

فرصت‌ها و چالش‌های جداسازی و حذف فلزات سنگین از فاضلاب واحدهای صنعتی سرب و روی توسط فرایندهای غشایی

محمد امین علایی شهمیرزادی، سید سعید حسینی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

پیامنگار: saeid.hosseini@modares.ac.ir

چکیده

آلودگی‌های ناشی از فاضلاب واحدهای صنعتی سرب و روی که عمدهاً حاوی انواعی از فلزات سنگین می‌باشند یکی از موضوعات پر مخاطره زیست محیطی محسوب می‌شوند. در سال‌های اخیر، روش‌های متعددی برای حذف و بازیابی فلزات سنگین از انواع جریانات فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اما با ظهور فناوری‌های نوین به ویژه فرایندهای جداسازی غشایی فرصت‌های جدیدی به منظور سهولت و افزایش کارایی و اثربخشی در تصفیه این گونه فاضلابها بوجود آمده است. هدف از مقاله پیشرو معرفی ویژگیها، فرصت‌ها و چالش‌های جداسازی و حذف فلزات سنگین بویژه در واحدهای صنعتی سرب و روی توسط انواع فرایندهای غشایی اعم از اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون و الکترودیالیز و بررسی مزایا و محدودیت‌های هر یک از این فرایندها می‌باشد. با توجه به بررسی‌های صورت پذیرفته و در نظر گرفتن مولفه‌هایی نظیر میزان مصرف انرژی، میزان حذف، شار غشاء و هزینه‌های فرایندی، نانوفیلتراسیون یکی از مناسب‌ترین فرایندها به منظور حذف فلزات سنگین از فاضلاب به شمار می‌رود. سایر فرایندها نیز با غلبه بر مشکلاتی نظیر گرفتگی، مصرف بالای انرژی و مصرف مواد شیمیایی قابلیت کاربرد گسترده‌ای را دارا می‌باشند.

کلمات کلیدی: فرایندهای غشایی، سرب و روی، فلزات سنگین، تصفیه فاضلاب

۱- مقدمه

فاضلاب‌ها بدون تصفیه مناسب می‌توانند ضررهاي جبران ناپذيری برای محیط زیست منطقه ایجاد نمایند. از سوی دیگر برخلاف آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین زیست تخریب‌پذیر نیستند، اغلب سمی و سرطان‌زا بوده و تمایل به تجمع در ارگانیزم‌های زنده را دارند. مطالعات متعدد حاکی از این است که اگر غلظت این فلزات در محیط، بیش از حد مجاز باشد برای سلامتی انسان و سایر موجودات اختلالات جدی را موجب می‌گردد. لذا تصفیه این‌گونه فاضلاب‌ها به منظور حفظ محیط زیست و کاهش خطرات ناشی از آن امری ضروری است [۱].

به طور کلی، فلزات سنگین عناصری هستند که دارای عدد اتمی

با توجه به گسترش سریع و روز افزون صنایع آبکاری فلزات، معدن، تولید کود، دباغ خانه‌ها، تولید باتری، تولید کاغذ و آفت کش‌ها و غیره، حجم عظیمی از انواع فاضلاب حاوی فلزات سنگین به صورت مستقیم یا غیر مستقیم تولید و متأسفانه اغلب بدون هیچ گونه عملیات تصفیه و یا با تصفیه نامناسب وارد محیط زیست می‌شوند. صنایع سرب و روی علیرغم اهمیت بالا، در زمرة صنایع آلوده‌کننده محیط زیست قرار دارند. و در کنار تولید محصولات اصلی، فاضلاب‌هایی را نیز تولید می‌کنند که حاوی برخی از فلزات سنگین نظیر کادمیم، سرب، روی، نیکل و آرسنیک می‌باشد. ورود این

آن سیستم اینمنی شخص به سلول‌های خودش حمله می‌کند. همچنین می‌تواند سبب بروز برخی بیماری‌های دیگر نظیر آرتربیت روماتوئید، بیماری‌های کلیه، سیستم گردش خون، سیستم عصبی و آسیب به مغز جنین شود. دوزهای بالاتر فلزات سنگین می‌توانند موجب آسیب‌های غیر قابل برگشت مغزی گردند. کودکان در مقایسه با افراد بالغ ممکن است دوزهای بالاتری از فلزات سنگین را از طریق غذا دریافت نمایند. زیرا آنها غذای بیشتری را نسبت به افراد بالغ در بدن خود برای افزایش وزن ذخیره می‌کنند.

مقررات کنترل فاضلاب به منظور به حداقل رساندن تماس انسان و محیط زیست با مواد پر خطر تنظیم گردیده‌اند و شامل محدودیت‌های نوعی و غلظت آلاتی‌ندۀ در فاضلاب خروجی از واحدهای صنعتی می‌باشند. به عنوان نمونه استاندارد حداقل سطح آلاتی‌ندۀ (MCL)^۲ برای فلزات سنگین که توسط آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده امریکا (USEPA)^۳ تعیین شده است به طور خلاصه در جدول (۱) آمده است^[۱].

حذف فلزات سنگین از جریان فاضلاب با استفاده از فرایندهای متداول تصفیه نظیر رسوب شیمیایی^۴، تبادلگرهای یونی و روش‌های الکترو شیمیایی صورت می‌پذیرد. این فرایندها گرچه کاربرد صنعتی یافته‌اند اما دارای معایب و یا محدودیتهای قابل توجهی شامل حذف ناقص، انرژی مورد نیاز بالا و تولید لجن سمی^۵ می‌باشند^[۴]. لذا، رویکردهای متعددی به منظور یافتن فناوریهای ارزانتر و موثرتر با هدف تولید مقدار فاضلاب کمتر ضمن ارتقای کیفیت فاضلاب تصفیه شده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. فرایند جذب به عنوان یکی از گزینه‌های جایگزین می‌باشد و لذا در سالهای اخیر، جستجو برای یافتن جاذبهای ارزان که دارای طرفیت جذب بالای فلزات باشد افزایش یافته است^[۵]. اگرچه این فرایند نیز دارای معایب نظیر گزینش پذیری پایین و همچنین تولید مواد زائد می‌باشد، جاذبهای می‌توانند معدنی، آلی و یا دارای منشأ زیستی، زئولیت‌ها، محصولات جانی صنعتی، ضایعات کشاورزی، زیست توده و مواد بسپاری باشند. فیلتراسیون غشایی در سالهای اخیر به منظور تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات معدنی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. زیرا این فرایند نه تنها توانایی حذف مواد معلق جامد و

بین ۶۳/۵ و ۲۰۰/۶ بوده و چگالی مخصوص بزرگتر از ۵ را دارد می‌باشد^[۲]. البته ممکن است فلزات زیادی در این دسته‌بندی قرار گیرند اما فلزاتی که در جدول (۱) فهرست شده‌اند عموماً به عنوان فلزات سنگین شناخته می‌شوند^[۳]. آرسنیک گرچه در واقع یک شبه فلز می‌باشد اما معمولاً به عنوان یک فلز سنگین پر خطر در نظر گرفته می‌شود.

جدول ۱- استاندارد حداقل سطح آلاتی‌ندۀ (MCL)

برای فلزات سنگین^[۳]

فلز سنگین	سمیت	MCL (میلی گرم بر لیتر)
آرسنیک	جلوهای پوستی، سرطان احشایی، بیماری‌های عروقی	۰/۰۵
کادمیم	آسیب به کلیه، اختلال کلیوی، سرطان زایی	۰/۰۱
کروم	سردرد، اسهال، تهوع، استفراغ، سرطان زایی	۰/۰۵
مس	آسیب کبدی، بیماری ویلسون، بی‌خوابی	۰/۲۵
نیکل	درماتیت، تهوع، آسم، سرفه، سرطان زایی	۰/۲۰
روی	افسردگی، بی‌حالی، علائم عصبی و افزایش تشنجی	۰/۸۰
سرب	آسیب به مغز جنین، بیماری‌های کلیه، سیستم گردش خون، و آسیب به سیستم عصبی	۰/۰۰۶
جبه	آرتربیت روماتوئید، بیماری‌های کلیه، اختلال در سیستم گردش خون، آسیب به سیستم عصبی	۰/۰۰۰۳

فلزات سنگین موجب وارد شدن لطمات فراوانی به سلامتی انسان شامل کاهش رشد و تکامل، سرطان، آسیب به اندام، آسیب به دستگاه عصبی شده و در موارد متعددی موجب مرگ می‌شوند. همچنین قرار گرفتن در معرض برخی از فلزات نظیر جیوه و سرب، ممکن است موجب گسترش بیماری‌های خود اینمی^۱ گردد که در

2. Maximum Contaminant Level

3. US Environmental Protection Agency

4. Chemical Precipitation

5. Toxic Sludge

1. Autoimmunity

فاضلاب به شمار می‌رود [۸] (جدول ۲). این فرایند بر این پایه استوار است که مواد فعال سطحی به محلول اضافه می‌شوند و زمانی که غلظت مواد فعال سطحی از غلظت ذرات محلول در فاضلاب بیشتر باشد این مواد به یون‌های فلزی چسبیده و تشکیل یک ساختار بزرگ فلز- مواد فعال سطحی را می‌دهند. مولکول‌های بزرگ، ایجاد شده دیگر از میان غشای اولترافیلتراسیون عبور نمی‌کنند، گرچه آن دسته از مولکولهایی که به مواد فعال سطحی نچسبیده‌اند از غشای عبور می‌نمایند (شکل ۱). برای دستیابی به میران جداسازی بیشتر، مواد فعال سطحی می‌بایست بار الکتریکی مخالف با یون‌هایی که قصد جدا کردن آنها را دارد، داشته باشند. سدیم دودسیل سولفات (SDS)، یک ماده فعال سطحی آنیونی است که عمدتاً برای حذف موثر یون‌های فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است.

حذف موثر یون‌ها با این روش بستگی به خواص و غلظت فلزات و مواد فعال سطحی، pH محلول، مقاومت‌های یونی و پارامترهای مربوط به عملکرد غشاء دارد. لاندابورو^۴ و همکاران [۸] حذف روی از فاضلاب مصنوعی توسط فرایند اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک مایسل و سدیم دودسیل سولفات را مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند هنگامی که نسبت مواد فعال سطحی به یون‌های فلزات سنگین بالای ۵ باشد ضریب بازگرداندن^۵ به ۹۹ درصد می‌رسد. از طرفی سامپرا^۶ و همکاران [۹] از این روش بمنظور حذف آلکیل بنزن سولفونات خطی (LAS) استفاده نمودند. نسبت غلظت مولی مواد فعال سطحی به فلز در همه آزمایش‌ها بالای ۵ بوده است و به جز نیکل، میزان جداسازی سایر یون‌های فلزی بالای ۹۰ درصد گزارش شده است. تنها^۷ ی و همکاران [۱۰] عملکرد فرایند اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک مایسل را برای حذف نیکل بررسی کردند. آنها از یک غشای ساخته شده پلی سولفون و دو غشای تجاری NP010 و UFX5 به منظور بررسی اثر جرم مولکولی قطع^۸ غشاء بر عملکرد این فرایند بهره برند. بهترین عملکرد مربوط به غشای NP010 بود که دارای کوچکترین اندازه حفره در

ترکیبات آلی را دارد بلکه آلدگی‌های ناشی از مواد معدنی نظریر فلزات سنگین را نیز با بازدهی بالای حذف می‌نماید. فیلترهای غشایی می‌توانند از جنس بسپاری، سرامیکی و فلزی باشند. فناوری فیلتراسیون غشایی با بهره‌گیری از انواع مختلف غشاء برای حذف فلزات سنگین بسیار امیدوارکننده و دارای کارایی بالای اجرای، عملکرد و بهره برداری آسان و فضای اشغالی کم می‌باشد [۶]. فرایندهای غشایی با قابلیت حذف فلزات سنگین از فاضلاب به چهار دسته عمده اولترافیلتراسیون (UF)، نانو فیلتراسیون (NF)، اسمز معکوس (RO) و الکترودیالیز (ED) تقسیم می‌شوند که در ادامه، هر یک از این فرایندها به تفصیل ارائه و مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲- اولترافیلتراسیون

اولترافیلتراسیون فرایندی غشایی است که در آن نیاز به فشار زیادی برای جدا کردن ذرات حل شده و کلوییدی در مقایسه با سایر انواع غشاء نمی‌باشد، زیرا اندازه حفرات در آن نسبت به سایر انواع غشاء (به غیر از مایکروفیلتراسیون) بزرگ‌تر است. حفرات این نوع غشاء از مواد حل شده به شکل هیدراته یا کمپلکس‌های با جرم مولکولی کم بزرگ‌تر بوده و لذا این نوع ذرات به راحتی از میان غشاء عبور می‌کنند، از این رو، این نوع غشاء به تنها ی برای حذف فلزات سنگین کاربرد ندارد. در نتیجه معمولاً از عوامل کمپلکس ساز نظریر مواد فعال سطحی و یا برخی از انواع پلیمرها به همراه غشای اولترافیلتراسیون استفاده می‌شود. با در نظر گرفتن نوع عامل کمپلکس ساز، فرایند حذف فلزات سنگین به کمک غشای اولترافیلتراسیون به دو روش اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک مایسل^۹ و اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک بسپار^{۱۰} انجام می‌پذیرد [۷].

۲-۱ اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک مایسل

اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک مایسل اولین بار توسط اسکامههن^{۱۱} و همکاران در دهه ۱۹۸۰ به منظور حذف ترکیبات آلی حل شده و یونهای فلزی چند طرفتی از جریان آب معرفی گردید و اکنون به عنوان روشی موثر برای جداسازی فلزات از جریان

4. Landaburu

5. Rejection

6. Sampera

7. Tanhaei

8. Molecular weight cut-off

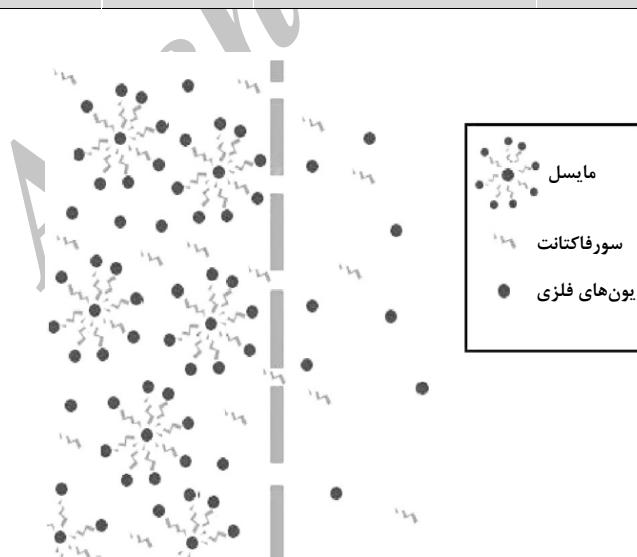
1. Micellar Enhanced Ultrafiltration(MEUF)

2. Polymer Enhanced Ultrafiltration(PEUF)

3. Scamehorn

جدول ۲- حذف فلزات سنگین با استفاده از فرایند اولترافیلتراسیون بهبودیافته به کمک مایسل

مرجع	بازدهی حذف(%)	pH بھینه	غلهٔ اولیه	فلز سنگین	عامل کمپلکس ساز	نوع غشاء
[۱۶]	۹۹/۱۹	۷/۴۷	۴/۴-۷/۸mg/L	Pb^{2+}, AsO_4^-	دو دسیل بنزن سولفونیک اسید	سرامیکی
[۱۷]	۹۲-۹۸	-	۵۰ mg/L	Cd^{2+}, Zn^{2+}	سدیم دودسیل سولفات	پلی سولفون
[۱۸]	۹۸/۶	۷	۰/۲mM	Ni^{2+}	سدیم لوریل اتر سولفات'	پلی کربنات
[۱۹]	۹۶/۳، ۹۶/۷	۷	۰/۵mM	Zn^{2+}, Ni^{2+}	سدیم دودسیل سولفات	پلی اکریلونیتریل
[۲۰]	۹۸/۴	-	۰/۵mM	Pb^{2+}	NP12 + سدیم دودسیل سولفات + TX-100	پلی اتر سولفون
[۲۱]	۹۹	-	۰/۵mM	Cd^{2+}, Zn^{2+}	سدیم دودسیل سولفات	سلولز باز تولید شده آمیکون
[۲۲]	۹۹	۷	۵ mg/L	$Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}$	rhamnolipid	پلی سولفون
[۲۳]	۹۱/۳	۷	۸mM	Cd^{2+}	سدیم دودسیل سولفات + TX-100	پلی سولفون
[۲۴]	۹۸	>۱۰	۵ mg/L	Zn^{2+}	سدیم دودسیل سولفات + Brij35	سلولز باز تولید شده آمیکون
[۲۵]	۸۴/۳، ۷۵	۳/۲	۰/۵۱ mg/L	Cd^{2+}, Cu^{2+}	سدیم دودسیل سولفات	سلولز باز تولید شده آمیکون



شکل ۱- نمایی از فرایند اولترافیلتراسیون بهبودیافته به کمک مایسل [۲۴]

1. Sodium lauryl Ether Sulfate
2. AmiconRegenerated Cellulose

هزینه‌های این فرایند را تشکیل می‌دهد، بازیابی و استفاده مجدد این مواد به بهبود فرایند از نقطه نظر اقتصادی کمک می‌کند. لذا احیا و بازیابی مواد فعال سطحی نیز در مطالعات صورت پذیرفته بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به منظور جداسازی یون‌های فلزی از مواد فعال سطحی معمولاً از دو نوع ترکیب استفاده می‌شود که یکی عامل کی‌لیتساز^۱ نظیر EDTA و دیگری استفاده از ترکیب اسیدی نظیر سولفوریک اسید می‌باشد^[۱۴]. محدودیت دیگر فرایند اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک مایسل تراوش مواد فعال سطحی از میان غشاها اولترافیلتراسیون می‌باشد که از یک سو موجب تحمیل هزینه ای اضافی به فرایند و از سوی دیگر آلودگی زیست محیطی جریان خروجی غشاء را در پی خواهد داشت. یکی از راهکارها استفاده از مخلوط مواد سطحی آنیونی و غیر آنیونی به جای مواد سطحی آنیونی می‌باشد که تا حد زیادی این مشکل را بر طرف می‌نماید^[۱۵].

۲-۲ اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک بسپار
اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک بسپار نیز به عنوان روشی موثر به منظور جداسازی انواع یون‌های فلزی از محلول پیشنهاد می‌شود. اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک بسپار، از سپارهای قابل حل در آب برای ایجاد کمپلکس با یون‌های فلزی و تشکیل مولکول‌های بزرگ استفاده می‌کند تا در نتیجه آن، مولکول‌های بزرگ دارای وزن مولکولی بالاتر از وزن مولکولی قطع غشاء شوند (جدول (۳)). مولکول‌های بزرگ زمانی که به سمت غشاء اولترا جریان پیدا می‌کنند، توسط غشاء بازگردانده شده و بعد از آن به منظور بازیابی یون‌های فلزی و استفاده مجدد از عامل بسپاری کمپلکس ساز، تحت عملیات قرار می‌گیرند.

یکی از مسائل عمده در مطالعات گذشته مربوط به اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک بسپار، یافتن بسپار مناسب به منظور تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی بوده است. لذا عامل‌های کمپلکس‌سازی نظیر پلی اکریلیک اسید^۲ (PAA)، پلی اتیلن ایمین^۳ (PEI)، دیاتیل آمینو اتیل سلولوز^۴، هومیک اسید^۵ و غیره برای رسیدن به جداسازی انتخابی و بازیابی فلزات سنگین سنتز شده‌اند^[۷].

مقایسه با سایر غشاء‌ها می‌باشد و میزان جداسازی نیکل برای آن ۹۷ درصد گزارش شده است. همچنین ترکیب مواد فعال سطحی مختلف و تاثیر آن بر بازگرداندن یون فلزات سنگین نیز مورد بررسی قرار گرفت. از ترکیب SDS (آنیونی) با TX-100 (غیر آنیونی) و NP12 (غیر آنیونی) و SDS به تنها می‌باشد منظور حذف سرب از جریان فاضلاب استفاده گردید. با بکارگیری SDS به صورت مجراء، درصد بازگرداندن بالایی برای سرب گزارش گردیداما درصد عامل کمپلکس‌ساز عبوری از غشاء نیز بالا بود، در حالی که دو ماده فعال سطحی دیگر نتایجی متفاوت با SDS از خود نشان دادند. ترکیب SDS و دو ماده فعال غیر آنیونی به طور موثری بازگرداندن یون سرب و SDS را بهبود بخشید و میزان بازگرداندن یون سرب با استفاده از ترکیب مواد فعال سطحی بیشتر از ۹۸/۴ درصد گزارش شد. از طرفی مقاومت در برابر گرفتگی برای ترکیب مواد فعال سطحی از SDS به صورت مجراء بیشتر و از مواد فعال سطحی غیر آنیونی به طور مجراء کمتر بود^[۱۱]. همچنین در چندین مطالعه تاثیر pH بر میزان جداسازی بررسی گردید که تقریباً به صورت یک روند کلی می‌توان به این موضوع اشاره نمود که با افزایش pH میزان بازگرداندن یون‌های فلزی افزایش می‌یابد. در یکی از پژوهش‌های صورت پذیرفته تاثیر یون هیدروژن بر روی میزان بازگرداندن pH یون‌های روی و مس بررسی گردید و مشاهده گردید که در pH کمتر از ۳ به دلیل رقابت یون هیدروژن با یون‌های فلزی، میزان بازگرداندن یون‌های فلزی در حدود ۶-۳٪ نسبت به نتایج حاصل از pH بالا کاهش یافت^[۱۲]. همچنین اثر pH بر میزان بازگرداندن یون کادمیم نیز بررسی گردید. نتایج نشان داد که میزان بازگرداندن تا pH برابر ۹ با شبیه زیادی افزایش یافته اما بعد از آن با افزایش pH این مقدار تغییر چندانی از خود به نمایش نگذاشت. دلیل این پدیده نیز کاهش یون هیدروژن با افزایش pH گزارش گردید^[۱۳].

شایان ذکر است که پس از افزودن مواد فعال سطحی به محلول حاوی فلزات سنگین، یون‌های فلزی و مواد فعال سطحی با یکدیگر تشکیل کمپلکس می‌دهند که مانع از عبور آنها از میان غشای اولترافیلتراسیون می‌گردد. آنچه از طریق غشاء بازگردانده شده و اجزاء عبور نمی‌یابد محلولی غلیظ متشکل از مواد فعال سطحی و فلزات سنگین می‌باشد. یکی از معایب این فرایند، مصرف مواد فعال سطحی با غلظت نسبتاً بالا به منظور جداسازی موثر می‌باشد. از سوی دیگر به دلیل آنکه هزینه مواد فعال سطحی بخش اعظمی از

1. Chelating agent

2. Polyacrylic Acid

3. Polyethyleneimine

4. Diethylaminoethyl Cellulose

5. Humic Acid

جدول ۳- حذف فلزات سنگین با استفاده از فرایند اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک بسپار

نوع غشاء	عامل کمپلکس‌ساز	فلز سنگین	غلظت اولیه	pH بھینه	بازدهی حذف(%)	مرجع
پلی اتر سولفون	پلی اتیلن ایماین	Ni^{2+}	۵۰ mg/L	>۶	۹۴	[۲۹]
پلی اتر سولفون	کربوکسی متیل سلولوز	Ni^{2+}	۱۰ mg/L	۷	۹۷/۶	[۳۰]
پلی سولفون	پلی آمونیم اکریلات	Cd^{2+}	۱۱۲/۴mg/L	۶/۳۲	۹۹	[۲۷]
پلی کاپرولاکتم ^۱	پلی اکریلیک اسید	Zn^{2+}, Ni^{2+}	-	۱۰	۸۵-۹۷	[۳۱]
پلی اتر سولفون، سلولز استات	پلی اکریلیک اسید، پلی اتیلن ایماین	Zn^{2+}, Ni^{2+}	-	بر حسب نوع عامل کمپلکس ساز در گستره ۷-۸-۹	۶۰-۹۸	[۳۲]
پلی سولفون آمید دکسترين	پلی اتیلن گلایکول،	Zn^{2+}, Cd^{2+}	۵۰ mg / dm ³	۹	۹۵, ۹۹	[۳۳]

مزایای اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک بسپار شامل بازدهی بالای جداسازی، انتخاب‌پذیری بسپار و غلظت بالای فلز در محلول بازگردانده شده می‌باشد. تعداد زیادی مقاله و گزارش در مورد این دو فرایند انتشار یافته است اما هنوز در صنعت، ورود و گسترش نیافته‌اند.

۳- اسمز معکوس

اسمز معکوس به طور روز افزون در حال تبدیل به انتخاب برتر برای تصفیه فاضلاب در صنایع شیمی و محیط زیست می‌باشد. فرایند اسمز معکوس از یک غشاء نیمه تراوا بهره می‌گیرد که در آن به سیال اجازه عبور داده می‌شود تا از این طریق خالص گردد اما آلدگی‌ها بازگردانده می‌شوند. این فرایند به نیروی حرکتی ای ای از طریق پمپ کردن محلول به سمت غشاء حاصل می‌گردد. این فرایند ترکیبات محلول در آب را بدليل اندازه و یا بار الکتریکی و یا برهم کنش‌های فیزیکی و شیمیایی مابین حلال، حل شونده و غشاء باز می‌گرداند. لذا این فرایند عموماً قادر به حذف گستره وسیعی از گونه‌های حل شده از آب و همچنین جداسازی، تغليظ و تفكیک مواد آلی و غیر آلی در محلول‌های آبی و غیر آبی می‌باشد.

واحدهای شیرین‌سازی فراوانی در سطح دنیا در حال حاضر با این فناوری فعالیت می‌کنند. استفاده از این فرایند به عنوان روشی کارآمد برای حذف فلزات سنگین شناخته می‌شود (جدول (۴)، اما

پارامترهای اصلی که در فرایند اولترافیلتراسیون بهبود یافته به کمک بسپار اثر گذار هستند شامل نوع فلز سنگین و بسپار، نسبت فلز سنگین به بسپار، pH و حضور سایر یون‌های فلزی در محلول می‌باشند. برای مثال آروا^۲ و همکاران آروا^۳ [۲۶]، جداسازی کروم از محلول رقیق را با سه نوع بسپار قابل انحلال در آب که شامل کیتوسان، پلی اتیلن ایماین و پکتین^۴ بود، بررسی کردند. میزان جداسازی ۱۰۰ درصد برای کروم در pH بالاتر از ۷ برای هر سه نوع بسپار حاصل گردید. به منظور حذف یون کادمیم از فاضلاب از پلی آمونیوم اکریلات^۵ با جرم مولکولی‌های متفاوت به عنوان عامل کمپلکس ساز استفاده شد. در این آزمایش شرایط فرایندی نظری pH، غلظت بسپار و فلز و جرم مولکولی بسپار بهینه گردید. میزان بازگرداندن کادمیم توسط غشاء با افزایش غلظت عامل کمپلکس ساز و pH افزایش یافته تا ۹۹٪ نیز رسید [۲۷]. هم‌بسپار مالئیک اسید^۶ و اکریلیک اسید (PMA-100) به همراه غشای فیبر توخالی به منظور حذف یون‌های مس، روی، نیکل و منگنز مورد مطالعه قرار گرفته و دو فاکتور مهم pH و نسبت هم‌بسپار به فلز بررسی گردید. میزان تمايل عامل کمپلکس ساز به ترتیب Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > M گزارش شده است و میزان جداسازی حدود ۹۸/۸ درصد بوده است [۲۸].

1. Poly Caprolactam

2. Aroua

3. Pectin

4. Poly Ammonium Acrylate

5. Maleic Acid

pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بر این موضوع تأکید داشتند که میزان بازگرداندن یون‌ها با افزایش فشار خوراک و pH افزایش، و با افزایش غلظت سایر یون‌ها کاهش می‌یابد. چای^۳ و همکاران^[۴۳] و کین^۴ و همکاران^[۴۴] گزارش کردند که مقیاس بزرگ عملیاتی برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی به کمک اسمز معکوس، امکان پذیر و موثر می‌باشد. از غشاء‌های مرکب آلومنیا/کیتوسان نیز به منظور حذف یون مس از جریان فاضلاب استفاده شد و در این فرایند غلظت این یون از ۵۰ میلی گرم بر لیتر در جریان خوراک به کمتر از یک میلی گرم بر لیتر در جریان خروجی کاهش یافت.^[۴۵]

یکی از مهمترین مشکلات غشاهای اسمز معکوس، گرفتگی و مقدار کم شار عبوری از غشاء می‌باشد. به منظور رفع مشکل گرفتگی، معمولاً از یک واحد پیش تصفیه به منظور حذف ترکیباتی که موجب گرفتگی غشاء می‌شود استفاده می‌کنند. در چند سال اخیر، اکثر مطالعات بر روی بهبود مشکلات ناشی از استفاده از غشاهای اسمز معکوس معطوف بوده است. دورهم^۵ و همکاران^[۴۶] غشاء‌های میکروفیلتراسیون را به عنوان پیش تصفیه برای تصفیه فاضلاب‌های شهری با فرایند اسمز معکوس مورد استفاده قرار داده و تاثیر غشاء‌های میکروفیلتراسیون را بر گرفتگی غشاء‌های اسمز معکوس بررسی کردند تا از این طریق هزینه‌های ثابت و عملیاتی فرایند تصفیه را کاهش دهند. در جدول (۵) واحدهای بزرگ تصفیه فاضلاب به کمک فناوری میکرواویلتراسیون/ اسمز معکوس به همراه کاربردشان ارائه شده‌اند.

هنوز به طور گستردۀ بدین منظور مورد استفاده قرار نگرفته است.^[۴۷]

یون‌های Cd^{2+} و Ni^{2+} به طور موفقیت آمیزی به وسیله فرایند اسمز معکوس فشار پایین جدا گشته‌اند و ضریب بازگرداندن آنها با بهره‌گیری از Na_2EDTA تا ۹۹/۵ درصد هم رسیده است.^[۳۴] یون^۱ و همکاران^[۳۵] حذف یون‌های کرومات و آرسنات را توسط سه نوع غشای تجاری اسمز معکوس (LFC-1)، نانوفیلتراسیون (MX07) و اولترافیلتراسیون (GM) بررسی کردند. بازگرداندن یون‌های فلزی توسط این سه نوع غشاء به ترتیب زیر گزارش شده است:^[۳۶-۴۷] $GM > LFC-1 > MX-07 > ۹۰\% / ۹۵\% / ۲۵\% / ۰.۷\%$. که مقدار بازگرداندن یون‌های فلزی با افزایش pH افزایش می‌یابد. ادیس و موسی^[۴۱] حذف فلزات از فاضلاب مصنوعی شامل یون‌های مس و کادمیم را با استفاده از اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون بررسی کردند. نتایج نشان داد که غشاهای اسمز معکوس قادر به تصفیه فاضلاب با غلظت اولیه ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بوده و مقدار غلظت یون‌ها در جریان خروجی به حدود ۳ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت ($49\% / ۴۹\%$ جداسازی). اکازاکی^۶ و همکاران^[۴۲] از غشاهای اسمز معکوس فوق العاده کم فشار پلی آمید (ES20) برای جداسازی یون‌های دو ظرفیتی مس و نیکل و یون‌های شش ظرفیتی کروم بهره برداشتند. در این مطالعه اثر فشار خوراک، غلظت یون‌ها، تأثیر سایر یون‌ها (منیزیم و کلسیم) و

جدول ۴- حذف فلزات سنگین با استفاده از فرایند اسمز معکوس

فلز سنگین	غلظت اولیه فلز	بازدهی حذف	شرایط عملیاتی	مرجع
As^{5+}	۰/۱ mg/L	>۹۹	فشار عملیاتی ۱۳.۵ بار	[۳۵]
$Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}$	۰/۰۲ و ۰/۰۱۲ و ۰/۰۰۰۰۳۷ mg/L	۹۹/۸ ، ۹۹ ، ۹۹/۹	فشار عملیاتی ۱۴ تا ۱۶ بار	[۳۶]
Ni^{2+}	۲۶ mg/L	۹۹/۳۷	اسمز معکوس با فشار بسیار پایین	[۳۷]
As^{5+}	۰/۰۳۶ mg/L	۸۸	فشار عملیاتی ۱۴ تا ۲۷ بار	[۳۸]
Ni^{2+}	۵۰۰ mg/L	۹۹/۵	فشار عملیاتی ۵ بار	[۳۹]
As^{5+}, As^{3+}	۰/۵ mg/L	۹۱-۹۹ ، ۲۰-۵۵	-	[۴۰]
Ni^{2+}, Zn^{2+}	۴۴-۱۶۹ ، ۶۴-۱۷۰ mg/L	۹۹/۳ و ۹۸/۹	فشار عملیاتی ۱۱ بار	[۴۰]

1. Yoon
2. Okazaki
3. Chai
4. Qin
5. Durham

جدول ۵- واحدهای بزرگ تصفیه فاضلاب مبتنی بر فناوری میکرو- اولترافیلتراسیون / اسمز معکوس [۴۷]

تاریخ راه اندازی	کاربرد	نوع غشاء		مکان
		اسمز معکوس	میکرو/ اولترافیلتراسیون	
۲۰۱۲	آبیاری	-	پنتیر ^۱ / نوریت ^۲	شمال دوحة، قطر
۲۰۰۴	آبیاری	توري ^۳	پنتیر/ نوریت	سولابیبا، کویت
۲۰۰۸	پر کردن مجدد آبهای زیر زمینی	هیدرونوتیک ^۶	زیمنس ^۴ / ممکور ^۵	ارنج کانتری، آمریکا
۲۰۰۵	آبیاری	-	جی ای ^۷ / زنون ^۸	گوینت کانتری، آمریکا
۲۰۱۰	صنعت	توري	زیمنس/ ممکور	چانگی، سنگاپور
۲۰۰۷	صنعت	هیدرونوتیک	آساهی ^۹ / پال ^{۱۰}	اولو پاندان، سنگاپور
۲۰۱۲	آبیاری	-	پنتیر/ نوریت	جنوب دوحة، قطر
۲۰۱۰	آبیاری، صنعت	-	پنتیر/ نوریت	چین
۲۰۱۰	-	-	زیمنس/ ممکور	آگرا، هند
۲۰۰۹	آبیاری	-	جی ای/ زنون	غرب دوحة، قطر

۴- نانوفیلتراسیون

ذرات باردار و هم ذرات آلی بدون بار تبدیل کرده است [۴۸]. نانوفیلتراسیون فرایندی نوبدهنده برای بازگرداندن یون فلزات سنگین نظیر نیکل [۴۹]، گُرم [۵۰]، مس [۵۱] و آرسنیک [۵۲] می‌باشد. (جدول ۶). این فرایند دارای فوایدی نظیر سهولت کارکرد، قابلیت اعتماد بالا، مصرف نسبتاً پایین انرژی و همچنین بازدهی بالا در زودهن آلوودگی‌ها است. مطالعات نشان می‌دهند که غلظت خوارک، کلیدی ترین پارامتر در بازدهی فرایند بوده اما پارامترهای دیگری نظیر فشار، دما و pH نیز مؤثر می‌باشند [۵۳]. در این میان، pH موجب تغییر طبیعت بار سطح و اندازه حفره‌ها و همچنین گونه‌های محلول شده و بنابراین از این طریق بر بازدهی جداسازی غشاء تأثیرگذار می‌باشد. اثر pH خوارک بر حذف برخی از فلزات سنگین و شار تراویده با استفاده از غشاها نانوفیلتراسیون مورد مطالعه و تفسیر قرار گرفته است [۵۱، ۵۲].

فیگولی^{۱۴} و همکاران [۵۶] حذف آرسنیک^۵ ظرفیتی را از محلول فاضلاب با بکارگیری دو نوع غشاء نانو تجاری (N30F و NF90) بررسی کردند. آنها دریافتند که افزایش pH، کاهش دمای عملیاتی و غلظت اولیه آرسنیک، میزان حذف آرسنیک از محلول را افزایش

نمایند. در سال‌های اخیر استفاده از نانوفیلتراسیون بعلت قابلیت‌های بالا در صنایع شیمیایی، پتروشیمیایی، زیست‌فناوری و شیرین‌سازی به سرعت افزایش یافته است. اکثر غشاها تجاری ساخته شده نانوفیلتراسیون برای حذف فلزات سنگین، فیلم نازک مرکب بوده و دارای گروه‌های باردار می‌باشند که توانایی این نوع غشاء را در حذف یون فلزات باردار از آب افزایش می‌دهد. جداسازی در نانوفیلتراسیون، هم شامل مکانیزم انحلال- نفوذ و هم مکانیزم غربال مولکولی می‌باشد. اثر دونان^{۱۱}، ممانعت دی الکتریک^{۱۲} و مهاجرت الکتریکی^{۱۳} این فرایند را به روشنی موثر به منظور حذف هم

1. Pentair
2. Norit
3. Toray
4. Hydranautics
5. GE
6. Zenon
7. Siemens
8. Memcor
9. Asahi
10. Pall
11. Donnan Effect
12. Dielectric Exclusion
13. Electromigration

جدول ۶- حذف فلزات سنگین با استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون

فلز سنگین	غلظت اولیه فلز	باذدهی حذف(%)	شرایط عملیاتی	مرجع
Cd^{2+}	$500 ppm$	۹۷/۴	-	[۴۱]
Ni^{2+}	-	۹۸/۵۴	فشار عملیاتی ۴ بار	[۵۹]
Zn^{2+}	$50 ppm$	۹۰	فشار عملیاتی ۵-۷ بار	[۶۰]
Zn^{2+}	$60,120 ppm$	۹۰-۹۵	فشار عملیاتی ۲۵-۳۰ بار	[۶۱]
Zn^{2+}, Ni^{2+}	$0.001 M$	۹۸/۱	فشار عملیاتی ۵ بار	[۳۲]
Cd^{2+}, Pb^{2+}	$1000 ppm$	۹۹/۷۴	فشار عملیاتی ۴ بار	[۶۲]
Cd^{2+}, Ni^{2+}	$5 ppm$	>۹۷	-	[۶۳]
Pb^{2+}	$100 mg/L$	>۹۸	فشار عملیاتی ۱۰-۳۰ بار	[۶۴]
As^{5+}	$0.5 mg/L$	>۹۵	۳-۱۱ بار	[۶۵]
$Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$	$0.05-0.346-0.159 mg/L$	>۹۰	فشار عملیاتی ۲۰ بار	[۶۶]

سرب به ترتیب ٪/۹۹، ٪/۸۹ و ٪/۷۴ گزارش شده است. اگرچه در pH بالاتر از نقطه ایزوالکتریک، میانگین بازگرداندن کاهش یافت. براساس مکانیزم جداسازی در نانوفیلتراسیون که بر مبنای برهم کنش بین حل شونده و سطح غشاء می‌باشد، پیشنهاد شده است که از ترکیب عوامل کی لیت ساز قابل انحلال در آب به همراه نانوفیلتراسیون به منظور حذف فلزات سنگین از جریان فاضلاب استفاده گردد. با وجود این، بهره گیری از نانوفیلتراسیون بهبود یافته به صورت گسترش ده ای مورد مطالعه قرار نگرفته است. مطالعاتی در زمینه جداسازی برخی از فلزات نظیر لانتانید و نئودیم در مقالات گزارش شده است و عوامل کی لیتساری نظیر $EDTA^3$ ، SDS^4 و ABS^5 مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لیو 6 و همکاران [۵۸] حذف نیکل ABS روی را با استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون بهبود یافته نیکل و بررسی کردند. در این پژوهش از پتاسیم سدیم تارتات 7 به عنوان عامل کی لیت ساز بهره برده شده و اثر غلظت آن، فشار خوراک و غلظت یون‌های فلزی خوراک بر میزان بازگرداندن فلزات سنگین بازگرداندن با مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان بازگرداندن افزایش غلظت عامل کی لیت ساز ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. همچنین میزان بازگرداندن با افزایش فشار خوراک تعییر

می‌دهد. در میان پارامترهای تاثیر گذار در بازگرداندن آرسنیک، غلظت اولیه نقش مهم تری را در بازدهی فرایند بازی می‌کند. در سالهای اخیر، مورتی 8 و چادهاری 9 [۴۹] فعالیت‌های فراوانی در زمینه جداسازی فلزات سنگین به کمک نانوفیلتراسیون انجام داده‌اند. آنها کاربرد و استفاده از غشاها نانوی فیلم-تازک مرکب پلی آمید را برای بازگرداندن نیکل گزارش کرده‌اند. حداکثر بازگرداندن مشاهده شده برای نیکل و برای غلظت‌های اولیه ۵ و ۲۵۰ میلی گرم در لیتر، به ترتیب ۹۸ و ۹۲ درصد گزارش شده است. همچنین برای محلول دو جزئی نیکل و کرم با غلظت اولیه ۵ میلی گرم در لیتر، میزان بازگرداندن به ترتیب ۹۸/۹۴ و ۸۲/۶۹ اعلام شده است. الراشدی و همکاران [۵۷] اثر pH خوراک، فشار و غلظت فلزات را بر بازگرداندن فلزات سنگین با بهره گیری از غشای تجاری NF270 را بررسی کردند. نتایج نشان داد که برای تمامی فلزات مورد مطالعه به جز As^{3+} ، زمانی که pH خوراک کمتر از نقطه ایزوالکتریک باشد، بازگرداندن فلزات افزایش می‌یابد. توانایی بازگرداندن غشای NF270 در بازگرداندن یون مس در غلظت‌های پایین در حدود ۱۰۰ درصد بود اما در غلظت‌های بالا این مقدار به ۵۸ درصد کاهش یافت. در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۱ و فشار ۴ بار، میزان بازگرداندن برای کادمیم، منگنز و

3. Ethylenediaminetetra Acetic Acid

4. Alkylbenzene Sulfonate

5. Liu

6. potassium Sodium Tartrate

1. Murthy

2. Chaudhari

کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر از 50 ppm ، وابستگی میزان جداسازی به غلظت تقلیل می‌یابد [۶۹]. حذف الکترودیالیز یون کادمیم از جریان فاضلاب نیز بررسی شده است. در طی این فرایند، سوسپانسیون هم زده شده لجن فاضلاب در معرض میدان الکتریکی قرار گرفت. نسبت مایع/جامد(میلی گرم بر لیتر لجن تازه) بین $1/4$ تا 2 بوده است. سه آزمایش بر مبنای لجن معلق شده در آب مقطر، سیتریک اسید و نیتریک اسید انعام پذیرفت و حذف کادمیم به ترتیب 69 ، 70 و 67 درصد گزارش شد. بر طبق مطالعات صورت گرفته این نتیجه حاصل شد که عملکرد سلول‌های الکترودیالیز تقریباً مستقل از نوع یون بوده و فقط به شرایط عملیاتی و ساختار سلول وابسته است [۷۰]. از ترکیب سایر فرایندها با الکترودیالیز نیز به منظور حذف فلزات از جریان فاضلاب استفاده شده است. پنگ^۲ و همکاران [۷۱] ترکیب الکترودیالیز و الکترولیز را بررسی کردند. نتایج نشان داد که الکترولیز 82% مس موجود در فاضلاب را در غلظت اولیه 400 میلی گرم بر لیتر و ولتاژ $2/5$ ولت بر سانتی‌متر بازیابی کرد در حالی که الکترودیالیز 50% یون مس موجود در فاضلاب 200 میلی گرم بر لیتری را بازیابی نمود. ترکیب این دو فرایند نتایجی به مرتبه بهتر از خود بروز داده و $99/5\%$ یون مس موجود در فاضلاب را بازیابی می‌نماید. همچنین اثر pH بر روی جداسازی یون سرب با بهره گیری از الکترودیالیز بررسی شد [۷۲]. نتایج نشان داد که در pH بین 3 و 5 بالاترین بازدهی حاصل شده است. به علاوه توزیع یون‌ها در میان سایتها باردار روی سطح غشاء با تغییرات pH تحت تأثیر قرار گرفت. در جدول (۷) برخی از مطالعات صورت پذیرفته در زمینه حذف فلزات سنگین به کمک فرایند الکترودیالیز ذکر شده است.

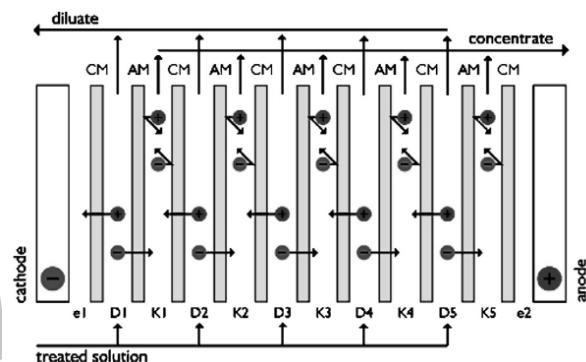
۶- مقایسه فرایندهای غشایی و سایر فرایندها

در میان فرایندهای ذکر شده در سطور بالا، هریک با توجه به مشخصات فیزیکی-شیمیایی فاضلاب، مصرف انرژی، هزینه‌های عملیاتی، مصرف مواد شیمیایی و پیش تصفیه، قابل مقایسه می‌باشند. جدول (۸) مقایسه‌ای میان انواع فرایندهای غشایی و جدول (۹) نیز مزایا و معایب فناوریهای غشایی در مقابل سایر فرایندهای متداول را ارائه می‌نماید.

محسوسی نداشت ولی در عوض شار تراویده به صورت خطی با افزایش فشار افزایش یافت.

۵- الکترودیالیز

الکترودیالیز یکی از فرایندهای جداسازی غشایی می‌باشد که در آن گونه‌های یونی موجود در محلول از میان غشاها تبادلگر یونی بر اثر اعمال پتانسیل الکتریکی عبور می‌کنند. غشاها مورد استفاده ورقه‌های نازکی هستند که دارای خواص آنیونی یا کاتیونی می‌باشند. هنگامی که یک محلول حاوی گونه‌های یونی از میان محفظه سلول عبور می‌کند، آنیون‌ها با عبور از غشاها تبادلگر آنیونی به سمت آند و کاتیون‌ها با عبور از غشاها تبادلگر کاتیونی به سمت کاتد می‌روند [۶۷]. شکل (۲) اصول الکترودیالیز را نشان می‌دهد.



شکل ۲- نمایی از فرایند الکترودیالیز [۳]

در سال ۲۰۰۳ نتایج جالبی در بهبود کارایی غشاها تبادلگر یونی به منظور الکترودیالیز یون‌های نیکل و کبالت گزارش شد. دو نوع غشای تبادلگر کاتیونی پرفلوئورو سولفونیک نافیون 117 و پلی وینیل دی تحت شرایط یکسان مورد مقایسه قرار گرفتند. با استفاده از پرفلوئورو سولفونیک نافیون 117 بازده حذف کبالت و نیکل به ترتیب 90 و 69 درصد در غلظت‌های اولیه $0/84$ و $11/72$ میلی گرم بر لیتر، اعلام گردید [۶۸]. تاثیر نرخ جریان، دما و ولتاژ، در چند غلظت متفاوت با بهره گیری از دو نوع غشاء تجاری و تحت شرایط آزمایشگاهی نیز به منظور حذف سرب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش دما و ولتاژ، کارایی سلول را افزایش می‌دهد با این وجود درصد جداسازی با افزایش نرخ جریان

جدول ۷- حذف فلزات سنگین با استفاده از فرایند الکترودیالیز

فلز سنگین	غلوظت اولیه فلز	بازدهی حذف (%)	شرایط عملیاتی	مرجع
Pb^{2+}	۱۰۰0 ppm	۹۰	ولتاژ= ۳۰V دما= ۶۰°C	[۶۹]
Ni^{2+}	۱۰۰ ppm	۸۳	-	[۷۳]
Pb^{2+}	۱۰۰0 ppm	۸۱	ولتاژ= ۳۰V دما= ۶۰°C	[۷۴]
Zn^{2+}	۵۰۰ ppm	۹۸/۷۳	ولتاژ= ۳۰V دما= ۶۰°C	[۷۵]
Zn^{2+}, Pb^{2+}	-	۶۴/۳۳ و ۶۱/۱۱	نرخ جریان = ۰.۰۷mL/s	[۷۶]

جدول ۸- مقایسه فنی و اقتصادی میان فرایندهای غشایی به منظور حذف فلزات سنگین

فرایند	مزایا	معایب
اولترافیلتراسیون	بازدهی و گزینش پذیری بالا در فرایند جداسازی، مصرف پایین ارزی، تولید کنسانتره با غلوظت بالای فلزات به منظور استفاده مجدد، شار بیشتر در مقایسه با سایر فرایندها [۳۰]	قیمت بالای عوامل کمپلکس ساز، آلودگی زیست محیطی ناشی از حضور عوامل کمپلکس ساز در جریان خروجی [۷۷]
اسمز معکوس	بازدهی بالاتر نسبت به سایر فرایندهای غشایی، امکان استفاده در گستره وسیعی از pH ، مقاومت مکانیکی بالا، مقاومت شیمیایی بالا [۷۸]	صرف انرژی بالا به دلیل فشار عملیاتی بالاتر نسبت به سایر فرایندها، مستعد گرفتگی، هزینه بالا [۷۸]
نانوفیلتراسیون	بازدهی بالای حذف، صرف انرژی پایین تر در مقایسه با اسمز معکوس، شار بالاتر در مقایسه با اسمز معکوس [۷۹]	هزینه بالا به علت گرفتگی [۷۸]
الکترودیالیز	گزینش پذیری بالا در فرایند جداسازی، درصد بالای بازیابی آب [۶۹]	هزینه بالای عملیاتی ناشی از گرفتگی و صرف انرژی [۳]

جدول ۹- مزایا و معایب فرایندهای متداول تصویه فاضلاب حاوی فلزات سنگین [۳۷]

فرایند	مزایا	معایب
ترسیب شیمیایی	سادگی فرایند، هزینه سرمایه‌گذاری پایین	برای فاضلاب با غلوظت پایین فلزات سنگین مناسب نمی‌باشد، تولید لجن، هزینه بالای دفع و تصفیه لجن
جذب	هزینه پایین، شرایط فرایندی آسان، کاربرد در pH گسترده، مناسب برای فاضلاب با غلوظت پایین فلزات سنگین	گزینش پذیری پایین، تولید ضایعات ثانویه
فناوری غشایی	نیاز به فضای اندک، توانایی حذف و گزینش پذیری بالای فلزات	هزینه بالا در نتیجه گرفتگی غشاء، شار پایین تراویده
تبادل یونی	مناسب برای حجم کم فاضلاب، دارای گزینش پذیری و توانایی حذف بالا	نیاز به احیای مجدد بعد از اشباع شدن، تولید آلودگی ثانویه به دلیل احیا، عدم کاربرد برای حجم بالای فاضلاب
انعقاد و لخته سازی	تولید لجن با قابلیت ته نشینی و آبزدایی مناسب	صرف مواد شیمیایی، تولید حجم بالای لجن
فلوتاسیون	گزینش پذیری و توانایی حذف بالای فلزات سنگین، نرخ بالای خروجی، زمان ماند پایین، تولید لجن غلیظ	هزینه بالای سرمایه‌گذاری، هزینه بالای عملیاتی و تعمیر و نگهداری
الکتروشیمیایی	فرایندی سریع و با قابلیت کنترل بالا، نیاز پایین به مواد شیمیایی، تولید پایین لجن	هزینه تجهیزات و سرمایه‌گذاری بالا، هزینه بالای صرف الکتریسیته

۷- نتیجه‌گیری

فاضلاب حاوی یون‌های فلزات سنگین، یکی از مشکلات محیط زیستی مهم عصر حاضر محسوب می‌شود. فاضلاب‌های صنعت سرب و روی دارای اکثر فلزات سنگین نظیر کادمیم، سرب، روی، نیکل و آرسنیک و غیره می‌باشند که تصفیه آها با فرایندهای متداول نظیر ترسیب، انعقاد و لخته‌سازی بدلاًیل مختلف چندان کارایی مورد نیاز را تأمین نمی‌کند. در مقابل، فناوری غشایی با ویژگیهای خود فرصت‌های جذابی را جهت تصفیه اینگونه فاضلاب‌ها ایجاد نموده است. حذف فلزات سنگین به کمک اولترافیلتراسیون بهبود یافته، مزایایی نظیر مصرف انرژی پایین را دارد. اما به تنها قابل استفاده نبوده و می‌باشد به همراه عوامل کمپلکس‌ساز مورد استفاده قرار گیرد که در نتیجه آن، موجب مصرف عوامل کمپلکس‌ساز شده و در صورتی که بازیابی عوامل کمپلکس ساز به خوبی صورت نپذیرد، هزینه‌های فرایند را افزایش می‌دهد. در مقابل فرایند اسمز معکوس با مد نظر قرار دادن و تمهیدات لازم به منظور کنترل گرفتگی غشاء و مصرف انرژی بیشتر امکان تصفیه بدون مصرف مواد شیمیایی اضافی را فراهم می‌آورد. در مقایسه، نانوفیلتراسیون با حفظ توانایی تصفیه انواع فلزات سنگین توائیسته است با کاهش مصرف انرژی فرصت‌های بهتری را نسبت به اسمز معکوس ایجاد نماید. الکترودیالیز نیز از جمله فرایندهایی است که بر اساس برخی مطالعات، بازدهی بالایی در حذف فلزات سنگین از خود بروز داده اما برای محلول‌ها با غلظت بالای فلزات سنگین با محدودیت روبروست و لذا پتانسیل‌ها و کاربردهای این فرایند همچنان در دست مطالعه و بررسی‌های بیشتر است. به منظور افزایش بازدهی فرایند تصفیه، کاهش مشکلات ناشی از دفع و بازیابی پسماندها و لجن‌ها و رسیدن به استانداردهای محیط زیستی، انواع فرایند غشایی می‌تواند یکی از گزینه‌های مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های حاصل از صنعت سرب و روی به شمار رود.

۸- فهرست علائم اختصاری

- [1] Babel, S., Kurniawan, T., "Various treatment technologies to remove arsenic and mercury from contaminated groundwater: an overview", Southeast Asian Water Environ. 1 Sel. Pap. from First Int. Symposium Southeast Asian Water Environ. (Biodiversity Water Environ. Bangkok, Thailand, Oct. 2003, vol. 1, (2005).
- [2] Srivastava, N., Majumder, C., "Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater", J. Hazard. Mater., vol. 151, no. 1, pp. 1–8, (2008).
- [3] Barakat, M., "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", Arab. J. Chem., vol. 4, no. 4, pp. 361–377, (Oct. 2011).
- [4] Eccles, H., "Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?", Trends Biotechnol., vol. 17, no. 12, pp. 462–465, (1999).
- [5] Leung, W., Wong, M., Chua, H., Lo, W., Yu P., Leung, C., "Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activatedsludge treating industrial effluents and municipal wastewater", Water Sci. Technol., vol. 41, no. 12, pp. 233–240, (2000).
- [6] Munter, R., "Advanced oxidation processes—current status and prospects", Proc. Est. Acad. Sci. Chem, vol. 50, no. 2, pp. 59–80, (2001).
- [7] Fu, F., Wang, Q., "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", J. Environ. Manage., vol. 92, no. 3, pp. 407–418, (2011).
- [8] Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E., Keiski, R. L., "The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments", Desalination, vol. 240, no. 1, pp. 262–269, (2009).
- [9] Samper, E., Rodríguez, M., De la Rubia, M., Prats, D., "Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS)", Sep. Purif. Technol., vol. 65, no. 3, pp. 337–342, (2009).

- [10] Tanhaei, B., Chenar,M., Saghatoleslami, N., Hesampour, M., Laakso, T., Kallioninen, M., Sillanpää, M., Mänttäri, M., "Simultaneous removal of aniline and nickel from water by micellar-enhanced ultrafiltration with different molecular weight cut-off membranes", *Sep. Purif. Technol.*, (2014).
- [11] Yenphan, P., Chanachai, A., Jiraratananon, R., "Experimental study on micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) of aqueous solution and wastewater containing lead ion with mixed surfactants", *Desalination*, vol. 253, no. 1–3, pp. 30–37, Apr. (2010).
- [12] Juang, R., Xu, Y., Chen, C., "Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration", *J. Memb. Sci.*, vol. 218, no. 1, pp. 257–267, (2003).
- [13] Xu, K., Zeng, G., Huang, J., Wu, J., Fang, Y., Huang, G., Li, J., Xi, B., Liu, H., "Removal of Cd²⁺ from synthetic wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration with hollow fiber membrane", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 294, no. 1, pp. 140–146, (2007).
- [14] Li, X., Zeng, G., Huang, J., Zhang, C., Fang, Y., Qu, Y., Luo, F., Lin, D., Liu, H., "Recovery and reuse of surfactant SDS from a MEUF retentate containing Cd²⁺ or Zn²⁺ by ultrafiltration", *J. Memb. Sci.*, vol. 337, no. 1, pp. 92–97, (2009).
- [15] Fillipi, B., Brant, L., Scamehorn, J., Christian, S., "Use of Micellar-Enhanced Ultrafiltration at Low Surfactant Concentrations and with Anionic-Nonionic Surfactant Mixtures", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 213, no. 1, pp. 68–80, May (1999).
- [16] Ferella, F., Prisciandaro, M., De Michelis, I., Veglio, F., "Removal of heavy metals by surfactant-enhanced ultrafiltration from wastewaters", *Desalination*, vol. 207, no. 1, pp. 125–133, (2007).
- [17] Huang, Zeng, J., Zhou, C., Li, X., Shi, L., He, S., "Adsorption of surfactant micelles and Cd²⁺/Zn²⁺ in micellar-enhanced ultrafiltration", *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1, pp. 287–293, (2010).
- [18] Danis, U., Aydiner, C., "Investigation of process performance and fouling mechanisms in micellar-enhanced ultrafiltration of nickel-contaminated waters", *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2, pp. 577–587, Mar. (2009).
- [19] Channarong, B., Lee, S., Bade, R., Shipin, O., "Simultaneous removal of nickel and zinc from aqueous solution by micellar-enhanced ultrafiltration and activated carbon fiber hybrid process", *Desalination*, vol. 262, no. 1–3, pp. 221–227, Nov. (2010).
- [20] Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Perämäki, P., Keiski, R., "Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation", *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1, pp. 524–534, Aug. (2010).
- [21] Huang, J., Zeng, G., Fang, Y., Qu, Y., Li, X., "Removal of cadmium ions using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed anionic-nonionic surfactants", *J. Memb. Sci.*, vol. 326, no. 2, pp. 303–309, Jan. (2009).
- [22] El Zeftawy, M., Mulligan, C., Zeftawy, E., Monem, M., "Use of rhamnolipid to remove heavy metals from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 77, no. 1, pp. 120–127, Feb. (2011).
- [23] Li, X., Zeng, G., Huang, J., Zhang, D., Shi, L., He, S., Ruan, M., "Simultaneous removal of cadmium ions and phenol with MEUF using SDS and mixed surfactants", *Desalination*, vol. 276, no. 1–3, pp. 136–141, Aug. (2011).
- [24] Rahmanian, B., Pakizeh, M., Maskooki, A., "Micellar-enhanced ultrafiltration of zinc in synthetic wastewater using spiral-wound membrane", *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 261–7, Dec. (2010).
- [25] Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Sarpola, A., Keiski, R., "Simultaneous removal of heavy metals from phosphorous rich real wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 88, pp. 130–137, Mar. (2012).
- [26] Aroua, M., Zuki, F., Sulaiman, N., "Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration", *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 3, pp. 752–758, (2007).
- [27] Jellouli Ennigrou, D., Gzara, L., Ramzi Ben Romdhane, M., Dahabi, M., "Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration", *Desalination*, vol. 246, no. 1, pp. 363–369, Sep. (2009).
- [28] Qiu, Y., Mao, L., "Removal of heavy metal ions from aqueous solution by ultrafiltration assisted with copolymer of maleic acid and acrylic acid", *Desalination*, vol. 329, pp. 78–85, (2013).
- [29] Molinari, R., Poerio, T., Argurio, P., "Selective separation of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using the complexation–ultrafiltration process", *Chemosphere*, vol. 70, no. 3, pp. 341–348, Jan. (2008).
- [30] Barakat, M., Schmidt, E., "Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater", *Desalination*, vol. 256, no. 1, pp. 90–93, Jun. (2010).
- [31] Bodzek, M., Korus, I., Loska, K., "Application of the hybrid complexation-ultrafiltration process for removal of metal ions from galvanic wastewater", *Desalination*, vol. 121, no. 2, pp. 117–121, (1999).
- [32] Borbély, G., Nagy, E., "Removal of zinc and nickel ions by complexation–membrane filtration process from industrial wastewater", *Desalination*, vol. 240, no. 1–3, pp. 218–226, May (2009).
- [33] Trivunac, K., Stevanovic, S., "Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration", *Chemosphere*, vol. 64, no. 3, pp. 486–491, (2006).
- [34] Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H., "Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes", *Desalination*, vol. 217, no. 1–3, pp. 276–281, Nov. (2007).
- [35] Yoon, J., Amy, G., Chung, J., Sohn, J., Yoon, Y., "Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes", *Chemosphere*, vol. 77, no. 2, pp. 228–235, (2009).
- [36] Malamis, S., Katsou, E., Takopoulos, K., Demetriou, P., Loizidou, M., "Assessment of metal removal, biomass activity and RO concentrate treatment in an MBR–RO system", *J. Hazard. Mater.*, vol. 209, pp. 1–8, Mar. (2012).

- [37] Ozaki, H., Sharmab, K., Saktaywirf, W., Sharma, K. Saktaywin, W., "Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters", Desalination, vol. 144, no. 1, pp. 287–294, (2002).
- [38] Xu, P., Capito, M., Cath, T., "Selective Removal of Arsenic and Monovalent Ions from Brackish Water Reverse Osmosis Concentrate", J. Hazard. Mater., vol. 260, pp. 885–91, Sep. (2013).
- [39] [39] Chan, B., Dudeney, A., "Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates", Miner. Eng., vol. 21, no. 4, pp. 272–278, Mar. (2008).
- [40] Ipek, U., "Removal of Ni (II) and Zn (II) from an aqueous solution by reverse osmosis", Desalination, vol. 174, no. 2, pp. 161–169, (2005).
- [41] Abu, H., Moussab, H., Qdais, H., Moussa, H., "Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study", Desalination, vol. 164, no. 2, pp. 105–110, (2004).
- [42] Okazaki, M., Uraki, M., Miura, K., Nishida, T., "Water recycling using sequential membrane treatment in the electronics industry", Desalination, vol. 131, no. 1, pp. 65–73, (2000).
- [43] Chai, X., Chen, G., Po-Lock, Y., Mi, Y., "Pilot scale membrane separation of electroplating waste water by reverse osmosis", J. Memb. Sci., vol. 123, no. 2, pp. 235–242, (1997).
- [44] Qin, J., Oo, M., Wai, M., Ang, C., Wong, F., Lee, H., "A dual membrane UF/RO process for reclamation of spent rinses from a nickel-plating operation—a case study", Water Res., vol. 37, no. 13, pp. 3269–3278, (2003).
- [45] Steenkamp, G., Keizer, K., Neomagus, H., Krieg, H., "Copper (II) removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes", J. Memb. Sci., vol. 197, no. 1, pp. 147–156, (2002).
- [46] Durham, B., Bourbigot, M., Pankratz, T., "Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors", Desalination, vol. 138, no. 1, pp. 83–90, (2001).
- [47] Raffin, M., Germain, E., Judd, S., "Wastewater polishing using membrane technology: a review of existing installations", Environ. Technol., vol. 34, no. 5, pp. 617–627, (2013).
- [48] Nilsson, M., Trägårdh, G., Östergren, K., "The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance", J. Memb. Sci., vol. 312, no. 1–2, pp. 97–106, Apr. (2008).
- [49] Murthy, Z., Chaudhari, L., "Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters", J. Hazard. Mater., vol. 160, no. 1, pp. 70–77, (2008).
- [50] Muthukrishnan M., Guha, B. "Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration", Desalination, vol. 219, no. 1, pp. 171–178, Jan. (2008).
- [51] Cséfalvay, E., Pauer, V., Mizsey, P., "Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis", Desalination, vol. 240, no. 1–3, pp. 132–142, May (2009).
- [52] Nguyen, C., Bang, S., Cho, J., Kim, K., "Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane", Desalination, vol. 245, no. 1, pp. 82–94, (2009).
- [53] Eriksson, P., "Nanofiltration extends the range of membrane filtration", Environ. Prog., vol. 7, no. 1, pp. 58–62, (1988).
- [54] Wang Z., Liu, G., Fan, Z., Yang, X., Wang, J., Wang, S., "Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration", J. Memb. Sci., vol. 305, no. 1–2, pp. 185–195, Nov. (2007).
- [55] Ballet, G., Gzara, L., Hafiane, A., Dhahbi, M., "Transport coefficients and cadmium salt rejection in nanofiltration membrane", Desalination, vol. 167, pp. 369–376, (2004).
- [56] Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M., Uddin, M., Islam, M., Drioli, E., "Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration", Water Res., vol. 44, no. 1, pp. 97–104, (2010).
- [57] Al-Rashdi, B., Johnson, D., Hilal, N., "Removal of heavy metal ions by nanofiltration", Desalination, vol. 315, pp. 2–17, (2013).
- [58] Liu, S., Li, Z., Wang, C., Jiao, A., "Enhancing both removal efficiency and permeate flux by potassium sodium tartrate (PST) in a nanofiltration process for the treatment of wastewater containing cadmium and zinc", Sep. Purif. Technol., vol. 116, pp. 131–136, Sep. (2013).
- [59] Mohamma, A., Othaman, R., Hilal, N., Wahab Mohammad, A., "Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating", Desalination, vol. 168, pp. 241–252, (2004).
- [60] Ben Frarès, N., Taha, S., Dorange, G., "Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration", Desalination, vol. 185, no. 1, pp. 245–253, (2005).
- [61] González-Muñoz, M., Rodríguez, M., Luque, S., Álvarez, J., "Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration", Desalination, vol. 200, no. 1, pp. 742–744, Nov. (2006).
- [62] Al-Rashdi, B., Johnson, D., Hilal, N., "Removal of heavy metal ions by nanofiltration", Desalination, vol. 315, pp. 2–17, Apr. (2013).
- [63] Murthy, Z., Chaudhari, L., "Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model", Chem. Eng. J., vol. 150, no. 1, pp. 181–187, Jul. (2009).
- [64] Gherasim, C., Cuhorka, J., Mikulášek, P., "Analysis of lead (II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling", J. Memb. Sci., vol. 436, pp. 132–144, Jun. (2013).
- [65] Sato, Y., Kang, M., Kamei, T., Magara, Y., "Performance of nanofiltration for arsenic removal.", Water Res., vol. 36, no. 13, pp. 3371–7, Jul. (2002).
- [66] Murthy, Z., Chaudhari, L., "Separation of Cd and Ni from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model", J. Hazard. Mater., vol. 180, no. 1, pp. 309–315, Aug. (2010).
- [67] Chen, G., "Electrochemical technologies in wastewater treatment", Sep. Purif. Technol., vol. 38, no. 1, pp. 11–41, (2004).

- [68] Tzanetakis, N., Taama, W., Scott, K., Jachuck, R., Slade, R., Varcoe, J., "Comparative performance of ion exchange membranes for electrodialysis of nickel and cobalt", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 113–127, (2003).
- [69] Mohammadi, T., Razmi, A., Sadrzadeh, M., "Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis", *Desalination*, vol. 167, pp. 379–385, Aug. (2004).
- [70] Jakobsen, M., Fritt-Rasmussen, J., Nielsen, S., Ottosen, L., "Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge", *J. Hazard. Mater.*, vol. 106, no. 2, pp. 127–132, (2004).
- [71] Peng, C., Liu, Y., Bi, J., Xu, H., Ahmed, A., "Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis", *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, no. 3, pp. 814–820, May (2011).
- [72] Abou-Shady, A., Peng, C., Almeria O., J., Xu, H., "Effect of pH on separation of Pb (II) and NO₃ from aqueous solutions using electrodialysis", *Desalination*, vol. 285, pp. 46–53, (2012).
- [73] Dermentzis, K., "Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization", *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, no. 1, pp. 647–652, Jan. (2010).
- [74] Sadrzadeh, M., Mohammadi, T., Ivakpour, J., Kasiri, N., "Separation of lead ions from wastewater using electrodialysis: Comparing mathematical and neural network modeling", *Chem. Eng. J.*, vol. 144, no. 3, pp. 431–441, (2008).
- [75] Sadrzadeh, M., Ghadimi, A., Mohammadi, T., "Coupling a mathematical and a fuzzy logic-based model for prediction of zinc ions separation from wastewater using electrodialysis", *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1, pp. 262–274, Aug. (2009).
- [76] Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M., Razmi, A., "Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 73–82, Jan. (2005).
- [77] Kim, H., Baek, K., Kim, B., Yang, J., "Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt", *J. Hazard. Mater.*, vol. 122, no. 1, pp. 31–36, (2005).
- [78] Kurniawan, T., Chan, G., Lo, W., Babel, S., "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals", *Chem. Eng. J.*, vol. 118, no. 1, pp. 83–98, (2006).
- [79] Gherasim, C., Cuhorka, J., Mikulášek, P., "Analysis of lead (II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling", *J. Memb. Sci.*, vol. 436, pp. 132–144, (2013).