برابر بیشتر از جاذب های متداول مورد استفاده در تصفیه آب (کربن فعالپودری و کربن فعال دانه ای) هستند. کی (Qi) (۶۱) جذب سرب دو ظرفیتی $Pb(II)$ را بر روی نانوذرات چیتوسان (chitosan) (۴-۱۰ نانومتر) تهیه شده از ژلاتین یونی چیتوسان و تری پلی فسفات (tripolyphosphate) مورد ارزیابی قرار داده است.

ظرفیت جذب حداکثری مس دو ظرفیتی $Cu(II)$ نانوذرات چیتوسان ترکیب شده با فسفات برابر 398 میلی گرم به ازای یک گرم ماده جاذب است. پنگ و همکاران (Peng & et al.) (۶۲) به تازگی جاذب جدیدی با ناحیه سطحی وسیع تر (189 مترمربع/گرم) شامل اکسید سریم تقویت شده با نانولوله های کربنی ($CeO_2 - CNTs$) را توسعه داده اند. آنها نشان دادند که ذرات اکسید سریم تقویت شده با نانولوله های کربنی جاذب های موثری برای آرسنیک پنج ظرفیتی $As(V)$ می باشند. پنگ و همکاران (Peng & et al.) (۶۳) نشان دادند که افزودن (از ۰ تا 10 میلی گرم در لیتر) کاتیونهای دو ظرفیتی (کلسیم $Ca(II)$ و منیزیم $Mg(II)$) منجر به افزایش قابل توجهی در مقدار جذب $As(V)$ ($82 - 10$ میلی گرم/گرم) می شود. دیلیانی و همکاران (Deliyanni & et al.) (۶۴) نیز جاذب جدیدی برای $As(V)$ متشکل از نانو بلورهای هیدروکسید کلراید آهن به نام akaganeite ($b-FeO(OH)$) را تولید کرده و ویژگی آن را مورد بررسی قرار داده اند. علاوه بر این. دیلیانی و همکاران (Deliyanni & et al.) (۶۵) نیز جاذب جدیدی برای $As(V)$ متشکل از نانو بلورهای هیدروکسید کلراید آهن به نام akaganeite ($b-FeO(OH)$) را تولید کرده و ویژگی آن را مورد بررسی قرار داده اند. آنها می توانند توسط فعال سازی گرمایی خاکستر بادی با نسبت سیلیسیم به آلومینیم برابر $150-C$ در محلول های $NaOH$ با غلظت $2/0 - 1/0$ مولار و بسیار ارزان ساخته

شوند. زئولیت‌های NaP1 به عنوان فیلتر تبادل یونی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب های معادن اسیدیمورد بررسی قرار گرفته اند (۶۶). آلوارز و همکاران (Alvarez & et al.) (۶۷) استفاده موفقیت آمیز از زئولیت‌های مصنوعی NaP1 را برای حذف کروم سه ظرفیتی (Cr(III)، نیکل دو ظرفیتی (Ni(II)، روی دو ظرفیتی (Zn(II)، مس دو ظرفیتی (Cu(II) و کادمیوم دو ظرفیتی (Cd(II) از پساب آبکاری فلزات گزارش نموده اند. تک لایه های خود مونتاژ بر روی تقویت کننده های با منافذ ۲ الی ۵۰ نانومتر (Self-assembled monolayers on mesoporous supports) فرصت های جدیدی برای توسعه جاذب های موثرتر برای یونهای فلزی سمی (۶۸)، آنیونها (۶۹) و رادیونوکلوئیدها (۷۰ و ۷۱) فراهم آورده اند.

این جاذب ها از طریق سنتز فعال شده سطحی (synthesis templated Surfactant) سرامیک دارای منافذ ۲ الی ۵۰ نانومتر ساخته می شوند. در این فرآیند اکسیدهای سرامیک با تخلخل های نانویی و ناحیه سطحی بسیار وسیع (حدود ۱۰۰۰ مترمربع / گرم) و چگالی بالایی از سایت های جذب سطحی تولید می شوند که می تواند منجر به افزایش قدرت انتخابی آنها به سمت آلاینده های هدف گردد.

نانو مواد کربنی می توانند به عنوان جاذب با ظرفیت بالا و انتخابی برای املاح آلی در محلول های آبی عمل کنند. منگان و همکاران (Mangun & et al.) (۷۲) الیاف های کربن فعال با تخلخل های نانویی را با اندازه سوراخ های ۱۶/۱ نانومتر و ناحیه سطحی در محدوده ۱۷۱ تا ۴۸۳ متر مربع بر گرم ساخته اند. آنها جذب بنزن، تولوئن، pxylyene و اتیل بنزنرا بر روی الیاف های کربن فعال با تخلخل های نانویی محدود ۲۰-C اندازه گیری کردند. همچنین آنها نشان دادند که ایزوترم های جذب توسط معادله فرنللیچ توصیف می شوند. در تمام موارد، الیاف های کربن فعال با تخلخل نانوییدارای ثابت های تعادل جذب آلی بسیار بالاتری از کربن فعال دانه ریز بودند. پنگ و همکاران (Peng & et al.) (۶۳) جذب دی کلروبنزنرا بر روی نانولوله های کربنی مورد ارزیابی قرار داده اند. آنها دریافتند جذب دی کلروبنزن بر روی نانولوله های کربنی تنها ۴۰ دقیقه برای رسیدن به تعادل با ظرفیت جذب حداکثر ۳۰/۸ میلی گرم/گرم زمان لازم دارد. لی و همکاران (Li & et al.) (۷۳) گزارش داده اند که نانولوله های کربنی چند جداره، جاذب های به مراتب بهتری نسبت به کربن سیاه برای ترکیبات آلی فراردر محلول های آبی هستند. فوگستو و

همکاران (Fugetsu & et al.) (۷۴) با موفقیت نانولوله های کربنی چند جداره را داخل بسته های آلژینات پیوند یافته (Cross-linked alginate vesicles) به صورت کپسول درآوردند. نانولوله های کربنی چند جداره دارای ظرفیت جذب و انتخاب بالایی برای چهار رنگ قابل انحلال (orangeAcridine, bromideEthidium, bluishEosin و Orange G) می باشند. ژائو و همکاران (Zhao & et al.) (۷۵) جاذب های معدنی - آلی ترکیبی را توسط اختلاط سولفات سدیم دودسیل (Sodium Dodecyl Sulfate) با هیدرواکسید دو لایه منیزیم-آلومینیوم (LDHs) ساخته اند. آنها گزارش نمودند که ترکیب فوق ظرفیت جذب بالاتری برای جذب آلکانهای کلرینه Chlorinated (alkenes) (تتراکلرواتیلن و تری کلرواتیلن) نسبت به خاک رس آلی (Organoclays) در محلول های آبی دارد. فولرین می تواند به عنوان جاذب برای ترکیبات معطر چند حلقه ای مانند نفتالین نیز مورد استفاده قرار گیرد (۷۶). به تازگی نانوذرات پلی اورتان آمفیفیلک (Amphiphilic) تولید شده است که می تواند ترکیبات معطر چند حلقه ای (نظیر نفتالن) را جذب نماید و قابلیت زیست پذیری آنها در محلول های آبی را افزایش دهد (۷۷).

۱-۵-۴- کاتالیزورهای نانویی و نانوذرات فعالردوکس ۶۷

نانوذرات دارای پتانسیل بسیار زیادی به عنوان کاتالیست و فیلتر فعال ردوکس برای تصفیه آب می باشند و این به دلیل نواحی سطحی وسیع ، اندازه ، خواص نوری ، الکترونیک و کاتالیستی وابسته به شکل آنها است (۷۸). در طول دهه گذشته، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) به عنوان کاتالیست های نوری برای تصفیه آب ظهور کرده اند (۷۹). نانوذرات دی اکسید تیتانیوم دارای تنوع بسیار زیادی می باشند و می توانند به عنوان کاتالیست های اکسیدکننده و احیاء کننده برای آلاینده های آلی و معدنی مورد استفاده قرار گیرند. با افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به آبهای آلوده و در حضور نور ماوراء بنفش ، حذف کربن آلی به شدت افزایش می یابد که این مطلب توسط چیتوسه و همکاران (Chitose & et al.) (۸۰) نشان داده شده است. به تازگی کابارا و همکاران (Kabra & te al.) (۸۱) استفاده از کاتالیست های نوری در تصفیه آب آلوده به آلاینده های آلی و معدنی

را مورد بررسی قرار داده اند. آنها استفاده موفقیت آمیز از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را برای (۱) تجزیه ترکیبات آلی (نظیر آلکانهای کلرینه، بنزن ها ، دیوکسین ها ، فوران ها ، بایفنیل های پلی کلرینه (PCBs) و غیره) و (۲) کاهش یونهای فلزی سمی (نظیر Cr(VI) ، Ag(I) و Pt(II) در محلول های آبی تحت نور ماوراء بنفش گزارش نموده اند. به تازگی تولید نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم فعال شده با نور مرئی مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است (۷۸، ۸۲ و ۸۳). یکی از بهترین مطالعات در این زمینه توسط آشاهی و همکاران (Ashasi & et al.) (۸۲) انجام شده است. آنها موفق به تولید نانوذرات-TiO₂N-doped شده اند که قادر به تجزیه نوری متیلن آبی تحت نور مرئی است. بae (۸۳) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم فعال شده با نور مرئی را بر مبنای دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با حساس کننده های کمپلکس- روتنیم و رسوبات پلاتین تولید کرده است. نانوذرات Pt/TiO₂/Ru^{II}L₃ به شدت میزان حذف اتم های هالوژن از مولکولتریکلرواستات و تتراکلرید کربن را در محلول های آبی تحت نور مرئی افزایش می دهد.

به تازگی ذرات نانو آهن صفر ظرفیتی (Fe⁰) و دو ظرفیتی (Fe⁰) به عنوان فیلتر ردوکس برای سم زدایی موثر آلاینده های آلی و معدنی در محلولهای آبی ظهور کرده اند. این نانومواد (۱۰-۱ نانومتر) نواحی سطحی وسیع ترو واکنش پذیری بیشتری نسبت به ذرات آهن دو ظرفیتی توده دارند. ژانگ (Zhang) (۸۴) مروری بر تولید ، خواص و استفاده از نانو ذرات Fe⁰ و Fe⁰/Pd⁰، Fe⁰/Pt⁰، Fe⁰/Ag⁰، Fe⁰/Ni⁰ و Fe⁰/Co⁰ را در بازسازی محیط زیست انجام داده است. این نانوذرات میتوانند انواع آلاینده های آلی (نظیر آلکانها ، آلکانهای کلرینه ، بنزن های کلرینه، پستیسایدها، رنگهای آلی، نیترو آروماتیک ها ، بایفنیل های پلی کلرینه) و آنیونهای غیر آلی (نظیر نترات ها) در محلولهای آبی را به محصولات فرعی که کمتر سمی هستند و خطر کمتری دارند ، احیا نماید. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و دو ظرفیتی با موفقیت برای احیاء یون های فلزی فعال ردوکس نظیر کروم پنج ظرفیتی Cr (VI) به نمونه های کروم سه ظرفیتی Cr(III) که خواص سمیو تحرک کمتری دارند، مورد استفاده قرار گرفته اند (۸۴). از ویژگی عدم تحرک متالوپورفرینوژن ها (metalloporphyrinogen) در ماتریس خاک-ژل نیز با موفقیت برای تولید نانوذرات ردوکس و نانو ذرات فعال کاتالیستی جهت حذف اتم های هالوژن از مولکول ترکیبات آلی کلرینه (تتراکلرواتیلن ، تری کلرواتیلن و تتراکلرید کربن) در محلول های آبی استفاده شده است (۸۵).

۱-۵-۵- غشاء های نانو ساختاری و واکنشی

فرآیندهای غشاء نظیر اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس در حال ظهور به عنوان مولفه های کلیدی تصفیه آب پیشرفته و فن آوری های شیرین نمودن آب هستند (۵۶). وندربرگن (Van der Bruggen) به بررسی استفاده از نانوفیلتراسیون در حذف کاتیونها، مواد آلی طبیعی، آلودگی های بیولوژیکی، آلودگی های آلی، نیترات و آرسنیک از آبهای زیرزمینی و آبهای سطحی پرداخته اند. فاورویگولین و همکاران (Favre-Reguillon & et al.) (۸۷) نشان داده اند که از نانوفیلتراسیون می توان برای حذف مقادیر جزئی اورانیوم پنج ظرفیتی (U(VI)) از آب دریا استفاده نمود. محسن و همکاران (Mohsen et al.) (۸۸) استفاده از نانوفیلتراسیون را برای شیرین نمودن آب مورد بررسی قرار داده اند. آنها بر این باورند که از ترکیب نانوفیلتراسیون با روش اسمز معکوس می توان به طور موثری برای شیرین نمودن آب آشامیدنی استفاده نمود. پلیتر و همکاران (Peltier & et al.) (۸۹) نشان داند که از نانوفیلتراسیون می توان در بهبود کیفیت آب برای یک سامانه توزیع بزرگ استفاده نمود. کاهش قابل توجه ای در مقادیر آلاینده های آلی و بیولوژیکی (نظیر باکتری ها و ویروس ها) با استفاده از این فرآیند حاصل شده است. نانومواد در حال ایجاد فرصت های نوینی برای توسعه کارآمد تر و مقرون به صرفه تر غشاء های نانو ساختاری و واکنشی برای تصفیه و شیرین نمودن آب هستند. سریواستاوا و همکاران (Srivastava & et al.) (۹۰) به تازگی ساخت موفقیت آمیز فیلترهایی از نانولوله های کربن را گزارش نموده اند. این غشاء های فیلتراسیون جدید از استوانه توخالی با دیوارهای نانولوله ای کربن شعاعی تشکیل شده اند.

آنها نشان دادند که فیلترها در از بین بردن باکتری (اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اوریوس) و 1 sabin Poliovirus از آب آلوده موثر می باشند. فیلترهای نانولوله کربن به آسانی توسط امواج فراصوت و اتوکلاو تمیز می شوند. دفریند و همکاران (DeFriend & et al.) (۹۱) ساخت موفقیت آمیز غشاء های اولترافیلتراسیون آلومینا با استفاده از نانوذرات آلومینا (A-alumoxanes) با اندازه دانه ۲۵-۷ نانومتر را گزارش نموده اند. اندازه منافذ، وزن مولکولی برشی (cut-off) غشاءها به میزان زیادی به "یکنواختی" نانوذرات آلومینا بستگی دارد. غشاء اولترافیلتراسیون جدید که دارای وزن مولکولی برشی بین ۱۰۰۰۰- DA ۱۰۰۰ و میانگین قطر منافذ ۴ نانومتر دارد، انتخاب خوبی برای برخی از رنگهای

مصنوعی می باشد (نظیر قرمز مستقیم ۸۱، آبی مستقیم ۷۱ و زرد مستقیم ۷۱). همچنین آنها نشان دادند که انتخاب و شار نفوذ به داخل غشاء نانوفیلتراسیون را می توان با تغلیظ نانوذرات آلومینا با آهن، منگنز و لانتانم افزایش داد. استانتان و همکاران (Stanton & et al.) (۹۲) غشاء نانوفیلتراسیون جدیدی را توسط رسوب لایه های دوجفتی ۵/۰-۴/۵ از پلی (سولفونات استایرن)/ پلی (آلیامین هیدروکلراید) بر روی آلومینای متخلخل تولید کرده اند.

غشاءهای نانوفیلتراسیون جدید دارای شار عبوری آب بالا، توقف سریع کاتیونهای دوظرفیتی کلسیم و منیزیم و $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ با نرخ انتخاب بالای ۸۰ می باشند. شایان ذکر است که هولمن (Hollman) (۹۳) نیز غشاءهای جدیدی با شار نفوذ بالا و قدرت بالای محبوس نمودن یون های فلزی را توسط رسوب چندین لایه از پلی پپتیدهای (polypeptide) باردار شده (پلی (اسید گلوتامیک-9L) یا پلی (لیزین-L)) در داخل خلل و فرج غشاء های پلی کربنات (ضخامت = ۱۰ میکرون و قطر منافذ = ۲۰۰ نانومتر) تولید نموده است. میر و همکاران (Meyer & et al.) (۹۴) تولید موفقیت آمیز غشاء های واکنشی را توسط اختلاط نانوذرات دوظرفیتی Pt^0/Fe^0 به داخل فیلم های استات سلولز گزارش نموده اند. قطر متوسط دومین های فلزی تعبیه شده در غشاء ها ۲۴ نانومتر است و در کاهش تری کلرواتیلن با اتان به عنوان تنها محصول فرعی مشاهده شده خیلی موثر می باشند.

۱-۵-۶- نانوذرات بیواکتیو

انواع اکسیدان های قوی (نظیر کلر) به عنوان ترکیبات گندزدا جهت حذف پاتوژن ها (باکتری ها و ویروس ها) در تصفیه آب مورد استفاده قرار می گیرند. از آنجا که این ترکیبات تمایل به تولید فرآورده های جانبی سمی فرآیند گندزدایی مانند تری هالومتان ها (Trihalomethane)، اسیدهای هالو استیک (Haloacetic Acid) و آلدئیدها را دارند، به ضد عفونی کننده های جایگزین برای مرحله انیاز است تا با قانون فرعی ضد عفونی کننده قانون اصلاحات آب آشامیدنی مطمئن ۱۹۹۶ (۹۵) منطبق باشد. مکانیسم هایی که بوسیله آنها گندزداها این نظیر کلرین، پاتوژن های آبی را غیر فعال می سازند عبارتند از (۱) اختلال در عملکرد سلولی پاتوژن توسط تخریب ترکیبات اصلی (دیواره سلولی)، (۲) تداخل با فرایند متابولیک سلولی پاتوژن و (۳) مهار رشد پاتوژن توسط توقف تولید ترکیبات سلولی کلیدی (دی. ان. ای.، کوآنزیم و پروتئین های دیواره سلولی) (۹۶). همچنین نانومواد

فرصت های بی بدیلی برای توسعه بیوسایدهای بدون کلر (Chlorine-Free Biocide) فراهم می آوردند. استویموف و همکاران (Stoimenov & et al.) (۹۷) نشان دادند که نانوذرات دی اکسید منیزیم (MgO) بیوسایدهای بسیار موثر در برابر باکتریهای گرم-مثبت (Gram-positive) و گرم-منفی (Gram-negative) (اشرشیاکلی و باسیلوس مگاتریوم) و قارچ باکتری (باسیلوس سابیتیلیوس) هستند. بررسی واکنش نانوذرات با باکتری ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM) و میکروسکوپ لیزری کانونی، تغییرات قابل توجهی را در تمامیت غشای سلولیشان می دهند که منجر به مرگ باکتری ها در اکثر موارد می گردد.

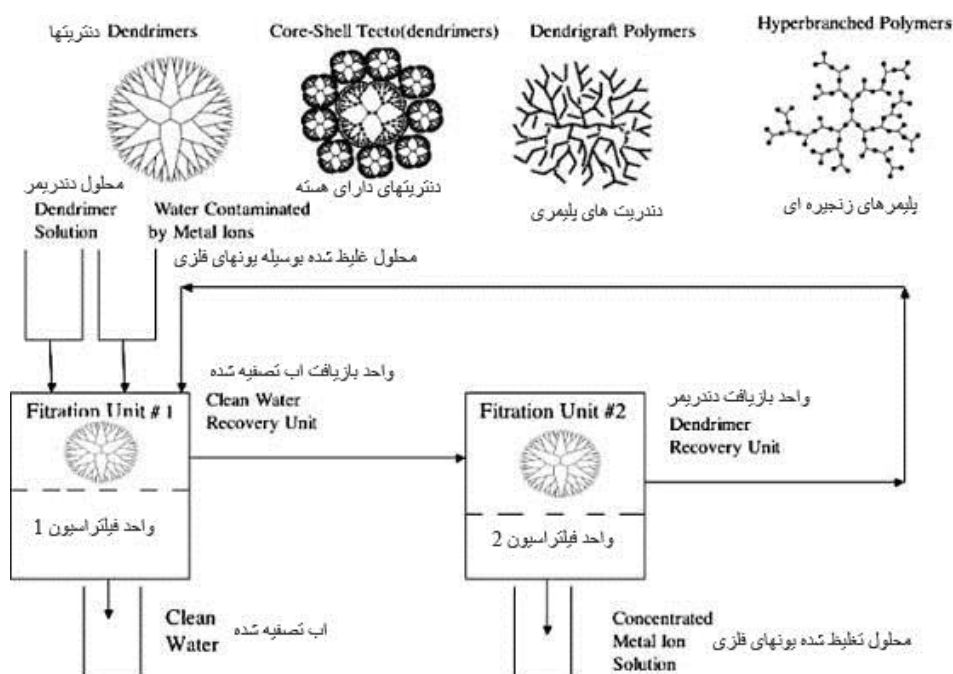
از آنجا که نقره یک ظرفیتی Ag(I) و ترکیبات نقره به عنوان ترکیبات ضد میکروبی در فرآورده های مختلف بیوپزشکی مورد استفاده قرار می گیرند، محقق بسیاری استفاده از نانوذرات نقره را به عنوان بیوساید مورد بررسی قرار داده اند. سوندی و همکاران (Sondi & et al.) (۹۸) نانوذرات نقره پایدار با توزیع اندازه کوچک را توسط احیا محلول های نیترا نقره با اسید اسکوربیک در حضور Daxad 19 (نمک سدیم به همراه فرمالدئید سولفوناتفتالن چگال شده با وزن مولکولی بالا) به عنوان عامل تثبیت کننده تولید کرده اند. آنها نشان داده اند که نانوذرات نقره بیوسایدهای موثر برای اشرشیا کلی هستند. سون و همکاران (Son & et al.) (۹۹) نشان داده اند که الیاف سلولز استات (Cellulose Asetate) غنی شده با نانو ذرات نقره (تولید شده توسط الکترواسپینینگ مستقیم محلول سلولز استاتبا نیترا نقره فراوری شده توسط احیاء نوری) بیوسایدهای موثری در مقابل باکتری های گرم-مثبت و گرم-منفی نظیر استافیلوکوکوس اورئوس، اشرشیاکلی، کلبسیلا پنومونیه (Klebsiella Pneumoniae) و سودوموناس آئروژینوزا^{۹۸} بودند.

۱-۵-۷- اولترافیلتراسیون توسط پلیمرهای دندریمر افزایشی (dendrimer-enhanced)

غشاهای اسمز معکوس دارای اندازه منافذ ۱-۰/۱ نانومتر هستند و در نتیجه در حفظ املاح محلول با جرم مولکولی زیر حد ۱۰۰۰ DA بسیار موثر می باشند. از سوی دیگر غشاء های نانوفیلتراسیون نیز در از بین بردن سختی (کاتیونهای چند ظرفیتی) و املاح آلی با جرم مولکولی بین ۳۰۰۰-۱۰۰۰ Da بسیار موثر می باشند (مواد آلی طبیعی) (۱۰۰). با این حال برای کارکردن با غشاء های اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون به فشارهای بالا نیاز می باشد. اما غشاء های نانوفیلتراسیون به فشار کمتری (۷۰۰-۲۰۰ کیلو پاسگال) نیاز دارد. متاسفانه نانوفیلتراسیون در از بین بردن املاح آلی و معدنی با جرم مولکولی زیر حد ۳۰۰۰ Da موثر نیست. پیشرفت ها در زمینه شیمی ماکرومولکولی مانند اختراع پلیمرهای شاخه ای در حال پدید آوردن فرصت های تازه ای برای توسعه فرآیندهای موثر اولترافیلتراسیون برای تصفیه آب های آلوده به یونهای فلزی سمی، رادیونوکلوئیدها، محلول های آلی و معدنی، باکتری ها و ویروس ها می باشد. پلیمرهای شاخه ای که شامل پلیمرهای چند شاخه (Hyper-Branched)، پلیمرهای دندری گرفت (dendrigrapt)، دندرون ها (dendrons) و دندریمرها (dendrimer) می باشند به صورت مولکولهایبیا شاخه های فراوانو ترکیب کنترل شده و ساختاری متشکل از سه جزء تشکیل شده اند که عبارتند از: هسته، سلول های شاخه داخلی و سلول شاخه خارجی (۱۰۱).

پلیمرهای شاخه ای دارای ویژگیهای بسیاری می باشند که آنها را به ویژه به عنوان مواد مناسب برای تصفیه آب جذاب می سازد. این نانوذرات "در مقیاس کوچک"، با اندازه هایی در محدوده ۲۰-۱ نانومتر، می توانند به عنوان لیگاندهای قابل انحلال در آب با ظرفیت بالا و قابل بازیافت برای یونهای فلزی سمی، رادیونوکلوئیدها و آنیونهای معدنی مورد استفاده قرار گیرند (۱۰۲ و ۱۰۳). همچنین پلیمرهای شاخه ای می توانند به عنوان (۱) ذرات باردار مغناطیسی تک مولکولی قابل بازیافت برای بازیافت املاح آلی از آب (۱۰۴) و (۲) داربست و قالب هایی برای آماده سازی نانوذرات ردوکس و فعالکاتالیستی (۱۰۵) نیز مورد استفاده قرار گیرند. از پلیمرهای شاخه ای می توان به عنوان وسایل انتقال و یا داربست برای عوامل ضد میکروبی مانند نقره یک ظرفیتی Ag (I) و کلرید آمونیوم چهارظرفیتی نیز استفاده نمود (۱۰۶).

فرآیند اولترافیلتراسیون توسط پلیمرهای دندریمر افزایشی برای بازیابی یونهای فلزی از محلول های آبی (شکل ۲) توسعه داده شده است (۱۰۷ و ۱۰۸). به عنوان اثبات این موضوع دیالو و همکاران (Diallo & et al.) (۱۰۸) امکان استفاده از پلیمرهای دندریمر افزایشی و پلیمرهای دندریمر پلی (آمیدوآمین) با هسته دیامین اتیلن و گروه های NH_2 برای بازیابی یونهای مس دوظرفیتی از محلول های آبی را مورد بررسی قرار داده اند. ظرفیت پیوند مس دوظرفیتی با دندریمر پلی آمیدوآمین بسته به جرم بسیار بیشتر و حساس تر به PH محلول نسبت به پلیمرهای خطی با گروه های آمین است. جدایی کمپلکس های دندریمر- مس دوظرفیتی از محلول ها را می توان به سادگی توسط غشاء های مناسب اولترافیلتراسیون با وزن مولکولی برشی به دست آورد.



شکل ۱-۱۵- بازیابی یونهای فلزی از محلول های آبی توسط فیلتراسیون با پلیمرهای دندریمر

(۱۰۸)

پلیمرهای مصنوعی باردار شده با یون های فلزی را می توان با کاهش PH محلول به ۴ تولید نمود. بنابراین امکان بازیابی محدود یون کروم دوظرفیتی و بازیابی پلیمر شاخه ای میسر می باشد. دندریمر پلی آمیدوآمین تمایل بسیار کمی به گیر افتادن در غشاءهای سلولز مجدداً تولید شده (Regenerated Cellulose) دارند (۱۰۸). همچنین آنها دارای ویسکوزیته ذاتی بسیار کوچکتر از پلیمرهای خطی با جرم مولکولی یکسان بدلیل شکل کروی خود هستند (۱۰۸). بنابراین فشار کاری و مصرف انرژی نسبتاً کمتری را می توان با پلیمرهای شاخه ای در سیستم های اولترافیلتراسیون با جریان مماسی/عمودی نسبت به سیستم های معمول تصفیه آب به دست آورد. کاربردهای دیگر پلیمرهای دندریمر افزایشی برای تصفیه آب توسط دیالو (Diallo) (۱۰۷) مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

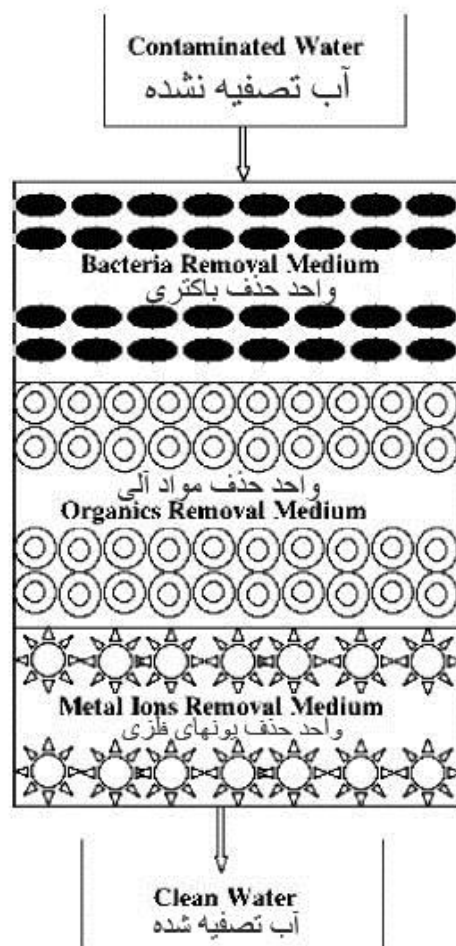
۱-۵-۸- چالش های پیش رو در تصفیه آب توسط نانو مواد

مشکل اصلی در استفاده از فناوری نانو برای تصفیه آب، در دسترس بودن تامین کنندگانی است که بتوانند مقادیر فراوانی از نانومواد با قیمت مناسب را تامین نمایند. به تازگی گروه فریدونیا (Freedonia) (۱۰۹) مطالعه ای را در مورد صنعت نانومواد انجام داده اند. این مطالعه اطلاعاتی مربوط به تقاضا برای نانومواد در ایالات متحده آمریکا برای سال های ۲۰۰۰ و ۲۰۰۳ را ارائه می نماید. همچنین شامل پیش بینی مقادیر تقاضا برای گروهی از مواد دیگر در سال های ۲۰۰۸، ۲۰۱۳ و ۲۰۲۰ (نظیر کسید فلز، خاک رس، فلزات، پلیمرها و مواد شیمیایی، نانولولهها، پلیمرهای دندریمر و غیره) و کاربردهایی (نظیر مواد ساینده، پوشش ها، فیلم های نازک، بیوساید ها، پرکننده ها و تقویت کننده های دارویی، کاتالیست ها، مواد ساختمانی و غیره) نیز می گردد. پیش بینی ها حاکی از این است که اکثر نانومواد در مقیاس نانو به صورت محصولاتی مانند سیلیس، دی اکسید تیتانیم، خاک رس، پودر فلزات، پلیمرها و مواد شیمیایی در دهه آینده خواهند بود (۱۰۹). مقادیر بیشتری از نانولوله های کربنی، کربن طبیعی فولرنز (fullerenes) و پلیمرهای دندریمر نیز در دسترس خواهند بود زیرا این نانومواد به مولفه های کلیدی نظیر محصولات الکترونیکی، سیستم های انتقال مواد، باتری ها، سلولهای سوختی و غیره تبدیل خواهند شد (۱۰۹).

ادغام نانومواد با سیستم های تصفیه آب موجود از دیگر چالشهای کلیدی است. فرآیندهای غشاء

نظیر اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون در حال تبدیل شدن به فن آوری های تصفیه آب " استاندارد " برای خدمات عمومی و صنعتی هستند زیرا آنها انعطاف پذیر، مقیاس پذیر و مدولار بوده و بهره برداری و نگهداری از آنها نسبتاً آسان است. فرآیند اولترافیلتراسیون دندریمر افزایشی نشان داده شده عوامل کی لیتی (chelating) در ابعاد نانو شاخه ایرا با غشاء های اولترافیلتراسیون تجاری موجود ترکیب می کند. بنابراین می توان آن را به آسانی با سیستم های تصفیه آب یا فرایندهای موجود ادغام نمود تاکی لیت شاخه ای مناسب و مقرون به صرفه انتخاب و یا تولید شود. با این حال به تحقیقات آزمایشگاهی و آزمایش در مقیاس پایلوت مورد نیاز خواهد بود تا بتوان غشاء های نانو ساختاری جدید و واکنشی را با سیستم های تصفیه آب موجود ادغام نمود.

محققان بر این باورند که نانوجاذب های (نانوکریستال های معدنی، نانوذرات کربن دار و زنولیتها)، نانوذرات فعال ردوکس (آهن صفر ظرفیتی و دوظرفیتی) و نانوذرات فعال زیستی (دی اکسید منیزیم و نقره) می توانند به آسانی با تصفیه خانه های آب موجود ادغام شوند. اما چالش بزرگ، توسعه فیلتر های جدا کننده و واکنشی قابل قبول تر، مقرون به صرفه تر و سازگارتر با محیط زیست است که می تواند در راکتورهای با بستر چیدمان شده (Packed-Bed Reactors) کامپوزیتی (شکل ۱-۱۶) تعبیه شوند و برای تصفیه آب های آلوده به مخلوطی از یونهای فلزی، املاح آلی و باکتری ها مورد استفاده قرار گیرند. (۱۱۰) سرنوشت زیست محیطی و سمی بودن مواد، مسائل مهم در انتخاب مواد برای تصفیه آب هستند. تحقیقات زیادی در مورد سرنوشت زیست محیطی، حمل و نقل و سمی بودن نانومواد انجام نشده است (۱۱۰ و ۱۱۱). همچنین هیچگونه تحقیقات سیستماتیک در مورد ثبات هیدرولیکی، اکسیدان، نوری شیمیایی و بیولوژیکی نانومواد (به عنوان مثال پلیمرهای دندریمر، نانوذرات حاوی کربن، اکسیدهای فلزی، و غیره) در مقالات منتشر نشده است.



شکل ۱-۱۶- شماتیکی از راکتور **packed-bed** نانومواد کامپوزیتی برای تصفیه آب الوده به مخلوطی از (i) یونهای فلزی، (ii) املاح الی و (iii) باکتری (۱۱۰)

اندازه گیری هایی در محیط آزمایشگاهی و محیط طبیعی بر روی میزان سمی بودن و بیو توزیع (biodistribution) نانو مواد انجام شده اند (۱۱۲ و ۱۱۳) کهبر استفاده از پلیمرهای دندریمر به عنوان واکنشگر و حامل دی. ان. ای. (DNA transfection reagents) تاکید دارند (۱۰۱). این مطالعات پیشنهاد می کند که پلیمرهای دندریمر غیر سمی و تجزیه پذیر زیستی می تواند از طریق انتخاب حساب شده بلوک های ساختمانی پلیمر دندریمر تولید شود. به عبارت دیگر طراحی و تولید نانولوله های کربنی سازگار با محیط زیست و کربن طبیعی فولرنز بحث برانگیزی باشد. فقط تعدادی کمی از مطالعات در مورد سمی بودن

نانولوله های کربنی سازگار با محیط زیست و کربن طبیعی فولرنز منتشر شده است (۱۱۴ و ۱۱۵). این مطالعات نشان می دهد که نانولوله های کربنی سازگار با محیط زیست و کربن طبیعی فولرنز تمایل دارند تا در آب نامحلول و سمی باشند. با این حال در برخی موارد می توان آنها را با چندین گروه دیگر (نظیر هیدروکسیل ها ، کربوکسیل ها ، آمینها و غیره) برای افزایش قابلیت انحلال آنها در آب و سازگاری با محیط زیست ترکیب کرده و به مواد کاربردی تر تبدیل نمود (۱۱۶). بنابراین چالش کلیدی در پذیرش نظام مند و عمومی استفاده از نانومواد برای تصفیه آب ، ویژگی سمی بودن و اثرات زیست محیطی ناشناخته آنها می باشد.

فصل دوم

مواد و روش

۲-۱- مواد و روش :

در مطالعه انجام شده در پروژه نیتراژ زدائی محله گلشهر مشهد در چهار طرح بیولوژیکی ، تبادلی یونی ، اسمز معکوس و الکترو دیالیز معکوس در حال انجام است.

در این پژوهش دو روش اسمز معکوس و الکترو دیالیز از نظر راندمان حذف نیتراژ و هزینه سرمایه گذاری و راهبری مقایسه می شوند.

ما بر آن هستیم تا تاثیر نانو ذرات را از نظر راندمان حذف نیتراژ (هزینه های سرمایه گذاری راهبری و میزان بهبود کیفیت آب و جلوگیری از هدر رفت انرژی و...) را با نتایج حاصل از پژوهش بالا بررسی نماییم.

آب خام از چاهی به عمق ۱۴۰ متر توسط پمپ با دبی خروجی ۳۰ لیتر بر ثانیه و قدرت ۵۸ کیلووات خارج می شود که جهت بهینه سازی در هر دو سیستم بایستی پیش تصفیه گردد. بدین منظور از یکسری فیلترهای شنی و کربن فعال عبور داده می شود . در خروجی از مخازن کربن فعال واحدهای تزریق مواد شیمیایی شامل اسید و رسوبزدا برای سیستم اسمز معکوس و اسید برای سیستم الکترو دیالیز وجود دارد. اسید و رسوبزدا برای جلوگیری از رسوب مواد بر روی سطح غشاء ها می باشد. اسید مورد استفاده اسید کلریدریک و ماده رسوبزدا، آنتی اسکالانت می باشد که میزان مصرف هر کدام در بخش یافته ها ارایه شده است.

در سیستم اسمز معکوس ابتدا آنتی اسکالانت و بعد از آن اسید کلریدریک تزریق می گردد، چون در غیر این صورت احتمال تشکیل ترکیب نمک سولفات کلسیم در سیستم وجود دارد .

جهت اختلاط مواد شیمیایی با آب یک واحد همزن داخلی لوله قرار گرفته است و برای حذف دی اکسید کربن تولید شده، از هوادهی استفاده می گردد.

استفاده از اسید و رسوبزدا فرآیند ترکیب را در سیستم اسمز معکوس کند و متوقف می کند، بنابراین بایستی شستشوی دوره ای منظم هم انجام گیرد که این کار هر ماه یک بار انجام می گیرد. برای هر بار شستشو هم از اسید و هم از قلیا استفاده می شود. برای هر بار شستشوی دوره ای میزان ۲ کیلوگرم اسید سیتریک CITRIC ASIDS-55 و برای قلیاشوئی هم ۲ کیلوگرم آکالین ALCALIN OS-S-81 استفاده می گردد. در سیستم RO از

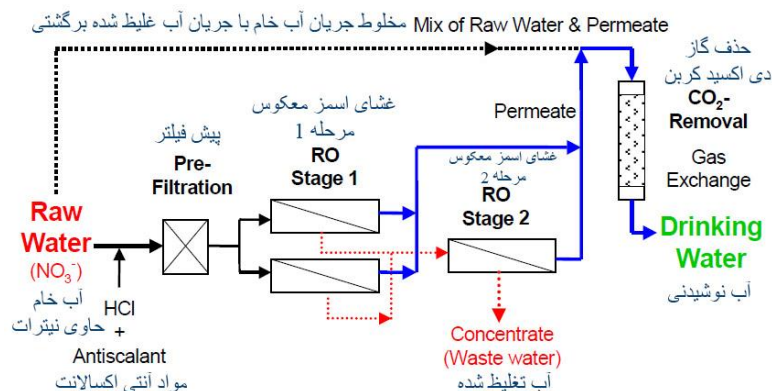
بیوسولفات سدیم برای زمانیکه سیستم خارج از مدار است به عنوان نگهدارنده استفاده می شود. جهت کنترل تزریق مواد شیمیایی بعد از همزن داخلی لوله اندازه گیری و کنترل PH، کلرآزاد و همچنین اندازه گیری جریان آب خام انجام می شود.

آب خام ابتدا وارد فیلتر کارتریج شده که ذرات با قطر بیش از ۵ میکرون حذف می گردند. بر روی فیلترهای کارتریج فشار سنجهای ورودی و خروجی جهت کنترل میزان گرفتگی وجود دارد که نباید افت فشار بیش از 15 PSI گردد. جنس این فیلترها پلی پروپیلن است و عمر مفید آن ها حدود ۲ ماه می باشد.

آب خروجی از فیلترهای کارتریج وارد دو دستگاه پمپ به صورت موازی می گردد. آبخروجی از پمپ اولی با فشار 3.5 اتمسفر و دبی ۴ متر مکعب وارد سیستم اسمز معکوس شده و آبخروجی از پمپ دوم با فشار 3.5 اتمسفر و دبی ۱ متر مکعب در ساعت وارد سیستم الکترولیز می شود.

۲-۲- واحد اسمز معکوس :

آب خام با دبی $4 \text{ m}^3/\text{h}$ و $\text{PH}=6.5$ ($3.4 \text{ m}^3/\text{h}$ آن، جریان آب تصفیه شده و $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ آب غلیظ شده برگشتی) بعد از تزریق اسید و آنتی اسکالانت و عبور از واحد پیش تصفیه وارد سیستم RO دو مرحله ای می گردد. واحد اسمز معکوس در داخل یک کانستینر 2.5×12 متر جا گرفته است. سل RO جهت جاگذاری غشاء ها به ابعاد مفید $2 \times 10 \text{ cm}$ وجود دارد که جنس غشاء های مورد استفاده از نوع Sul-C10 است. آب ورودی به سل بطور موازی با سطح غشاء تحت فشار قرار می گیرد و آب تصفیه شده (Permeate) حاصل از مرحله یک و دو با درصدی از آب مخلوط شده تا به حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی 40 میلیگرم در لیتر رسانده شود. آب تغلیظ شده (Concentrate) مرحله اول برای تصفیه مجدد وارد RO مرحله دوم شده و در نهایت آب تغلیظ مرحله دوم به عنوان مایع دفعی تخلیه گردد (شکل ۲-۱ و شکل ۲-۲). (۱۱۷)



شکل ۲-۱- شماتیک واحد اسمز معکوس طرح نیترات زدایی آب شرب گلشهر مشهد (۱۱۷)



شکل ۲-۲- تصویر پایلوت اسمز معکوس طرح نترات زدایی آب شرب گلشهر مشهد (۱۱۷)

۲-۳- واحد الکترو دیالیز

آب خام ورودی با دبی $1 \text{ m}^3/\text{h}$ و $\text{PH}=6.2$ ($0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ جریان آب تصفیه شده و $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ آب غلیظ شده برگشتی) پس از تزریق اسید و عبور از واحد پیش تصفیه وارد سیستم الکترو دیالیز می گردد.

پایلوت ED در داخل یک کانتینر به ابعاد 2.5×6 متر جای گرفته است.

در این واحد ۵۰۰ جفت سل وجود دارد که ضخامت سل های مجاور 2 mm و سل های وسط 3 mm می باشد. سل ها از ورقهای پلیمری با جنس پلکسی گلاس انتخاب شده اند.

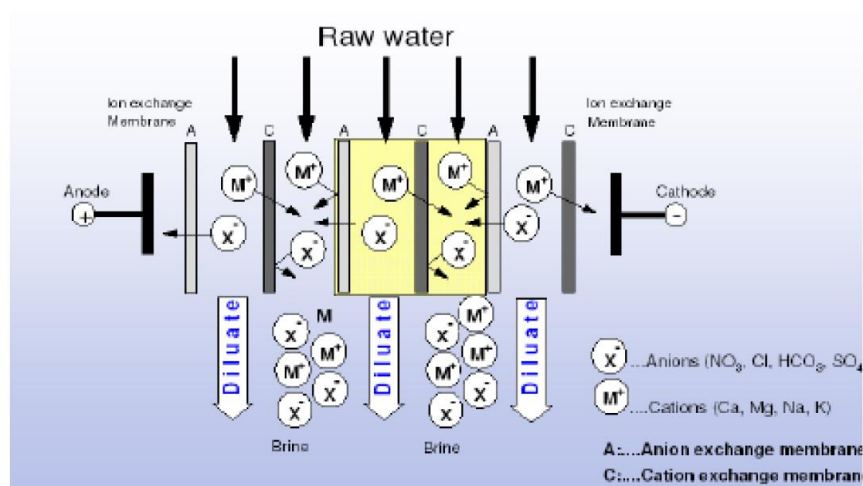
در الکترو دیالیز از دو نوع غشاء آنیونی و کاتیونی استفاده می شود که غشاء های آنیونی به رنگ کهربائی و غشاء های کاتیونی به رنگ زرد کمرنگ و از نوع EVR SP50 می باشد.

الکترودها از جنس پلاتین به صورت یک ورق به ضخامت 0.1 mm و سطح مقطع 4.3×4.3 میلی متر مربع بوده که هر ۳۰ دقیقه یکبار نیز جای آند و کاتد تعویض می گردد.

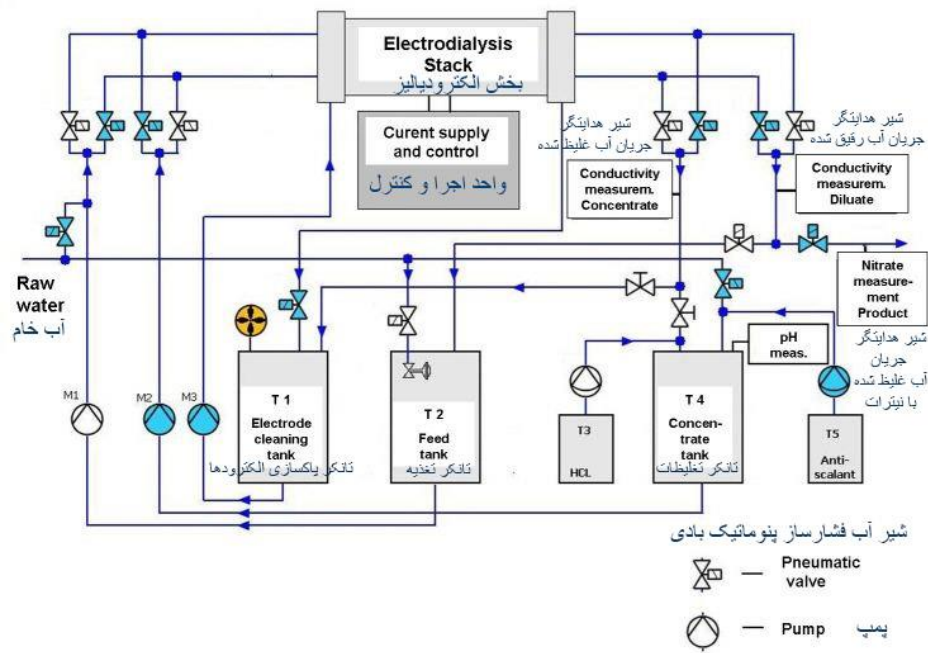
در این فرآیند نیاز به جریان برق مستقیم (DC) می باشد که از طریق یکسو کننده تامین گردیده است. یکسو کننده فوق قادر به تولید جریان یکسو با ولتاژهای مختلف می باشد. همچنین یک ولت متر و یک آمپر متر نیز به ترتیب به صورت موازی و سری در مدار نصب شده

است که اختلاف پتانسیل در الکترودها و شدت جریان عبوری از مدار را به طور دیجیتالی نشان می دهد. دقت ولت متر مورد استفاده تا 0.1 ولت و آمپر متر مورد استفاده تا 0.01 آمپر می باشد.

آبخری از واحد دارای نیترات در محدوده ۴۰ میلی گرم در لیتر است که نیازی به اختلاط با آب خام نیز ندارد (شکل های ۲-۳، ۲-۴ و ۲-۵) (۱۱۷)



شکل ۲-۳- یک واحد الکترودیالیز (۱۱۷)



شکل ۲-۴- شماتیک واحد الکترودیالیز طرح نیترات زدایی آب شرب گلشهر (۱۱۷)



شکل ۲-۵- تصویر پایلوت الکترودیالیز طرح نیترات زدایی آب شرب گلشهر مشهد (۱۱۷)

۲-۴- نانو ذرات آهن خنثی

نانو ذرات آهن خنثی (NZVI) برای تصفیه درجا و غیردرجای آب های زیرزمینی استفاده می شوند. این ماده همزمان یک جاذب و یک عامل احیا کننده است، همچنین موجب می شود که آلودگی های آلی به ترکیبات کربنی با درجه سمیت کمتری شکسته شوند و فلزات سنگین کلوخه شده، به سطح خاک بچسبند NZVI. را می توان برای تصفیه درجا مستقیماً به منابع آب های زیرزمینی تزریق کرد، یا می توان از آن درغشاها برای کاربردهای خارجی استفاده کرد. همچنین NZVI دو فلزی که در آن نانوذرات آهن با یک فلز ثانویه از قبیل پالادیم برای افزایش فعالیت آهن پوشیده می شوند، موجود است. NZVI، بسیار فعال بوده و سطح مخصوص بالایی نسبت به ZVI دانه ای دارد.

۱- تولید نانو کامپوزیت ها و دخل و تصرف در ساختار آنها برای جداسازی بسیاری از منابع آلاینده آب که بعنوان نمونه پژوهشهای انجام شده در این عرصه حاکی از حذف فلزات سنگین از جمله جیوه، سرب و آرسنیک می باشد.

۲- تولید الکترودهای با مساحت سطحی بالا که از طریق کنار هم قرار دادن نانو لوله های کربنی و دیگر ابتکارات طراحی که رسانای الکتریکی شده اند و قادرند نسبت به تامین آب شرب از دریا با مصرف انرژی کمتر (به میزان حداقل ۲۲ برابر کمتر از انرژی دستگاه اسمز معکوس و ۲۲۲ برابر کمتر از روش تقطیر (آب دریا را نمک زدایی کنند

۲-۵- حذف نیترات

استفاده از ۴ gr/lit نانوذرات آهن با قطر ۱۰-۱۰۰ nm (متوسط ۱۱ نانومتر) و سطح ویژه ۱ gr / 20/31 m در حذف نیترات از محیط های آبی، راندومان حذف بسیار بالایی داشته 1 میلی گرم بر لیتر - بطوریکه غلظت های اولیه ۱۲ ۹۲۲ میلی گرم بر لیتر در طی ۹ ساعت به رسیده است. در این فرآیند pH بعنوان پارامتری اساسی، احیاء نیترات را کنترل کرده بطوریکه در pH<4/5 طی ۹ ساعت تغییری در غلظت نیترات مشاهده نشده است. کنترل pH با تزریق اسید در طی واکنش در محدوده ۱۱ باعث افزایش سرعت و راندومان واکنش میشود.

۲-۶- حذف آلودگیها

NZVI میتواند برای فرآوری گستره وسیعی از آلودگیهای متداول زیستمحیطی، مثل متان کلردار، بنزن کلردار، Pesticide ها، رنگهای آلی، تریهالومتانها، PCB ها، آرسنیک، نیترات و فلزات سنگین از قبیل جیوه، نیکل و نقره استفاده شود. همچنین ممکن است توانایی کاهش پرتوهای رادیویی را داشته باشد. پالادیم پوشیده شده با NZVI نشان داده است که همه ترکیبات کلردار را در مدت هشت ساعت تا زیر مقادیر قابل رؤیت کاهش میدهد. این در حالی است که NZVI معمولی برای حذف بیش از ۳۳ درصد از این ترکیبات به ۱۱ ساعت نیاز دارد. نانوذرات نسبت به آلودگیها، برای یک دوره شش الی هشت هفته ای، فعال باقی میمانند NZVI نشان داده است که در گستره وسیعی از PH ها و دماهای خاک و مقادیر Nutrient مؤثر است.

۲-۷- مقدار تصفیه آب

مقدار آب زیرزمینی که NZVI میتواند فرآوری کند، وابسته به کیفیت آهن، شامل تعداد دفعاتی که استفاده مجدد شده است؛ نوع زیرلایه مورد استفاده، کیفیت آب معدنی برای تولید محلول قابل تزریق، شامل مقدار اکسیژن، مقدار و نوع ذرات ریز در محلول، است.

۲-۸- هزینه

NZVI حدوداً ۱۲ تا ۲۱ دلار به ازای هر کیلوگرم و پالادیم با NZVI بین ۱۸ تا ۲۱۱ دلار به ازای هر کیلوگرم هزینه دارد. اگر چه NZVI به طور قابل توجهی نسبت به ZVI ۹ دلار به ازای هر کیلوگرم هزینه دارند، گران است، اما از آن جا که مقادیر کمی از NZVI به دلیل سطح ویژه و واکنشپذیری بسیار بالای آن مورد نیاز است، از نظر اقتصادی بهصرفه است. در مقابل هر گرم پودر تجاری ZVI که سطحی کمتر از یک متر مربع دارد، NZVI ۹۹ مترمربع سطح واکنشپذیر داشته و / به ازای هر گرم ۱ سرعت تصفیه آن ده تا صد مرتبه سریعتر است

۲-۹- روش مصرف

استفاده درجا و غیردرجای از NZVI نسبتاً آسان است. برای کاربردهای درجا، پودر NZVI را برای تشکیل محلول آهن با آب در یک منبع مخلوط کرده، سپس با یک پمپ و چاه تزریق مستقیماً به خاک آلوده تزریق می‌کنیم. از آنجا که تجهیزات مشابه مورد استفاده برای دیگر موارد تزریقی موجود است، تجهیزات چاهی خاص مورد نیاز نیست. NZVI به دلیل داشتن ذرات کوچک تر نسبت به ZVI دانه ای، راحت تر تزریق شده، می‌تواند تا اعماق بیشتری نفوذ کند. همچنین نانوذرات NZVI می‌توانند در یک ماتریس جامد از قبیل کربن فعال، زئولیت، نانولوله های کربنی و دیگر مواد برای تولید غشاهایی با کاربرد غیر درجا ایمن شوند

۲-۱۰- نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی معمولاً به عنوان جاذب و نانوکاتالیست برای تصفیه آب بررسی شده اند. شرکت انگلیسی Nano Magnetis، نانوذرات مغناطیسی را تحت عنوان Magneto ferritin ارائه کرده و مشغول بررسی توانایی آن برای انجام اسمز پیش رونده forward osmosis (به عنوان گزینه ای با بازدهی انرژی برای اسمز معکوس است. در چنین سیستمی از نانو ذرات مغناطیسی برای تولید فشار اسمزی مورد نیاز برای آب از میان یک غشای فیلتراسیون استفاده شده اند. برخلاف اسمز معکوس که برای تولید فشار اسمزی نیازمند انرژی ورودی است.

۲-۱۱- روش مصرف

هنوز برای Magneto ferritin هیچ سیستم قطعی ای طراحی نشده است؛ اما برخی منابع اشاره می‌کنند که نانوذرات مغناطیسی در یک طرف غشاء برای ایجاد غلظت، به صورت غیرتعدالی به منبع آب اضافه شده اند. این اختلاف غلظت فشار اسمزی مورد نیاز برای راندن آب منبع از میان غشاء را ایجاد خواهد کرد. سپس نانوذرات می‌توانند با استفاده از میدان مغناطیسی از آب خالص سازی شده، بازیافت شوند

Magneto ferritin با توانایی اسمز پیشرونده، برای نمکزدایی در نظر گرفته شده است؛ اگرچه با توجه به به نوع غشای مصرفی قادر به حذف آلودگیهای دیگر نیز هست. مقدار تصفیه آب شرکت Nano Magnetcs اشاره میکند که Magneto ferritin را میتوان از آب، بازیافت و بدون هیچ محدودیت ویژه‌ای و باره استفاده کرد.

۲-۱۲- هزینه

اطلاعات خاصی نسبت به هزینههای Magneto ferritin در دسترس نیست؛ اما به گفته شرکت Nano Magnetcs عمر طولانی و استفاده مجدد این مواد آنها را نسبت به اسمز معکوس از لحاظ هزینه بسیار مناسبتر نموده است. همچنین اسمز پیشرونده هزینههای مرتبط با انرژی را تا ۱۲ درصد هزینههای اسمز معکوس کاهش میدهد.

۲-۱۳- نانوذرات

نانوذرات از ده ها یا صدها اتم یا مولکول و با اندازه ها و مورفولوژی های مختلف (آمورف، کریستالی، کروی شکل، سوزنی شکل و ...) ساخته شده است. اغلب نانوذرات که به طور تجاری مورد استفاده قرار می گیرند، به شکل پودر خشک و یا به صورت بخش مایع می باشند

۲-۱۴- خواص نانوذرات

با گذر از میکرو ذرات به نانوذرات، با تغییر بر خی از خواص فیزیکی روبه رو می شویم که دو مورد مهم از آنها عبارتند از:

افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم های واقع در سطح ذره به رفتار اتم های درونی می شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می گذارد. افزایش سطح، واکنش پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می دهد زیرا تعداد مولکولها یا اتمهای موجود در سطح در مقایسه با تعداد اتمها یا مولکولهای موجود در توده نمونه بسیار زیاد

است، به گونه ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره یا کلوخه ای شدن دارند. به عنوان مثال در مورد نانوذرات فلزی، به محض قرار گیری در هوا، به سرعت اکسید می شوند در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانوذرات، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، یک پایدار کننده را بایستی به آنها اضافه کرد که آنها را قادر می سازد تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند. البته این خاصیت مزایایی هم در بر دارد. مساحت سطحی زیاد، عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی همچون الکترودها می باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت میتوان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود بخشید و یا در تولید نانوکامپوزیت ها با استفاده از این ذرات، پیوندهای شیمیایی مستحکم تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار شده و استحکام آن به شدت افزایش می یابد. علاوه بر این، افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم های ذرات می شود. تغییر در فاصله بین اتم های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات، تأثیر متقابلی در خواص ماده دارد. تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می دهد. این امر در خواص ترمودینامیکی ماده (مثل نقطه ذوب) تأثیر گذار است. به محض آنکه ذرات به اندازه کافی کوچک شوند، شروع به رفتار مکانیک کوانتومی می کنند.

خواص نقاط کوانتومی مثالی از این دست است. نقاط کوانتومی کریستال هایی در اندازه نانو می باشد که از خود نور ساطع می کنند. انتشار نور توسط این نقاط در تشخیص پزشکی کاربرد های فراوانی دارد. این نقاط گاهی اتم های مصنوعی نامیده می شوند؛ چون الکترونهای آزاد آنها مشابه الکترونهای محبوس در اتمها، حالات گسسته و مجازی از انرژی را اشغال می کنند.

علاوه بر این، کوچک تر بودن ابعاد نانوذرات از طول موج بحرانی نور، آنها را نامرئی و شفاف می نماید. این خاصیت باعث شده است تا نانوذرات برای مصارفی چون بسته بندی، مواد آرایشی و روکش ها مناسب باشند. مواد در مقیاس نانو، رفتار کاملاً متفاوت، نامنظم و کنترل نشده ای از خود بروز می دهند. با کوچکتر شدن ذرات خواص نیز تغییر خواهد کرد. مثلاً فلزات، سخت تر و سرامیک نرم تر می شود.

5- نانوذرات آهن اکسید کاربرد زیست محیطی گستردهای دارند. برای تولید این نانوذرات از روشهای گوناگونی استفاده میشود؛ مانند محلول شیمیایی مرطوب، تفت کافت لیزری، رسوبگیری بخار شیمیایی و همرسوبی، به تازگی از تجزیه ی ترکیبات آلی فلزی (دارای نانوذرات آهن اکسید) دردمای بالا استفاده میشود. کنترل اندازه ذرات با انواع واکنشهای دمایی به دست می آید، ویژگیهای مغناطیسی مواد، با کوچک شدن اندازهی ذرات در حد نانومتر، تابع اندازهی ذرات میشود. از ویژگیهای نانوذرات آهن اکسید خاصیت سوپراپارامغناطیسی آنها است، که باعث میشود با به کاربردن میدان مغناطیسی، از آب تصفیه شده جداسازی شوند

۲-۱۶- نانوذرات آهن صفر ظرفیتی درمقابله با نیترات

تخلیه ی فاضلابهای بهداشتی و برخی فاضلابهای صنعتی میتواند باعث افزایش غلظت نیترات در آبهای زیر زمینی و دیگر منابع پذیرنده شود. بالاترین غلظت مجاز نیترات در آب بر حسب ازت ۲۲ میلی گرم بر لیتر است. در سامانه های تصفیه ی کنونی نظیر تعویض یونی، اسمز معکوس و الکترودیالیز، هزینه های بهره برداری بالایی دارند و نیز تولید لجن می نمایند. کاهش شیمیایی نیترات به کمک نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، روشی مفید برای پاکسازی آبهای آلوده به نیترات است.

فصل سوم

یافته ها

یافته ها :

برای این پژوهش که یک نوع مطالعه توصیفی-مقطعی و تحقیقاتی می باشد، از آب خام ورودی، تصفیه شده و غلیظ شده هر دو سیستم جمعاً 27 نمونه برداشت شد. بدین صورت که برای سیستم اسمز معکوس، از آب خام ورودی به سیستم ۱ نمونه، از آب خروجی از سیستم ۵ نمونه و از آب غلیظ شده سیستم نیز ۳ نمونه و همچنین برای سیستم الکترو دیالیز، از آب خام ورودی به سیستم ۱ نمونه، از آب خروجی از سیستم ۱۳ نمونه و از آب غلیظ شده سیستم نیز ۴ نمونه برداشت گردید. نمونه های مذکور به آزمایشگاه مستقر در محل منتقل شده و در آزمایشگاه، آزمایش های هدایت الکتریکی، PH، نیترات، بیکربنات، سولفات، کلرور، فسفات، کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم انجام شد. کلیه شرایط نمونه برداری و آزمایش نمونه ها بر اساس دستور العمل کتاب روش های استاندارد برای آزمایشهای آب و فاضلاب انجام پذیرفت (۱۱۸).

جدول ۳-۱- نتایج کیفیت آب خام ورودی به سیستم اسمز معکوس (۱۱۷)

پارامتر	واحد	مقدار
هدایت الکتریکی	$\mu\text{s}/\text{cm}$	۱۶۵۰
pH	-	۷/۴
نیترات	mg/l	۱۳۸/۸
بیکربنات	mg/l	۳۴۵/۳
سولفات	mg/l	۱۶۰
کلرور	mg/l	۲۰۰
کلسیم	mg/l	۱۵۲
منیزیم	mg/l	۴۹/۸
سدیم	mg/l	۱۲۰
پتاسیم	mg/l	۲/۲
دما	$^{\circ}\text{C}$	۱۴/۲

جدول ۳-۲- نتایج کیفیت آب خروجی (تصفیه شده) از سیستم اسمز معکوس (۱۱۷)

پارامتر	مراحل نمونه برداری واحد	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	میانگین
هدایت الکتریکی	μs/cm	۱۴۲۰	۱۱۲۵	۱۱۴۰	۱۱۹۰	۱۰۵۰	۱۱۱۵±۱۴۰
pH	-	۷/۸	۷/۵	۷/۶	۷/۸	۷/۶	۷/۷±۰/۱
نیترات	mg/l	۱۶/۳	۱۹/۵	۶/۵	۱۱/۱	۱۰/۳	۱۲/۷±۵/۱
بیکربنات	mg/l	۳۲/۹	۲۵/۶	۲۶/۲	۱۱	۱۲/۲	۳۱/۶±۹/۶
سولفات	mg/l	۸/۸	۵	۵	۵	۵	۵/۸±۱/۷
کلرور	mg/l	۱۱/۸	۵	۵	۵	۵	۶/۴±۳
کلسیم	mg/l	۱۱/۲	۶/۴	۳/۲	۳/۲	۲	۵/۲±۳/۷
منیزیم	mg/l	۳/۴	۱/۵	۲	۱	۲	۲±۰/۹
سدیم	mg/l	۱۲/۱	۱۲/۴	۵/۳	۷/۲	۷/۲	۸/۸±۳/۲
پتاسیم	mg/l	۰/۲	۰/۳	۰/۱	۰/۲	۰/۲	۰/۲±۰/۱
دما	°C	۱۲/۲	۱۲/۷	۱۵/۸	۲۳/۹	۲۵/۸	۱۸/۲±۶/۲

جدول ۳-۳- نتایج کیفیت آب تغلیظ شده سیستم اسمز معکوس (۱۱۷)

پارامتر	مراحل نمونه برداری واحد	اول	دوم	سوم	میانگین
هدایت الکتریکی	μs/cm	۴۱۱۰	۴۰۵۰	۴۱۳۰	۴۰۹۶/۷±۴۱/۶
pH	-	۷/۵	۷/۴	۷/۶	۷/۵±۰/۱
نیترات	mg/l	۵۸۵	۵۸۷	۳۷۳	۵۱۵±۱۲۳
بیکربنات	mg/l	۱۴۹۵	۱۳۰۵	۱۰۰۷	۱۲۶۹±۲۴۶
سولفات	mg/l	۶۹۸	۵۸۰	۴۶۰	۵۷۹/۳±۱۱۹
کلرور	mg/l	۸۵۸	۱۰۱۰	۵۷۹	۸۱۵/۷±۲۱۸/۶
کلسیم	mg/l	۶۵۶	۶۷۶	۴۲۰	۵۸۴±۱۴۲/۴
منیزیم	mg/l	۲۱۹/۵	۲۲۲	۱۵۸,۵	۲۰۰±۳۶
سدیم	mg/l	۴۹۹	۵۰۵	۳۲۹	۴۴۴/۳±۹۹/۹
پتاسیم	mg/l	۱۰/۲	۹/۸	۸/۲	۹/۴±۱/۱
دما	°C	۱۲/۷	۲۵/۸	۲۴	۲۰/۸±۷/۱

جدول ۳-۴- نتایج کیفیت آب خام ورودی به سیستم الکترودیالیز (۱۱۷)

پارامتر	واحد	مقدار
هدایت الکتریکی	$\mu\text{s/cm}$	۱۵۴۶
pH	-	۷/۶
نیترات	mg/l	۱۲۷
بیکربنات	mg/l	۳۲۴/۵
سولفات	mg/l	۱۵۷
کلور	mg/l	۱۸۹
کلسیم	mg/l	۱۴۰
منیزیم	mg/l	۴۸/۸
سدیم	mg/l	۱۱۳
پتاسیم	mg/l	۲/۲
دما	$^{\circ}\text{C}$	۱۴/۲

جدول ۳-۵- نتایج کیفیت آب خروجی (تصفیه شده) از سیستم الکترو دیالیز (۱۱۷)

پارامتر	مراحل نمونه برداری		اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم	هفتم	هشتم	نهم	دهم	یازدهم	دوازدهم	سیزدهم	میانگین
	واحد															
هدایت الکتریکی	μs/cm	۹۸۰	۱۱۵۰	۱۲۸۰	۱۴۲۴	۱۳۱۲	۱۰۹۷	۱۵۴۷	۱۱۱۶	۷/۳	۷/۳	۷/۳	۷/۸	۷/۴	۷/۳	۱۲۹۰
pH	-	۷/۳	۷/۵	۷/۲	۷/۳	۷/۵	۷/۴	۷/۴	۷/۳	۷/۳	۷/۲	۷/۳	۷/۸	۷/۴	۷/۳	۷/۴±۰/۲
نیترات	mg/l	۱۰۱	۶۰/۳	۷۴/۳	۸۵/۵	۵۱/۸	۳۹/۴	۱۰۸/۳	۴۹/۴	۴۹/۴	۴۹/۴	۲۸/۶	۷۰	۶۰/۳	۱۰۰/۷	۶۷/۶±۳۰/۱
نیترات	mg/l	۳۳۵	۳۱۳/۵	۳۰۹/۹	۳۲۵/۷	۳۰۲/۶	۲۸۰/۶	۲۱۹/۶	۲۸۰/۸	۲۸۰/۸	۲۸۰/۸	۲۵۰/۱	۳۰۲/۶	۳۱۳/۵	۳۳۴/۳	۳۰۳/۷±۴۰/۴
سولفات	mg/l	۱۵۸	۱۵۵/۶	۱۵۳	۱۵۲/۹	۱۵۴	۱۴۵/۸	۱۵۳/۴	۱۴۶/۷	۱۴۶/۷	۱۴۶/۷	۱۴۲	۱۵۱/۷	۱۵۵/۶	۱۵۸/۸	۱۵۱±۵/۳
کلرور	mg/l	۱۶۶	۱۲۷/۶	۱۴۵	۱۶۰/۱	۱۱۷/۴	۹۷/۶	۱۷۳/۸	۱۰۲/۲	۱۰۲/۲	۱۰۲/۲	۶۵/۳	۱۲۹/۶	۱۲۷/۶	۱۶۶/۶	۱۲۹/۳±۳۲/۵
کلسیم	mg/l	۱۲۸	۱۰۰	۱۰۸/۸	۱۱۶/۸	۸۸/۸	۷۵/۲	۱۳۳/۶	۸۱/۶	۸۱/۶	۸۱/۶	۶۰	۱۰۰/۸	۱۰۰	۱۲۸/۸	۱۰۰/۳±۳۲/۶
منیزیم	mg/l	۴۳/۴	۳۶/۶	۴۱	۴۲/۹	۳۶/۶	۳۱/۲	۴۵/۴	۲۹/۳	۲۹/۳	۳۲/۲	۲۲/۹	۳۶/۱	۳۶/۶	۴۳/۴	۳۶/۷±۶/۴
سدیم	mg/l	۱۲۰	۱۱۴/۴	۱۱۰/۳	۱۱۵/۸	۱۱۴/۴	۱۱۰/۳	۱۱۸/۶	۱۰۸/۹	۱۰۸/۹	۱۱۰/۳	۱۱۷	۱۱۳	۱۴۴/۴	۱۲۰	۱۱۶/۷±۹/۱
پتاسیم	mg/l	۲/۱	۲	۲/۲	۲/۱	۱/۹	۱/۸	۲/۱	۱/۸	۱/۸	۲	۲	۲	۲	۲/۱	۲±۰/۱
دما	°C	۱۲/۶	۱۲	۲۵/۸	۱۷/۱	۱۶/۸	۱۷/۱	۱۷	۱۸	۱۸	۱۸/۶	۱۷/۸	۱۶/۶	۱۵	۱۴/۷	۱۶/۹±۳/۴

جدول ۳-۶- نتایج کیفیت آب غلیظ شده سیستم الکترو دیالیز (۱۱۷)

پارامتر	مراحل نمونه برداری واحد	اول	دوم	سوم	چهارم	میانگین
هدایت الکتریکی	$\mu\text{s}/\text{cm}$	۴۲۴۰	۴۳۶۰	۴۱۶۰	۴۲۶۰	$4255 \pm 82/3$
pH	-	۶/۶	۶/۵	۶/۵	۶/۶	$6/5 \pm 0/1$
نیترات	mg/l	۵۲۴	۵۵۲	۵۸۳	۵۹۶	$563/8 \pm 32/3$
بیکربنات	mg/l	۲۴۰	۲۸۴/۳	۲۶۲/۳	۲۲۲	$252/4 \pm 26/7$
سولفات	mg/l	۲۳۳	۱۸۶	۱۹۰	۱۷۹	$197 \pm 24/4$
کلرور	mg/l	۹۵۱	۹۰۷	۸۶۶	۵۰۱	$806/3 \pm 206/4$
کلسیم	mg/l	۴۸۴	۵۰۴	۴۷۶	۲۷۶	$435 \pm 106/7$
منیزیم	mg/l	۱۴۸/۷	۱۴۱/۴	۱۳۴/۱	۸۰/۵	$126/2 \pm 31$
سدیم	mg/l	۱۷۵/۲	۱۶۴/۴	۱۶۴/۴	۱۳۵	$159/8 \pm 17/2$
پتاسیم	mg/l	۶/۴	۷/۲	۷/۲	۳/۶	$6/1 \pm 1/7$
دما	$^{\circ}\text{C}$	۲۳	۲۳/۸	۲۴	۲۴	$23/7 \pm 0/5$

جدول ۳-۷- مقایسه اسمز معکوس و الکترو دیالیز بر اساس پارامترهای مختلف (۱۱۷)

پارامتر های مورد بررسی	RO	EDR
کمترین احتمال آلودگی میکروبی در شبکه	***	***
عدم آلودگی زیست محیطی ناشی از فاضلاب تولید شده	***	***
تجربه جهانی در تولید بیش از یک متر مکعب بر ثانیه و امکان رقابت در بازار جهان	***	**
کاهش تمام آنیون ها و کاتیون ها	***	**
بهره برداری Online و آسان	***	**
عدم نیاز به نیروی بهره بردار و متخصص	***	*
استفاده از امتیاز هزینه کم برق صنعتی جهت آب شرب	***	***

*** زیاد ** متوسط * کم

هزینه لازم جهت هردو سیستم، شامل هزینه سرمایه گذاری اولیه و هزینه بهره برداری و نگهداری می باشد. هزینه سرمایه گذاری اولیه، شامل هزینه ساختمانی و هزینه ابزار و وسایل برقی و مکانیکی می باشد. هزینه بهره برداری و نگهداری نیز شامل هزینه نیروی

انسانی (کارگران و پرسنل متخصص)، مواد شیمیایی، تعمیر و تعویض تجهیزات مکانیکی و برقی، تعمیرات ساختمانی، تعویض غشاء و انرژی است. لازم به ذکر است که با توجه به عمر مفید تجهیزات، دوره طرح در هردو سیستم ۱۵ سال در نظر گرفته شده ولی عمر مفید غشاء های اسمز معکوس ۳ سال می باشد.

در هر دو سیستم هزینه تعمیر و تعویض تجهیزات مکانیکی و برقی و هزینه تعمیرات ساختمانی بطور سالانه، به ترتیب ۰.۵٪ و ۰.۲٪ هزینه سرمایه گذاری در نظر گرفته شده است. هزینه نیروی انسانی در سیستم اسمز معکوس و الکترو دیالیز بطور سالانه به ترتیب ۱۰٪ و ۷٪ هزینه سرمایه گذاری می باشد. هزینه های سرمایه گذاری و مواد مصرفی از شرکت های فروشنده معتبر و شرکت مسئول پروژه استعلام شده است. هزینه هر کیلو وات برق مصرفی بر اساس تعرفه وزارت نیرو در سال ۱۳۸۸ و بدون در نظر گرفتن یارانه مد نظر بوده است.

جدول ۳-۸- مقایسه هزینه مواد شیمیایی مصرفی سیستم اسمز معکوس و الکترو دیالیز (۱۱۷)

ردیف	دسته	مصرف در شبانه روز	مصرف در سال (لیتر هریتر (ریال)	ه در سال (میلیون)	کل در سال (میلیون)
۴	بریدریک	۴/۴	۱۶۰۶	۲۵۰۰	۴/۰۱۵
	آنتی اسف	۷/۵	۲۷۳۸	۷۰۰۰	۱۹۱/۶۲۵
	اسید س	۰/۰۶۶	۲۴	۹۰۰۰	۲/۱۶
		۰/۰۶۶	۲۴	۶۵۰۰	۰/۱۵۶
۱	بریدریک	۲	۷۳۰	۲۵۰۰	۱/۸۵۲

جدول ۳-۹- مقایسه هزینه برق مصرفی سیستم الکترو دیالیز و اسمز معکوس (۱۱۷)

سیستم	ظرفیت (m ³ /h)	برق مصرفی در شبانه روز	برق مصرفی در سال (هر کیلو وات برق مصرفی)	هزینه کل در سال (میلیون ریال)
RO	۴	۱۱۴	۴۱۶۱۰	۳۲/۱۶
EDR	۱	۴۹	۳۱۸۵	۲/۴۶

جدول ۳-۱۰- هزینه سرمایه گذاری سیستم های اسمز معکوس و الکترو دیالیز (۱۱۷)

سیستم	ظرفیت (m ³ /h)	هزینه ساختمانی	هزینه ابزار برقی و مکانیکی	کل هزینه سرمایه گذاری
RO	۴	۱۴۷۳/۵	۲۷۳۶/۵	۴۲۱۰
EDR	۱	۵۵۵	۱۲۹۵	۱۸۵۰

جدول ۱۱-۳- هزینه بهره برداری و نگهداری سالیانه سیستم های اسمز معکوس و الکترو دیالیز (میلیون ریال) (۱۱۷)

سیستم	ظرفیت (h ³ /h)	مواد شیمیایی مصرف	برق مصرفی	نیروی انسانی و تعویض تجهیزات	ساختمانی	مویض غشاء و کاتد هزینه بهره برداری و نگ	
RO	۴	۱۹۷/۹۵۶	۳۲/۱۶	۴۲۱	۲۱۰/۵	۸۴/۲	۹۶۴/۵۱۶
EDR	۱	۱/۸۵۲	۲/۴۶	۱۲۹/۵	۹۲/۵	۳۷	۲۶۹/۶۱۲

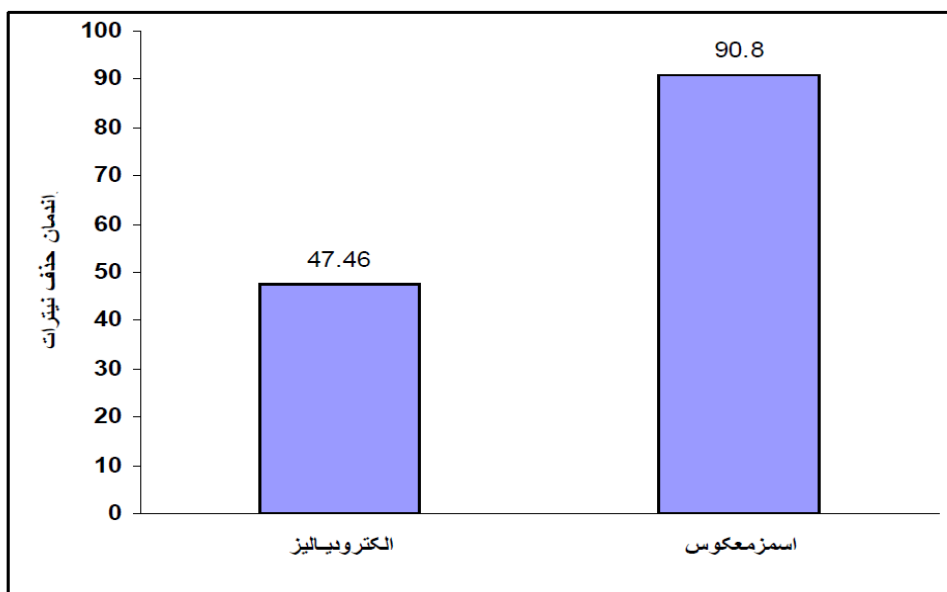
جدول ۱۲-۳- هزینه کل سیستم های اسمز معکوس و الکترو دیالیز (میلیون ریال) (۱۱۷)

سیستم	ظرفیت (h ³ /h)	هزینه کل سرمایه گذانه بهره برداری و نگهداری	بهره برداری و نگهداری	کل سرمایه گذاری و بهره برداری و نگهداری
RO	۴	۴۲۱۰	۹۶۴/۵۱۶	۱۸۶۷۷/۷۴
EDR	۱	۱۸۵۰	۲۶۹/۶۱۲	۵۸۹۴/۱۸

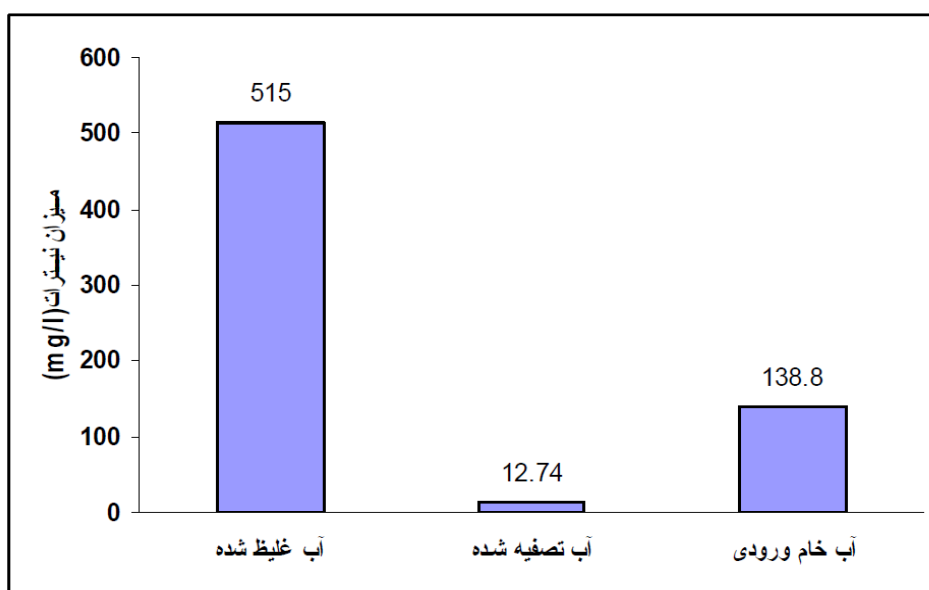
جدول ۱۳-۳- هزینه هر متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم های اسمز معکوس و الکترو دیالیز (ریال) (۱۱۷)

سیستم	بر اساس هزینه سرمایه گذاری	بر اساس هزینه بهره برداری	بر اساس هزینه کل
RO	۹۴۲۳/۴	۳۲۳۸۳/۶۹	۴۱۸۰۷/۱
EDR	۲۸۱۵۸/۲۹	۶۱۵۵۵/۲۵	۸۹۷۱۳/۵۴

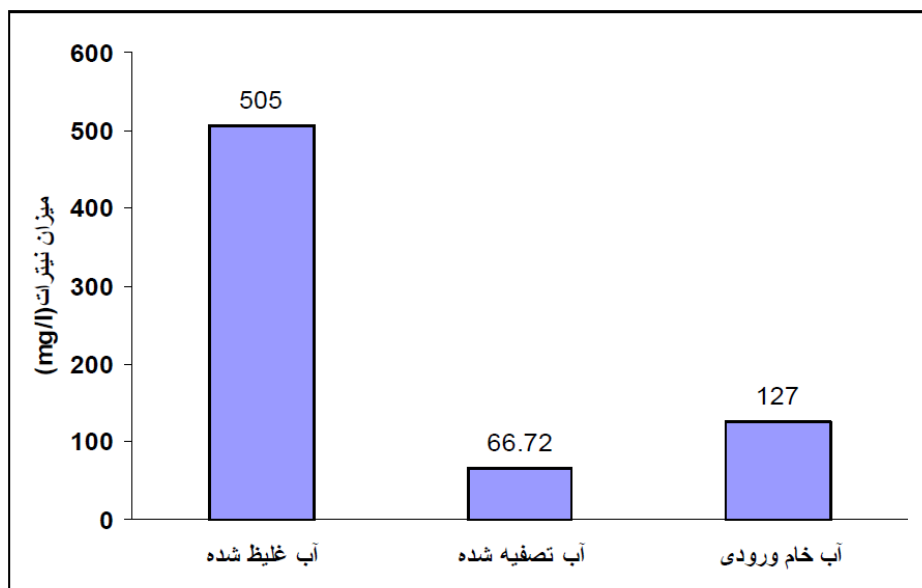
در اسمز معکوس میزان غلظت نیترات در آب ورودی از 138.8 mm/l به 12.74 mg/l در آب تصفیه شده رسید که راندمان حذف 90.8٪ را نشان می دهد. درحالیکه در سیستم الکترو دیالیز مقدار آنیون نیترات از 127 mg/l در آب ورودی به 66.72 mg/l در آب تصفیه شده تقلیل یافت که راندمان حذف 47.46٪ را نشان می دهد.



نمودار ۳-۱- مقایسه راندمان سیستم اسمز معکوس و الکترو دیالیز در حذف نیترات (۱۱۷)

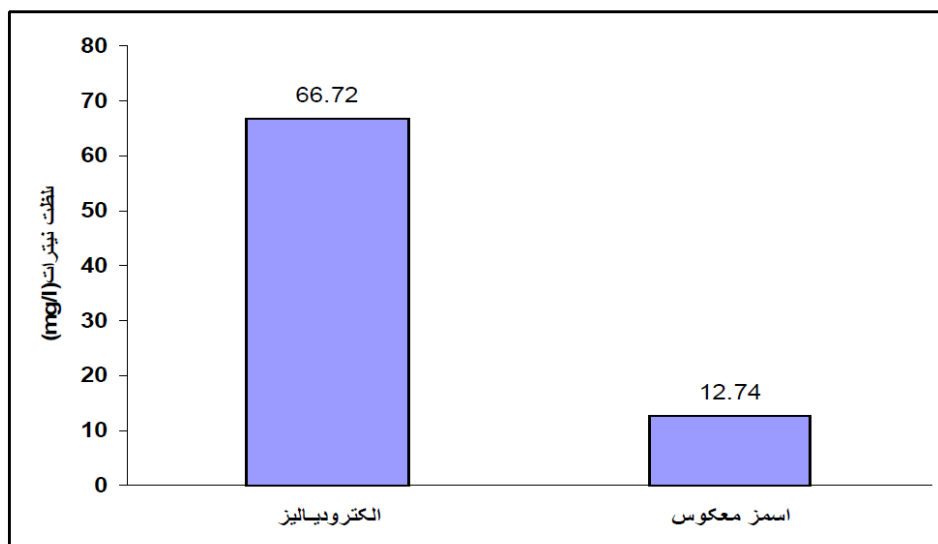


نمودار ۳-۲- میزان نیترات در آب ورودی، تصفیه شده و غلیظ شده سیستم اسمز معکوس (۱۱۷)

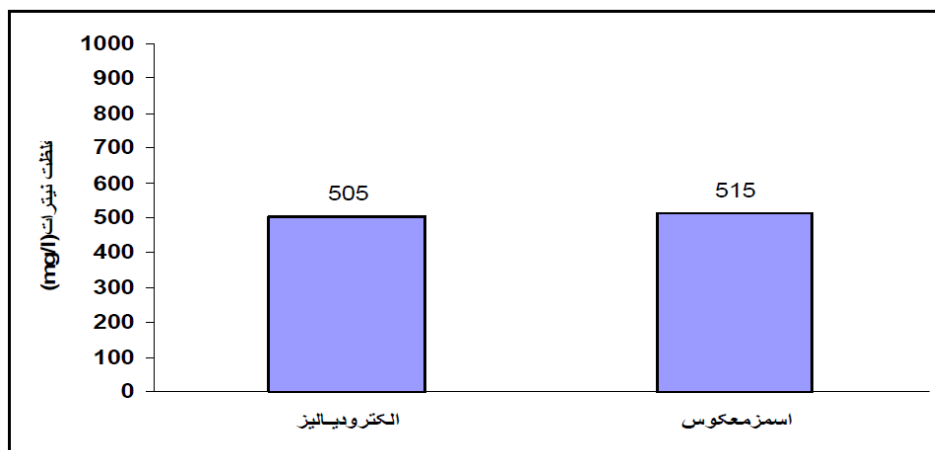


نمودار ۳-۳- میزان نیترات در آب ورودی، تصفیه شده و غلیظ شده در سیستم الکترودیالیز (۱۱۷)

با آزمایشاتی که بر روی آب تغلیظ شده در هر دو سیستم بعمل آمد میزان غلظت نیترات در آب دفعی سیستم RO، 515 mg/l و در سیستم EDI، 505 mg/l نشان داده شد که نمایانگر این امر است که میزان نیترات موجود در پساب دفعی (آب تغلیظ شده) در هر دو سیستم تفاوت چندانی با هم ندارد.

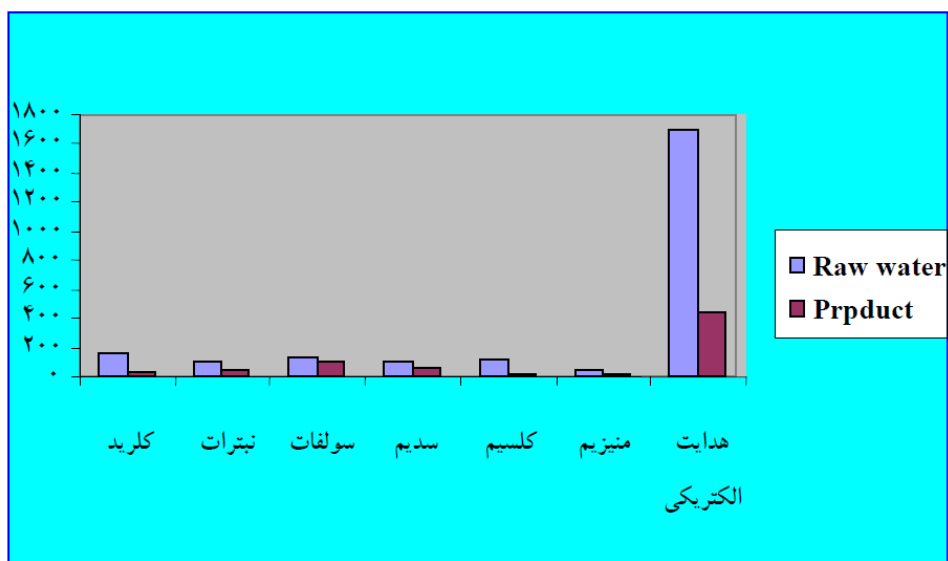


نمودار ۳-۴- مقایسه میانگین غلظت نیترات آب تصفیه شده سیستم اسمز معکوس و الکترودیالیز (۱۱۷)

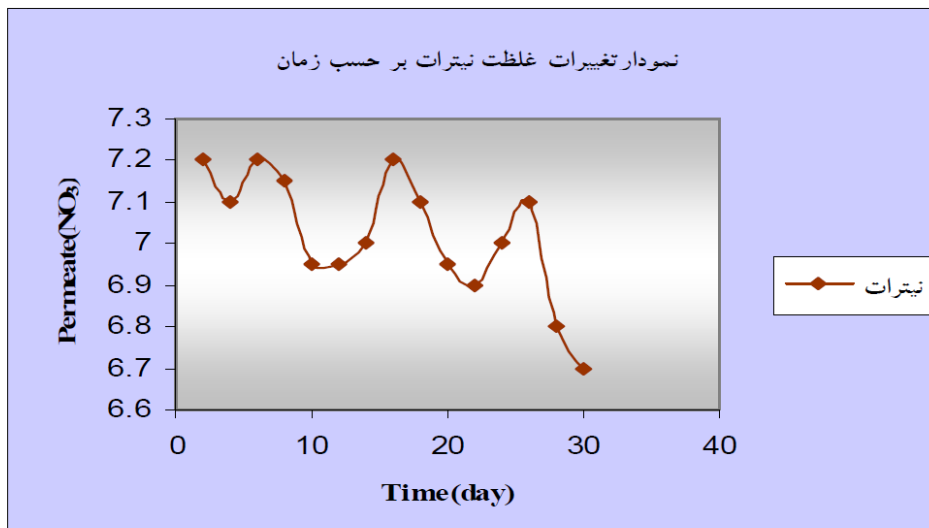


نمودار ۳-۵- مقایسه میانگین غلظت نیترات آب غلیظ شده سیستم اسمز معکوس و الکترو دیالیز (۱۱۷)

در سیستم اسمز معکوس راندمان حذف بی کربنات، سولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم به ترتیب ۹۳.۷٪، ۹۶.۸٪، ۹۶.۵٪، ۹۶٪، ۹۲.۶٪ و ۹۱٪ می باشد.

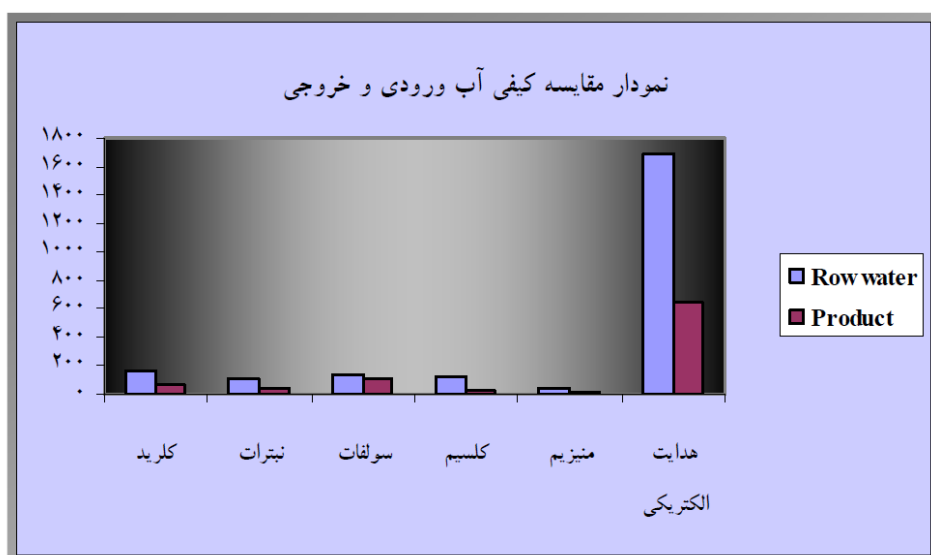


نمودار ۳-۶- مقایسه کیفیت آب ورودی و خروجی سیستم اسمز معکوس (۱۱۷)

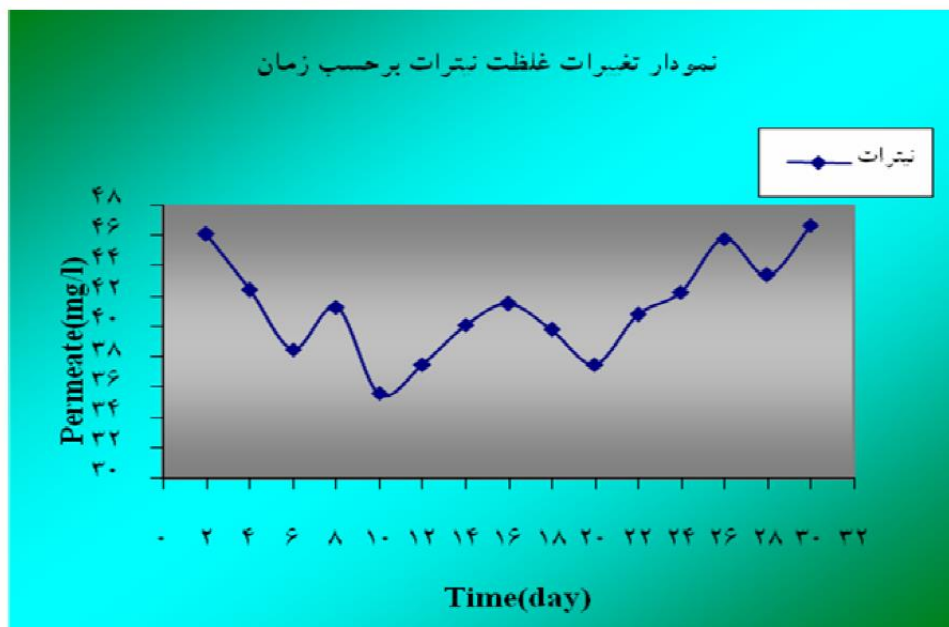


نمودار ۳-۷- تغییرات غلظت نیترات بر حسب زمان در سیستم اسمز معکوس (۱۱۷)

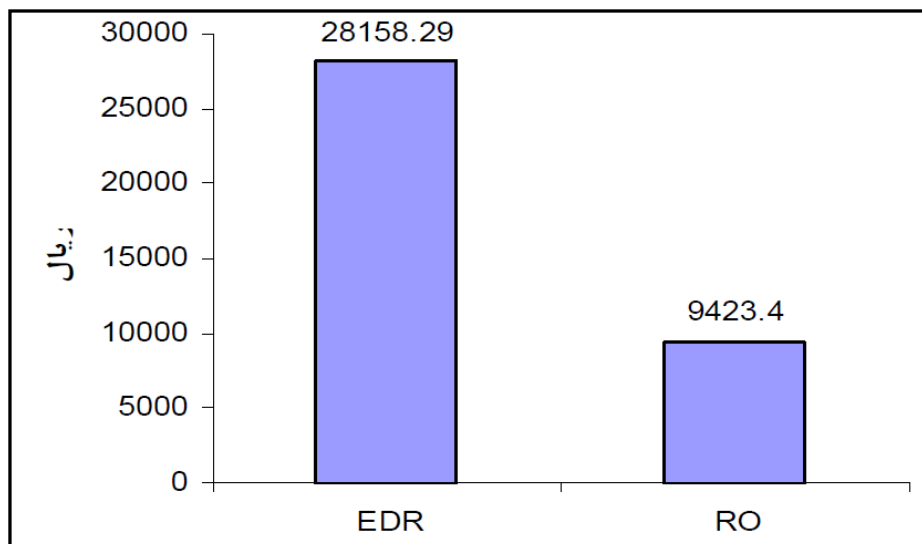
در سیستم الکترودیالیز راندهمان حذف بی کربنات، سولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم به ترتیب ۱۶٪، ۵٪، ۳۱٪، ۲۹٪، ۲۵٪، ۹.۷٪ و ۱۰٪ می باشد.



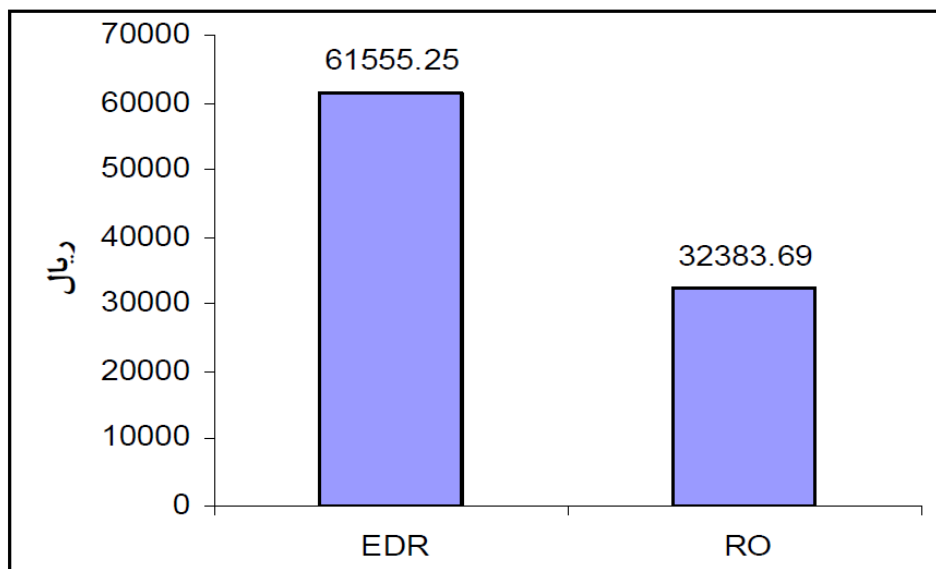
نمودار ۳-۸- مقایسه کیفیت آب ورودی و خروجی سیستم الکترودیالیز (۱۱۷)



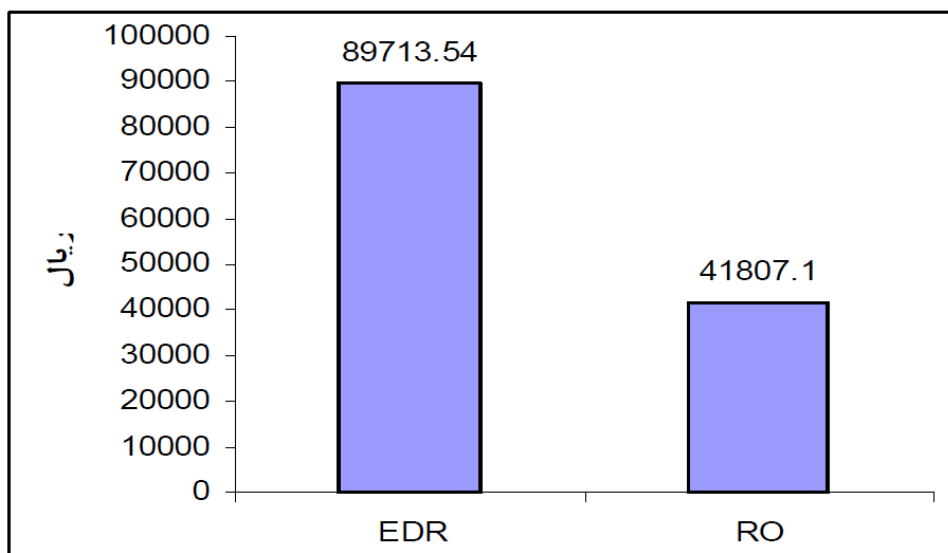
نمودار ۳-۹- تغییرات غلظت نیترات بر حسب زمان در سیستم الکترو دیالیز (۱۱۷)



نمودار ۳-۱۰- مقایسه هزینه هر متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم های اسمز معکوس و الکترو دیالیز بر اساس هزینه سرمایه گذاری (۱۱۷)



نمودار ۳-۱۱- مقایسه هزینه هر متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم های اسمز معکوس و الکترو دیالیز بر اساس هزینه بهره برداری و نگهداری (۱۱۷)



نمودار ۳-۱۲- مقایسه هزینه هر متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم های اسمز معکوس و الکترو دیالیز بر اساس هزینه کل (۱۱۷)

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

بحث و نتیجه گیری از مقایسه و راندمان و بهره وری تصفیه آب در فرآیندهای اسمز معکوس و الکترو دیالیز:

نتایج نشان داد که در سیستم اسمز معکوس، میانگین میزان نیتрат آب تصفیه شده کمتر از (حدود یک پنجم) سیستم الکترو دیالیز است. راندمان حذف نیترات در سیستم اسمز معکوس حدود دو برابر الکترو دیالیز بدست آمده است. از طرف دیگر میزان آب بازیابی (آب تصفیه شده تقسیم بر آب خام ورودی به سیستم) در سیستم اسمز معکوس و الکترو دیالیز به ترتیب 85٪ و 50٪ محاسبه شده است. بنابراین کارایی سیستم اسمز معکوس در کاهش نیترات آب آشامیدنی به مراتب بهتر از سیستم الکترو دیالیز می باشد.

میزان نیترات موجود در پساب دفعی (آب تغلیظ شده) در هر دو سیستم تفاوت چندانی با هم ندارد.

در سیستم اسمز معکوس راندمان حذف بی کربنات، سولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم به ترتیب 93.7٪، 96.8٪، 96.5٪، 96٪، 92.6٪ و 91٪ می باشد که این میزان در سیستم الکترو دیالیز به ترتیب 6٪، 5٪، 31٪، 29٪، 25٪، 9.7٪ و 10٪ می باشد.

بنابراین سیستم اسمز معکوس، همانند کاهش میزان نیترات، در کاهش میزان سایر پارامترها نیز راندمان بالاتری نسبت به الکترو دیالیز دارد.

بهره برداری و نگهداری سیستم اسمز معکوس نسبت به الکترو دیالیز آسانتر و به نیروی متخصص کمتری نیاز دارد، هرچند که تعداد نیروی غیر متخصص در سیستم اسمز معکوس بیشتر است.

در تحقیقی که توسط آقای علی ترابیان در سال ۱۳۸۵ انجام شد، اثرات افزایش غلظت نیترات و سایر آنیونها بر راندمان حذف نیترات در سیستم RO بررسی شد. نتایج این بررسی نشان داد که افزایش غلظت نیترات ورودی سبب پایین آمدن راندمان سیستم می شود به طوری که راندمان حذف از 93.5 درصد به 82.5 درصد می رسد. افزایش غلظت آنیونها از جمله سولفات هم باعث کاهش راندمان سیستم می شود. اما در هر صورت اگر غلظت نیترات

ورودی در محدوده نرمالی باشد بالاترین راندمان حذف یعنی 93.5 درصد خواهد بود(۹).
با توجه به کاهش راندمان 82.5 درصد در صورت بالا بودن مقدار نیترات آب خام می
توان نتیجه گرفت که راندمان کاهش نیترات در طرح پایلوت مشهد (90.8 درصد) با توجه
به بالا بودن مقدار نیترات آب خام (138.8 میلی گرم در لیتر) آن زیاد می باشد. (۱۱۷)

همچنین بر اساس تحقیقی که توسط امیر حسام حسنی در سال ۱۳۸۵ انجام شد، راندمان حذف
نیترات با استفاده از یک پایلوت تصفیه خانگی اسمز معکوس و پایلوت نانوفیلتراسیون
صنعتی بررسی شد. براساس نتایج حاصله، با افزایش غلظت نیترات از کارایی سیستم
های اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون در حذف نیترات کاسته شد که در این مقایسه
بالاترین بازده حذف در هر دو سیستم در غلظت ۲۵ میلی گرم برهر لیتر نیترات مشاهده
شد. همچنین با افزایش غلظت آنیون های کلراید و سولفات کارایی سیستم های مذکور
در حذف نیترات کاهش می یابد. بیشترین راندمان حاصله از انجام آزمایشات حذف
نیترات در سیستم نانوفیلتراسیون 95.6 درصد و برای سیستم اسمز معکوس 93.4 درصد
می باشد (119). دلیل اصلی افزایش راندمان در این پژوهش نسبت به طرح نیترات زدایی
مشهد پایین بودن مقدار نیترات آب خام ورودی است.

بر اساس تحقیقی که در موسسه تحقیقاتی VODGEO در سال ۲۰۰۰ انجام گرفت آزمایشاتی در
ارزیابی اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون در حذف نیترات از آب انجام شد. در این پژوهش
اثرات حالت های عملیاتی (فشار اعمال شده و درجه حرارت آب) و ترکیب شیمیایی محلول
موثر پاک کننده غشاء نیز مورد بررسی قرار گرفت.

انواع جدید محلول های موثر پاک کننده برای رفع جرم کربنات کلسیم و رسوب های هیدروکسید آهن
آزمایش شد که در این میان نوع جدید توسعه یافته مواد ضد رسوبی که تلفیقی از
کربوکسی و فسفات حاوی مواد شیمیایی تجزیه به اضافه بیوسیدها است انتخاب شد.

در پنج دمای ۸ و ۱۳ و ۱۷ و ۱۹ و ۲۱ درجه سیلیوس پس دهی (راندمان حذف) نیترات بررسی
شد که در دماهای ۸ و ۲۱ مقدار پس دهی نیترات در سیستم RO به ترتیب 91.2 ، 94.5
درصد حاصل شد. نتایج نشان می دهد که با افزایش دما مقدار پس دهی نیترات نیز
افزایش می دهد. این بدان علت است که افزایش دما باعث تغییر گرانشوری حلال و بالا
رفتن فشار اسمزی و نفوذ پذیری حلال و حلشونده می شود که این افزایش دما تحرک
مولکول های حلال و یونها نیترات را افزایش می دهد. اما با توجه به اندازه بار یونهای

نیترات در مقایسه با مولکولهای حلال، تحرک مولکولهای حلال به مراتب بیشتر از حلشونده بوده و در واحد زمان میزان تراوش حلال بیشتر از یونهای نیترات می باشد. بنا براین افزایش دما، میزان پس دهی نیترات را تحت تاثیر قرار داده و همزمان فشار اسمزی و میزان پس دهی را افزایش می دهد (۴۰).

در منطقه ای روستایی در زاوای آفریقای جنوبی پایلوت اسمز معکوس به منظور کاهش نیترات زده شد که جنس غشاء آن LHA-CPA2 و مساحت آن ۷۹ متر مربع بود. با استفاده از تکنولوژی RO غلظت نیترات خوراک از 42.5 mg/l به 0.9 mg/l در آب تصفیه شده (Permeate) رسید که پس دهی نیترات به 97.8 درصد بالغ می شود. افزایش راندمان کاهش نیترات در این پژوهش در مقایسه با طرح نیترات زدایی مشهود به پایین بودن مقدار نیترات آب خام ورودی مربوط می شود.

آب دفعی سیستم RO نیز با حدود 50٪ بازیابی برای خوراک دامها استفاده گردید. هزینه سرمایه گذاری برای نیترات زدایی با دبی $50 \text{ m}^3/\text{d}$ تقریباً 29900 دلار آمریکا برآورد شد که برای هر متر مکعب آب 0.5 دلار آمریکا برآورد می باشد (۴۲). این در حالی است که هزینه سرمایه گذاری هر متر مکعب آب در طرح نیترات زدایی مشهود با استفاده از سیستم اسمز معکوس حدود یک دلار بدست آمده است. اختلاف این قیمت به سیستم کنترل و ابزار دقیق طرح مشهود بر می گردد که سبب افزایش هزینه های سرمایه گذاری به حدود دو برابر شده است.

تحقیقی توسط دفتر آب آشامیدنی شرکت ONEP دانشگاه ابن طفیل با مشارکت شرکت اروپا در زمینه نیترات زدایی به روش الکترو دیالیز از آبهای سطحی و چاه در بخش مرکزی مراکش انجام گرفت. آزمایشات بر روی دو نمونه آب مذکور انجام شده است. یون زل دایی از این نمونه ها به ترتیب ۶۵ و ۶۰ درصد بوده است. از نقطه نظر سرمایه گذاری، هزینه نیترات زدایی 0.17 دلار آمریکا برای هر متر مکعب آب است که هزینه تعویض غشاء 0.05 دلار آمریکا برای هر متر مکعب آب و مصرف برق نیز کمتر از 0.04 دلار آمریکا برای هر متر مکعب آب می باشد (در این ارزیابی هزینه قطعات یدکی و مواد شیمیایی منظور نشده است). تصفیه آب برای تولید آب که در حدود 5mg/l نیترات داشته باشد به صرفه تر است چون خالص تر کردن آب باعث افزایش مصرف برق خواهد شد که با روش الکترو دیالیز مقرون به صرفه نخواهد بود (۵۵). راندمان کاهش نیترات در این پژوهش

بیشتر از طرح نیترات زدایی مشهد به روش الکترو دیالیز (47.5٪) است، این در حالی است که هزینه تولید هر متر مکعب آب به مراتب کمتر از طرح مشهد می باشد. اختلاف عمده در تفاوت راندمان و هزینه تولید هر متر مکعب آب به ترتیب به مقدار نیترات آب خام و هزینه های مورد نیاز سیستم کنترل و ابزار دقیق بر می گردد.

با در نظر گرفتن دوره طرح ۱۵ ساله، در سیستم اسمز معکوس، هزینه تولید هر متر مکعب آب تصفیه شده براساس هزینه سرمایه گذاری، هزینه بهره برداری و هزینه کل به ترتیب 9423.4، 32383.69 و 41807.1 ریال می باشد که این رقم در سیستم الکترو دیالیز به ترتیب 28158.29، 61555.25 و 89713.54 ریال می باشد. با در نظر گرفتن این نتایج، هزینه تولید یک متر مکعب آب تصفیه شده در سیستم الکترو دیالیز 2.14 برابر سیستم اسمز معکوس است.

در نهایت باید گفت که سیستم اسمز معکوس از لحاظ راندمان حذف نیترات، راندمان حذف سایر پارامترها، میزان بازیابی آب و هزینه تولید هر متر مکعب آب، بر سیستم الکترو دیالیز برتری دارد و در نتیجه این سیستم جهت نیترات زدایی از آب آشامیدنی در مقایسه با سیستم الکترو دیالیز پیشنهاد می گردد.

نتیجه گیری از نقش فناوری نانو در فرآیند تصفیه آب

آب سالم برای سلامتی انسان ضروری است و همچنین یک ماده خام حیاتی در بسیاری از صنایع کلیدی نظیر الکترونیک، دارو و مواد غذایی محسوب می شود. جهان با چالش های زیادی در افزایش تقاضا برای آب سالم به عنوان منابع موجود آب شیرین روبرو است که با توجه به موارد ذیل در حال کاهش می باشد (الف) گسترش وقوع خشکسالی، (ب) افزایش رشد جمعیت، (ج) تشدید و بهبود مقررات بهداشتی و سرانجام (د) افزایش رشد مصرف آب (۱). نانومواد دارای چندین ویژگی فیزیکوشیمیایی کلیدی هستند که آنها را بویژه به عنوان فیلترهای جداکننده برای تصفیه آب جذاب می سازد. آنها دارای سطح بسیار وسیعتری از ذرات توده هستند. همچنین نانومواد می توانند با گروه های شیمیایی مختلف برای افزایش میل به یک ترکیب مشخص ترکیب شوند.

همچنین آنها می توانند به عنوان لیگاندهای با قابلیت انتخاب بالا، ظرفیت بالا و قابل بازیافت برای یونهای فلزی سمی، رادیونوکلئیدها، املاح/آنیونهای آلی و معدنی در محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرند. همچنین نانومواد فرصت های بی بدیلی برای توسعه کاتالیست ها و فیلترهای فعال ردوکس برایتصفیه موثرتر آب ارائه می دهند زیرا دارای نواحی سطحی وسیع تر، اندازه، خواص نوری، الکتریکی و کاتالیستی وابسته به شکل هستند. از نانومواد به عنوان بیوساید های بدون کلر از طریق ترکیب با گروه های شیمیایی استفاده می شود که به صورت انتخابی ترکیبات بیوشیمیایی کلیدی، باکتری ها و ویروس های داخل آب را مورد هدف قرار می دهند. تصور بر این است که هر چه پیشرفت های بیشتریدرتولید نانو مواد مقرون به صرفه تر و سازگارتر با محیط زیست حاصل شود، از این نانو مواد می توان به عنوان اجزاء کلیدی سیستم های تصفیه آب صنعتی و عمومی استفاده نمود.

توسعه غشاهای هوشمند با سطوح مقاوم به بیوفیلم (Biofilm) و سنسورها و یا محرک های تعبیه شده که میتوانند به صورت خودکار عملکرد غشاء را تنظیم نمایند تا سال ۲۰۲۰ گزینه منتخب و هدف کلیدی بلند مدت برای شیرین نمودن و تصفیه آب خواهند بود که نقشه راه آن توسط دفتر آبادانی و آزمایشگاه ملی ایالات متحده تهیه شده است (۵۶). پیش بینی ها حاکی از این است که نانو مواد اجزای کلیدی چنین غشاء هایی خواهند شد. توسعه نانوذرات TiO_2 فعال شده با نور مرئی می تواند تاثیر قابل توجهی در تامین آب داشته باشد.

افزودن کنترل شده این نانوذرات در داخل آب های سطحی در معرض نور خورشید می تواند کربن آلی آزاد شده از طریق تخریب فتوشیمیایی اکسیدان را به میزان قابل توجهی کاهش دهد. در کوتاه مدت، همچنین پیش بینی می گردد که نانومواد در حل مشکلات ناشی از تصفیه آب کمک خواهند کرد که شامل موارد ذیل می باشند: (۱) شیرین نمودن آب شور (۵۶)، (۲) بازیابی یونهای فلزی با ارزش و سمی از غشاء کهدر کاهش درجه شوری موثر می باشد (۸۶)، (۳) توسعه بیوساید هایبدون کلر (۵۸) و (۴) تصفیه آب آلوده به آلاینده های سمی مانند پرکلرات، مواد و ترکیبات دارویی نظیر ترکیبات مختل کننده فعالیت غدد درون ریز (۵۴)

نتیجه گیری کلی

با بررسی بروی نقش فن آوری نانو و نانوذرات بر روی نتایج حاصل از پروژه های مذکور:

با نگرش به هزینه بالای مصرف انرژی در روش اسمز معکوس و الکتروشیمیایی با اضافه نمودن نانوفیلترها در مسیر فرآیند تصفیه آب و نیز حتی اضافه کردن نانوذرات بخصوص نانوذرات آهن در جریان فرآیند تصفیه می توان با کاهش و حذف بخش عمده ای از نیترات هزینه مصرف انرژی را در بخشهای دیگر فرآیند کاهش داد و حتی از این روش می توان در بعد از مسیر فرآیند تصفیه جهت بازگشت آب به سیستم و تصفیه پساب نیز استفاده نمود و مانع از هدر رفت آب شد (با توجه به معضل مهمی که در کمبود آب مشاهده می شود لذا ۳ نوآوری را با کاهش هزینه صرفه جویی هدر رفت آب و حتی غنی سازی آب بایونهای آهن خواهیم داشت که به بالا رفتن حداکثر راندمان و بهره وری و عملکرد سیستم ها منجر می شود که در صورت نیاز میتوان به راحتی با ایجاد یک میدان مغناطیسی نانوذرات آهن را نیز به راحتی ته نشین و جذب و جداسازی نمود.

* همچنین با بکاربردن نوآوری در جهت استفاده همزمان از فنآوری نانو و نانوذرات در تکمیل مباحث الکترودیالیز و اسمز معکوس به ارائه سبک جدیدی در حذف نیترات و بهره وری آن کمک خواهد کرد که امید است در مقاطع تحصیلی بالاتر به صورت عملیاتی بر روی این پروژه فعالیت نمایم .

لذا در بحث الکترودیالیز با اضافه کردن نانوذرات در اطراف الکترودها میتواند بر کارایی آن افزود.

با توجه به موضوع پایین بودن PH که هم در بحث نانو ذرات و هم اسمز معکوس مطرح است ما میتوانیم از نانو ذرات به عنوان پیش تصفیه در فرآیند اسمز معکوس استفاده کنیم که با این روش نیاز به انرژی کمتری جهت تصفیه خواهیم داشت (زیرا فرآیند اسمز معکوس نیاز به میزان بالایی از مصرف انرژی دارد) که منجر به کاهش هزینه های بالای مصرف انرژی خواهد شد و همچنین میتوان از نانو ذرات در بخش پس از تصفیه نیز استفاده کرد تا هدر رفت پساب را با توجه به اهمیت بالای حفظ منابع آب برای جلوگیری حداکثری از هدر رفت آب استفاده نمود و در مجموع با کاهش انرژی و کاهش هزینه های مصرف انرژی و حفظ بیشتر منابع آب به بالا بردن راندمان و بهره وری فرایند کمک شایانی نمود.

پیشنهادهات :

- ۱- بررسی کارایی و اقتصادی سایر روش های کاهش نیترات از آب آشامیدنی در کشور و انتخاب مناسبترین روش.
- ۲- بررسی اقتصادی روش اسمز معکوس در کاهش نیترات از آب آشامیدنی در ظرفیت های مختلف.
- ۳- بررسی امکان استفاده مجدد از پساب دفعی سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز.
- ۴- بررسی کاهش همزمان نیترات و سایر آلاینده های آب با استفاده از سیستم های اسمز معکوس و الکترودیالیز.

فهرست منابع و مأخذ :

- ۱- حقیقت پژوه ، حمید رضا، جمشیدی مقدم، سهیل، یاری، بابک، ۱۳۸۱، بررسی راهکارهای حذف نیترات از آب آشامیدنی شهر اراک، هفتمین کنگره ملی شیمی.
- ۲- فرشاد، علی اصغر، ایماندل، کرامت ا. . . ، ۱۳۸۰ ، بررسی میزان نیترا ت و نیتريت در چاههای آب واحد صنعتی منطقه کرج و تهران ، چهارمین همایش کشوری بهداشت محیط، یزد.
- 3- Reynolds, T.D; Richards. P.A, 1995, "Unit operations and processes in environmental engineering", Second Edition. PWS Pub.
- ۴ - رضائیان، علیرضا . مضرات نیترات در آب آشامیدنی و حذف آن توسط فرآیند اسمز معکوس.
- ۵- ناطقی، علیرضا . بررسی نیترات در آبهای زیر زمینی دشت مشهد .
- 6 –Winton, E.F, Tardif, R.G., MC Gabe, L.G., "Nitrate in Drinking water", Jour. AWW A, (1971).
- 7- WHO, "Nitrates and n-nitroso compounds" world Health drj. Environmental health criteria (1978).
- ۸- هفتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، آبانماه ۱۳۸۱ .
- ۹- ایرانشاهی، ولی ا. اندازه گیری و بررسی مخاطرات بهداشتی نیترات از آبهای آشامیدنی .
- 10- WHO. guidelines for drinking water quality, (1996).
- 11- Loeb, s., and sourirajan, s., "sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane", Advances in Chemistry Series, (1962
- 12-Michael E. Williams A Review of Waste water Treatment by Reverse Osmosis Williams Engineering Services Compani, Inc
- 13-FILMTEC Membrane Element Manual 2002.
- 14-http ://www /pwgazette. com/rofaq .htm

۱۵- مدائنی، سیدسیاوش، غشاها و فرآیندهای غشائی، انتشارات طاق بستان، کرمانشاه (۱۳۸۱).

16-<http://www.koreancity.org/rosysteml.htm>

17-http://www.ianrpubs.unl.edu/water/g_1490.htm.

18-kesting, R., SynThetic Polymeric Membranes: A Sturctu Perspective, Wiley Interscience, New York (1985).

19- Cadotte, J., king, R., Majerle, R., and Petersen, R., "Interfacial synthesis in the preparation of Reverse Osmosis Membranes", Journal of Macromolecular Science chemistry, A 15, 727 (1981).

20- Lioyd, D., and Meluch, T., "Selection and Evaluation of Membrane Materials for Liquid Separations", ACS Symposium series No. 269, Washington, DC (1985)

21- Cabasso, I., "Membranes", in Encyclopedia of polymer Science and Engineering, Vol.9, pp.509-579, John Wiley Sons, Inc., New York (1987).

22- Koros, W., Fleming, G., Jordan, S., kim, T., and Hoehn, H., "Polymeric membrane materials for Solution- diffusion based permeation Separations", progress in polymer science, 13,339 (1988).

23- Baker, R., "Membrane and Module preparation" in Membrane separation system, Vol. 2, Us DOE Report, DOE/ ER/ 30133-HI (1990).

24- Strathmann, H., "Synthetic Membranes and Their preparation" in Handbook of Industrial Membrane Technology, M. porter, ed., pp. 1-60, Noyes publication Park Ridge, NJ (1990).

25- Petersen, R., and cadotte, J., "Thin film Compositi Reverse Osmosis Membrane ",in Handbook of Industrial Membrane Technology, M. porter, ed., pp. 307-348, Noyes Publication, Park Ridge, NJ (1990).

26- Lonsdale, H., "The Evolution of UltraThin SynThetic Membranes", Journal of Membrane Science, 33, 121 (1981).

27- Lonsdale, H., Merten, U., and Riley, R., "Transport properties of Cellulose Acetate Osmotic Membrane", Journal of Applied polymer Science, 9, 1341 (1965).

28-Bitter, J., Transport Mechanisms in Membrane separation processes, plenum press, New York (1991).

29- Mehdizadeh, H., Dickson, J., and Eriksson,p., "Temperature Effects on The Performance of Thin-film composite, Aromatic Polyamide Membranes", Industrial and Engineering chemistry Research, 28, 814 (1989).

30- Sourizajan, S., and Matsuura, T., Reverse Osmosis Ultrafiltration principles, National Research council of Canada, Ottawa (1985).

31- Tam, C., Matsuura, T., and Trembluy, A., "The Fractal Nature of Membranes", Journal of colloid and Interfacial Science, 14 7, 206 (1991).

- 32- Bhattacharyya, D and Williams, M., "Separation of Hazardous Organics by Low pressure Reverse Osmosis Membranes- phase, Final Report", EPA Report, EPA/600/2-91/045 (1992 a).
- 33- Allegrezza. A., "Commercial Reverse Osmosis Membrane and Modules", in Reverse Osmosis Technology, B. Parekh ed., pp. 53-12., Marcel Dekker, Inc, New York (1988).
- 34- Doshi, M., "Modeling of Reverse Osmosis Membrane Devices", in Reverse Osmosis Technology, B. Parekh, ed., pp 121-139, Marcel Dekker, Inc., New York (1988).
- 35- Rautenbach, R., and Albrecht, R., Membrane Processes, John Wiley & Sons, New York (1989).
- 36- Bartels, C., "A surface science Investigation of composite Membrane", Journal of Membrane Science, 45, 225 (1989).
- 37- Arthur, S., "Structure- property Relationship in a Thin, film composite Reverse Osmosis Membrane", Journal of Membrane Science, 46, 243 (1989).
- 38- Avlonits, S., Manbury, W., and Modgkies, T., "chlorine Degradation of Aromatic polyamides", Desalination, 85, 321 (1992).
- 39- www. Sid.ir.
- 40- Alexei G. Pervov., RO and NF membrane system for drinking water production and Their maintenance techniques, Desalination 132 (2000).
- 41- Simon, G., and Cadmon, C., "Experimental Methods of The Determination of Non- Transport Properties of Membrane", Desalination, 59, 61 (1986).
- 42- W.S. Winston Ho & K. h. Sir Kar, Membrane Handbook, Chapman & Hall, 1992.
- 43- P.A. Schweitzer, Hand book of separation Techniques for chemical Engineering, 3rd Ed., McGraw-Hill, 1996
- 44- D. M. Ruthven, Encyclopedia of separation Technology, vol 1, McGraw-Hill. 1997.
- 45- P. Meares, Membrane Separation process, Elsevier science, Amsterdam, The Netherlands, 1976
- 46- F. H Meller, Electrodialysis - Electrodialysis Reversal Technology, Ionics Incorporated (1984).
- 47- S. Graillon, F. Persin G. Pourcelly, Development of Electrodialysis with Bipolar Membrane for The Treatment of concentrate Nitrate Effluents, Desalination 107 (1996).

۴۸- کرمانی، محمد. روشهای پیشرفته در صنعت تصفیه آب. انتشارات شرکت ملی صنایع پتروشیمی. ۱۳۸۲

- 49- L. H. Schafer & M. S. Mintz Electro dialysis. In principles of desalination. Ed K. S. Spiegel, pp 3 -20 New York. (1966).
- 50- W. S. Winston Ho Sh. k. Sirkar, Membrane Handbook, Chapman & Hall (1992).
- 51- Lonex company, Engineering manual for Electrodialysis.
- 52- R. Rautenbach, W. Kopp & G. Van Opbergen. Nitrate Reduction of well water by Reverse osmosis and Electrodialysis - studies on plant performance and cost, desalination 65 (1987) 241-258.
- 53- Heshka, EOR - water Treatment - Desalination on the prairies, desalination 88(1992) 109-121.
- 54- N. Meyer, W.J. Parker Development of an electrodeionization process of removal of nitrate from drinking water part2:
Multi - species testing, Desalination 175 (2005).
- 55- M. A. Menkouchi Sahli, M. Tahai Technical optimization of nitrate removal for groundwater by ED using a pilot Plant Desalination 189(2006).
- 56- US Bureau of Reclamation and Sandia National Laboratories, 2003. Desalination and water purification technology roadmap-a report of the executive committee.
- 57- Weber W.J. Jr., 2002. Distributed optimal technology networks: A concept and strategy for potable water sustainability. Water Sci. Technol. 46(6-7), 241-246.
- 58- US Environmental Protection Agency, 1998a. Variance technology findings for contaminants regulated before 1996. EPA Office of Water Report 815-R-98-003.
- 59- US Environmental Protection Agency, 2004. Water security research and technical support action plan. EPA Office Research and Development and Office of Water Report EPA/600/R-04/063.
- 60- Li Y.-H., J. Ding, Z.K. Luan, Z.C. Di, Y.F. Zhu, CL Xu, D.H. Wu & B.Q. Wei, 2003. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. Carbon 41(14), 2787-2792.
- 61- Qi L. & Z. Xu, 2004. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. Colloid. Surf. A. 251(1-3), 183-190.
- 62- Peng X., Z. Luan, J. Ding, Z. Di, Y. Li & B. Tian, 2005. Ceria nanoparticles supported nanotubes for the removal of arsenate from water. Mater. Lett. 59, 399-403.
- 63- Peng X.J., Y.H. Li, Z.K. Luan, Z.C. Di, H.Y. Wang, B.H. Tian & Z.P. Jia, 2003. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. Chem. Phys. Lett. 376(1-2), 154-158.
- 64- Deliyanni E.A., D.N. Bakoyannakis, A.I. Zouboulis & K.A. Matis, 2003. Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystals. Chemosphere

50(1), 155–163.

- 65- Lazaridis N.K., D.N. Bakoyannakis & E.A. Deliyanni, 2005. Chromium(VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganeite. *Chemosphere* 58(1), 65–73.
- 66 Moreno N., X. Querol & C. Ayora, 2001. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mines water. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3526–3534.
- 67- Alvarez-Ayuso E., A. Garcia-Sanchez & X. Querol, 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Res.* 37, 4855–4862.
- 68- Yantasee W., Y. Lin, G.E. Fryxell, B.J. Busche & J.C. Birnbaum, 2003. Removal of heavy metals from aqueous solution using novel nanoengineered sorbents: Self-assembled carbamoylphosphonic acids on mesoporous silica. *Separ. Sci. Technol.* 38(15), 3809–3825.
- 69- Kelly S.D., K.M. Kemmer, G.E. Fryxell, J. Liu, S.V. Mattigod & K.F. Ferris, 2001. X-ray-absorption fine-structure spectroscopy study of the interactions between contaminant tetrahedral anions and self-assembled monolayers on mesoporous supports. *J. Phys. Chem. B.* 105(27), 6337–6346.
- 70- Fryxell G.E., Y. Lin, S. Fiskum, J.C. Birnbaum, H. Wu, K. Kemner & S. Kelly, 2005. Self-assembled monolayers on mesoporous supports. *Environ. Sci. Technol.* 39(5), 1324–1331.
- 71- Lin Y., S.K. Fiskum, W. Yantasee, H. Wu, S.V. Mattigod, E. Vorpagel, G.E. Fryxell, K.N. Raymond & J. Xu, 2005. Incorporation of hydroxypyridinone ligands into self-assembled monolayers on mesoporous supports for selective actinide sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 39(5), 1332–1337.
- 72- Mangun C.L., Z.R. Yue, J. Economy, S. Maloney, P. Kemme & D. Cropek, 2001. Adsorption of organic contaminants from water using tailored ACFs. *Carbon. Chem. Mater.* 13, 2356–2360.
- 73- Li Q.L., D.X. Yuan & Q.M. Lin, 2004. Evaluation of multiwalled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples. *J. Chromatogr.* 1026, 283–288.
- 74- Fugetsu B., S. Satoh, T. Shiba, T. Mizutani, Y.B. Lin, N. Terui & A.I. 2004. Caged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based elimination of ionic dyes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6890–6896.
- 75- Zhao H.T. & K.L. Nagy, 2004. Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *J. Coll. Interf. Sci.* 274(2), 613–624.
- 76- Cheng X., A.T. Kan & M.B. Tomson, 2004. Naphthalene Adsorption and Desorption from Aqueous C60 Fullerene. *J. Chem. Eng. Data.* 49, 675–683.
- 77- Tungittiplakorn W., L.W. Lion, C. Cohen & J.Y. Kim, 2004. Engineered polymeric nanoparticles for soil remediation. *Environ. Sci. Technol.* 38(5), 1605–1610.

- 78- Obare S.O. & G.J. Meyer, 2004. Nanostructured materials for environmental remediation of organic contaminants in water. *J. Environ. Sci. Health A*. 39(10), 2549–2582.
- 79- Adesina A.A., 2004. Industrial exploitation of photocatalysis progress, perspectives and prospects. *Catal. Surv. Asia* 8(4), 265–273.
- 80- Chitose N., S. Ueta & T.A. Yamamoto, 2003. Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO₂ induced by UV, gamma-ray and electron beams. *Chemosphere* 50(8), 1007–1013.
- 81- Kabra K., R. Chaudhary & R.L. Sawhney, 2004. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous- phase photocatalysis: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(24), 7683–7696.
- 82- Asahi R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki & Y. Taga, 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* 293 (5528), 269–271.
- 83- Bae E. & W. Choi, 2003. Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/ TiO₂ under visible light. *Environ. Sci. Technol.* 37(1), 147–152.
- 84- Zhang W.-X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation. *J. Nanopart. Res.* 5, 323–332.
- 85- Dror I., D. Baram & B. Berkowitz, 2005. Use of nanosized catalysts for transformation of chloro-organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 39(5), 1283–1290.
- 86- Vander Bruggen B., L. Lejon & C. Vandecasteele, 2003. Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressuredriven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.* 37(17), 3733–3738.
- 87- Favre-Reguillon A., G. Lebizit, J. Fooz & A. Guy, 2003. Selective concentration of uranium from seawater by nanofiltration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5900–5904.
- 88- Mohsen M.S., J.O. Jaber & M.D. Afonso, 2003. Desalination of brackish water by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination* 157(1), 167–167.
- 89- Peltier S., E. Cotte, D. Gatel, L. Herremans & J. Cavard, 2003. Nanofiltration improvements of water quality in a large distribution system. *Water Sci. Tech.: Water Supply* 3, 193–200.
- 90- Srivastava A., O.N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai & P.M. Ajayan, 2004. *Nature Mater.* 3(9): 610–614.
- 91- DeFriend K.A., M.R. Wiesner & A.R. Barron, 2003. Alumina and aluminate ultrafiltration membranes derived from alumina nanoparticles. *J. Membr. Sci.* 224(1–2), 11–28.
- 92- Stanton B.W., J.J. Harris, M.D. Miller & M.L. Bruening, 2003. Ultrathin,

- multilayered polyelectrolyte films as nanofiltration membranes. *Langmuir* 19(17), 7038–7042.
- 93- Hollman A.M. & D. Bhattacharyya, 2004. Pore assembled multilayers of charged polypeptides in microporous membranes for ion separation. *Langmuir* 20(13), 5418–5424.
 - 94- Meyer D.E., K. Wood, L.G. Bachas & D. Bhattacharyya, 2004. Degradation of chlorinated organics by membrane-immobilized nanosized metals. *Environ. Prog.* 23(3), 232–242.
 - 95- US Environmental Protection Agency. 1998b. Microbial and disinfection by-product rules. *Federal Register* 63(241), 69389–69476.
 - 96- US Environmental Protection Agency, 1999. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. EPA Office of Water Report 815-R-99-014.
 - 97- Stoimenov P.K., R.L. Klinger, G.L. Marchin & K.J. Klabunde, 2002. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir* 18(17), 6679–6686.
 - 98- SonDI I. & B. Salopek-SonDI, 2004. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E-coli as a model for Gram-negative bacteria. *J. Coll. Interf. Sci.* 275(1), 177–182.
 - 99- Son W.K., J.H. Youk, T.S. Lee & W.H. Park, 2004. Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.* 25(18), 1632–1637.
 - 100- Zeman L.J. & A.L. Zydney, 1996. *Microfiltration and Ultrafiltration*. New York: Marcel Dekker principles and applications.
 - 101- Fréchet J.M.J. & D.A. Tomalia, (Eds.). 2001. *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*.
 - 102- Ottaviani M.F., P. Favuzza, M. Bigazzi, N.J. Turro, S. Jockusch & D.A. Tomalia, 2000. A TEM and EPR investigation of the competitive binding of uranyl ions to starburst dendrimers and liposomes: Potential use of dendrimers as uranyl ion sponges. *Langmuir* 16(19), 7368–7372.
 - 103- Birnbaum E.R., K.C. Rau & N.N. Sauer, 2003. Selective anion binding from water using soluble polymers. *Sep. Sci. Technol.* 38(2), 389–404.
 - 104- Aorkas M., D. Tsiourvas & C.M. Paleos, 2003. Functional dendrimeric “nanosponges” for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from water. *Chem. Mater* 15(14), 2844–2847.
 - 105- Scott R.W.J., O.M. Wilson & R.M. Crooks, 2005. Synthesis, characterization, and applications of dendrimer-encapsulated nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 109(2), 692–704.
 - 106- Balogh L., D.R. Swanson, D.A. Tomalia, G.L. Hagnauer & A.T. McManus, 2001. Dendrimer-silver complexes and nanocomposites as antimicrobial agents. *Nano Lett.* 1(1), 18–21.

- 107- Diallo M.S., S. Christie, P. Swaminathan, L. Balogh, X. Shi, W. Um, C. Papelis, W.A. Goddard III & J.H. Johnson Jr., 2004. Dendritic chelating agents 1. Cu(II) binding to ethylene diamine core poly(amidoamine) dendrimers in aqueous solutions. *Langmuir* 20, 2640–2651.
- 108- Diallo M.S., S. Christie, P. Swaminathan, J.H. Johnson Jr. & W.A. Goddard III, 2005. Dendrimer enhanced ultrafiltration.1. recovery of Cu(II) from aqueous solutions using Gx-NH₂ PAMAM dendrimers with ethylene diamine core. *Environ. Sci. Technol.* 39(5), 1366–1377.
- 109- Freedonia Group, Inc., 2005. Nanomaterials – market size, market share, market leaders, demand forecast, sales, company profiles, market research, industry trends. Study #: 1887.
URL:<http://www.freedoniagroup.com/Nanomaterials.html>.
- 110- Colvin V.L., 2003. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature Biotechnol.* 10, 1166–1170.
- 111- Lecoanet H.F., J.Y. Bottero & M.R. Wiesner, 2004. Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 38(19), 5164–5169.
- 112- Malik N., R. Wiwattanapatapee, R. Klopsch, K. Lorenz, H. Frey, J.W. Weener, E.W. Meijer, W. Paulus & R. Duncan, 2000. Relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of I-125- labelled polyamidoamine dendrimers in vivo. *J. Control. Release* 65((1–2), 133–148.
- 113- Jevprasesphant R., J. Penny, D. Attwood, N.B. McKeown & A. D'Emanuele, 2003. Engineering of dendrimer surfaces to enhance transepithelial transport and reduce cytotoxicity. *Pharm. Res.* 20(10), 1543–1550.
- 114- Lam C., J.T. James, R. McCluskey & R.L. Hunter, 2004. Pulmonary toxicity of carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicol. Sci.* 77, 126–134.
- 115- Oberdorster E., 2004. Manufactured nanomaterials (Fullerenes, C-60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass. *Environ. Health Pers.* 112(10), 1058–1062.
- 116- Sayes C.M., J.D. Fortner, W. Guo, D. Lyon, A.M. Boyd, K.D. Ausman, Y.J. Tao, B. Sitharaman, L.J. Wilson, J.B. Hughes, J.L. West & V.L. Colvin, 2004. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes. *Nano Lett.* 4(10), 1881–1887.
- *(62) Richardson S., 2003. Water analysis emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* 75(12), 2831–2857.

۱۱۷- پایان نامه مقایسه کارایی و اقتصادی سیستمهای اسمز معکوس و الکترودیالیز در حذف نیتрат از آب آشامیدنی - سرکار خانم فاطمه گرگیج - شهریور ۱۳۸۸

118- APHA, AWWA, and WPCF. (1998). Standard method for the examination of water and wastewater. 19th Ed Washington, D.C.

۱۱۹- ترابیان علی ، حسنی امیرحسام ، سماک عابدی مهنوش ، ۱۳۸۵، "مقایسه حذف نیترات به دو روش اسمز معکوس و تبادل یونی" مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، شماره ۳، پاییز ۱۳۸۵.

Abstract

Nitrate is one of the most important pollutants that, due to its high solubility, it is very costly to remove water from it. Studies have shown that contamination in groundwater is increasing. Since nitrate is soluble in water, conventional water purification methods are not able to eliminate it. Therefore, there is a need for advanced water treatment methods. They are able to reduce soluble contaminants. On the other hand, the nitrate synthesis cycle in cities where wastewater is improperly disposed of through absorbent wells is still ongoing and causes the problem of continuous production of nitrate and its release to groundwater.

For this purpose, three water purification systems have been compared, including detergent, electrodialysis and nano-materials for nitrate removal in water purification.

The results of this study showed that in the reverse osmosis system, the average nitrate of treated water is less than (about one fifth) of the electrodialysis system. The efficiency of nitrate removal in the reverse osmosis system is approximately twice that of electrodialysis. On the other hand, the amount of water recovered in the system of oscillation and electro-dialysis is 85% and 50%, respectively. Therefore, the efficiency of the reverse osmosis system in reducing nitrate in drinking water is far better than the electrodialysis system.

Considering these results, the cost of producing a cubic meter of refined water in the electrodialysis system is 14.2 times higher than that of the reverse osmosis system. Finally, the reverse osmosis system is superior to the electrodialysis system in terms of nitrate removal efficiency, the removal efficiency of other parameters (bicarbonate, sulfate, chlorine, calcium, magnesium, sodium, potassium), the rate of water recovery and the cost per square meter of water.

Water as a combination of three-quarters of the Earth's total surface is considered to be an essential factor in the survival of life. Today, the importance of water in life is not covered by anyone, and with an overview of the history of civilization, it can be seen that human civilizations have developed and developed along with water resources. About 2.66% of the total world water resources (groundwater, lakes and natural ice) are fresh water, only a small fraction of about 0.6% is available as drinking water.

Health and sanitation is one of the most important human challenges in societies,

especially in developing societies. (1)

Nitrates may result from water pollution with excellent substances and sewage. High concentrations of nitrate ions in drinking water sources cause methemoglobinemia in infants. In adults, nitrate in the body also converts to nitrosamine, which is a combination of carcinogens and increases the incidence of gastrointestinal and bladder outflow.

In the next part of this study, we tried to study the effect and role of nanoparticles, nanotechnology in terms of efficiency and cost in removing nitrate from drinking water by the methods of reverse osmosis and electrodialysis, and we concluded that it is possible to use the technology Nano and its integration in the two methods significantly reduce the amount of water purification costs, increase the nitrate removal, and also by returning the wastewater into the system, it saves water, which leads to an increase in the efficiency of the systems.

It is hoped that the results of this study will be the basis for future research and will be used to increase the quality of drinking water and achieve optimum levels.

key words :

Reverse Osmosis - Electrodialysis - Nanoparticles - Homoglobulin - Removal of Nitrate - Nanotubes - Neutral Iron particles - Magnetic Nanoparticles - Membranes - Water Filtration.



Energy Institute For Higher Education

Faculty Of Engineering

Department Of Chemical Engineering – HSE

Thesis For

Degree Of Master Of Science (M.Sc)

Title :

**Effect and Role of Nanoparticles,
Nanotechnology in terms of Efficiency
and Cost in Nitrate Removal from
Drinking Water by Reverse Osmosis
and Electrodialysis Methods**

Supervisor :

Dr. Nasrallah Mohammadi

Dr. Yousef Yassi

Advisor :

Dr. Taher Taherian

By :

Neda Ameli

Autumn / 2016

