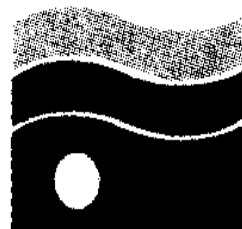




شرکت سهامی آب منطقه‌ای گیلان  
جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت مدرس



موضوع طرح:

امکان‌سنجی و بررسی استفاده از آب‌های غیر متعارف (پساب)  
در آبیاری با استفاده از نانوفناوری

گزارش نهایی

مجری:

مهدی اسکندری

مرداد ۱۳۹۰



## فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه
فصل ۱ مقدمه.....	۶
فصل ۲ شناسایی آلودگی های پساب های مورد مطالعه.....	۱۶
۱-۲- پسماندها و پساب ها مشکل اصلی طبیعت گیلان.....	۱۷
۲-۲- رودخانه های رشت و منابع آلاینده آن.....	۱۸
۳-۲- آلودگی آب درجهان.....	۲۳
۴-۲- پروژه GEMS.....	۲۳
۵-۲- تعریف فاضلاب.....	۲۳
۶-۲- پتانسیل و ظرفیت اکسیداسیون ، معیاری برای تعیین آلودگی فاضلابها.....	۲۴
۷-۲- درجه بندی فاضلابها.....	۲۵
۱-۷-۲- فاضلابهای حیوانی.....	۲۵
۲-۷-۲- تخلیه بی رویه فاضلابهای صنعتی در آبهای سطحی.....	۲۵
۳-۷-۲- مواد شیمیایی ، ایجاد کننده اصلی فاضلاب صنعتی.....	۲۶
۸-۲- انواع فاضلاب.....	۳۱
2-8-I- فاضلاب خانگی (Domestic).....	۳۳
۲-۸-۲- پساب شهری (Storn-Water).....	۳۳
۱-۲-۸-۲- انواع آلاینده های موجود در فاضلابهای شهری.....	۳۴
۳-۸-۲- فاضلابهای کشاورزی.....	۳۵
۴-۸-۲- فاضلاب صنعتی (Industrial Wastewater).....	۳۶
۱-۴-۸-۲- مواد شیمیایی موجود در فاضلابهای صنعتی.....	۳۶
۲-۴-۸-۲- ویژگی های فاضلاب های صنعتی.....	۳۷
۹-۲- روش های تصفیه فاضلاب.....	۳۷
فصل ۳ بررسی حذف آلاینده های آلی از پساب های صنعتی با استفاده از نانوفناوری.....	۴۰
۱-۳- مقدمه بر روشهای نانوفناوری.....	۴۱
۲-۳- جذب با استفاده از نانومواد و نانوساختارها.....	۴۱
۱-۲-۳- نانو تیوبهای کربن.....	۴۱
۲-۱-۲-۳- حذف ۲- نیترو فنول به وسیله نانو تیوبهای کربن چند دیواره.....	۴۵
۲-۲-۳- نانو ورقهای سیلیکا.....	۴۷
۳-۳- فرآیند اکسیداسیون پیشرفته.....	۴۸
۱-۳-۳- کاتالیز نوری ناهمگن (اکسیداسیون کاتالیستی نوری ناهمگن).....	۴۹

۳-۱-۲- استفاده از اکسیداسیون کاتالیستی نوری ناهمگن برای حذف آلاینده‌های آلی	۵۲
پساب‌ها.....	۵۶
۳-۳-۲- فرآیند فنتون.....	۵۷
۳-۴- نانوذرات فلزات نجیب.....	۵۹
۳-۵- جذب توسط نانوذرات مغناطیسی.....	۶۳
۳-۶- جذب با جاذب‌های معدنی نانو ساختار.....	۶۴
فصل ۴ بررسی حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی با استفاده از نانوفناوری.....	۶۵
۴-۱- غشاهای نانو فیلتراسیون.....	۶۶
۴-۲- زئولیت نانو حفره و پلیمرهای نانو حفره.....	۶۶
۴-۳- نانو ذرات برای تجزیه کاتالیستی آلودگیهای آب.....	۶۷
۴-۴- نانو ذرات مغناطیسی.....	۷۲
۴-۵- نانومواد کربنی در جداسازی فلزات سنگین.....	۷۶
۴-۶- استفاده از نانوذرات فلزات نجیب برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول آبی.....	۷۷
۴-۷- نانوذرات آهن صفر ظرفیتی.....	۷۸
۴-۸- کپسول کردن حلال‌های استخراج کننده.....	۷۹
۴-۹- فناوری نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون.....	۸۰
۴-۱۰- نانو ساختارها.....	۸۰
نانوجاذب‌ها.....	۸۱
۴-۱۱- مزوپوروس‌ها.....	۸۴
فصل ۵ فعالیت‌های تجربی در زمینه حذف آلاینده‌های پساب‌های صنعتی.....	۸۵
۵-۱- حذف فلزات سنگین از پساب با استفاده از نانوذرات.....	۸۷
۵-۲- سنتز نانوکامپوزیت بنتونیت- مگنتیت.....	۸۸
۵-۳- سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ).....	۸۹
۵-۴- نانوذرات آهن با ظرفیت صفر.....	۹۰
۵-۵- نتایج نمونه‌برداری از برخی مناطق آلوده و آلاینده‌ی منطقه.....	۹۴
۵-۶- حذف آلاینده‌ها از سایتهای نمونه برداری شده با استفاده از نانوذرات.....	۹۴
۵-۶-۱- استفاده از نانو کامپوزیت بنتونیت-مگنتیت برای حذف فلزات سنگین سایتهای نمونه گیری شده.....	۹۵
۵-۶-۲- بررسی توانایی حذف نیترات توسط نانوذرات اکسید تیتانیوم.....	۹۵
۵-۶-۳- حذف نیترات از سایتهای نمونه برداری شده با استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر.....	۹۷

- ۵-۶-۴- حذف نیترات و فلزات سنگین از سایتهای نمونهبرداری شده با استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر و نانوکامپوزیت بنتونیت و اکسید آهن.....۹۸
- فصل ۶ استفاده از پساب های تصفیه شده در مصارف کشاورزی و بهداشتی ..... ۱۰۰
- ۱-۱-۶- استفاده از پساب برای سیستمهای آبیاری کشاورزی ..... ۱۰۱
- ۶-۱-۱- تصفیه برای آبیاری محصولات کشاورزی همراه با احیاء و استفاده مجدد از آنها...۱۰۵
- فصل ۷ نتیجه گیری و ارائه پیشنهادات..... ۱۰۷

## فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه
شکل (۱-۳) اثر $pH$ اولیه بر جذب رنگهای آزو با غلظت اولیه محلول رنگ $250 \text{ mg/l}$ .....	۴۳
شکل (۲-۳) مطالعات ایزوترم (هم دما) در غلظتهای اولیه متفاوت رنگ در محدوده $50$ تا $44.400 \text{ mg/l}$ .....	۴۴
شکل (۳-۳) مطالعات سینتیکی (شبه مرتبه اول) در غلظت محلول رنگهای آزو $400 \text{ mg/l}$ .....	۴۴
شکل (۴-۳) مطالعات سینتیکی (شبه مرتبه دوم) در غلظت محلول رنگهای آزو $400 \text{ mg/l}$ .....	۴۵
شکل (۵-۳) اثر غلظت اولیه جاذب بر بازده جداسازی نانو تیوبهای کربن چند لایه عاملدار شده برای رنگهای آزو.....	۴۵
شکل (۶-۳) اثر $pH$ روی جذب ۲-نیتروفنول توسط نانو تیوبهای کربن چند لایه (غلظت اولیه $\text{mg/l}$ ) ۱۲۰ و دمای $25^\circ\text{C}$ .....	۴۶
شکل (۷-۳) سینتیک جذب ۲-نیترو فنول روی نانو تیوبهای کربن چند لایه .....	۴۶
شکل (۸-۳) سینتیک جذب ۲-نیترو فنول روی $MWNTs-COOH$ .....	۴۷
شکل (۹-۳) شمای کلی فرآیند کاتالیست کردن نوری توسط دی اکسید تیتانیوم.....	۵۰
شکل (۱۰-۳) شمای کلی فرآیند تخریب فنول موجود در پساب توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم.....	۵۳
شکل (۱-۴) جداسازی فلزات سنگین به وسیله کربن فعال ( $AC$ )، نانو کربن ( $NC$ ) و کربن نانو حفرهای ( $NPC$ ).....	۷۵
شکل (۲-۴) شمای کلی فرایند تهیه نانوذرات، پوشش دهی با سیلیکای مزوپوروس و در ادامه عامل دارسازی آنها.....	۸۲
شکل (۱-۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی.....	۸۸
شکل (۲-۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو ذرات $TiO_2$ .....	۸۹

## فهرست جدول‌ها

عنوان.....	صفحه
جدول (۱-۲) میزان تولید جهانی و کشورهای عمده تولیدکننده دترجنت در مقایسه با کشور ایران (هزار تن) .....	۲۶
جدول (۲-۲) تعدادی از صنایع مولد فاضلاب صنعتی به همراه خصوصیات فاضلاب و روش تصفیه هرفاضلاب.....	۲۸
جدول (۳-۲) مهمترین روش‌ها و سطوح مختلف تصفیه فاضلاب.....	۳۸
جدول (۱-۳) لیست تعدادی از آلاینده‌های حذف شده توسط نانوذرات آهن از محیط آبی .....	۵۸
جدول (۱-۵) آنالیز مربوط به نمونه برداری از رودخانه ی پیربازار رشت .....	۹۰
جدول (۲-۵) آنالیز مربوط به نمونه برداری از پساب کارخانه ی فرآوری قطعات خودرو.....	۹۲
جدول (۳-۵) آنالیز مربوط به نمونه‌برداری از پساب کارخانه ی پگاه.....	۹۳
جدول (۴-۵) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن بر روی فلزات سنگین نمونه گیری شده از رودخانه ی پیربازار.....	۹۴
جدول (۵-۵) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن بر روی فلزات سنگین نمونه گیری شده از کارخانه فرآوری قطعات خودرو.....	۹۴
جدول (۶-۵) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن بر روی فلزات سنگین نمونه گیری شده از کارخانه ی پگاه.....	۹۵
جدول (۷-۵) اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر میزان نیترات نمونه گیری شده از رودخانه پیربازار.....	۹۶
جدول (۸-۵) اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر میزان نیترات نمونه گیری شده از کارخانهی فرآوری و ساخت قطعات خودرو.....	۹۶
جدول (۹-۵) اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر میزان نیترات نمونه گیری شده از کارخانه ی پگاه.....	۹۶
جدول (۱۰-۵) اثر نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر میزان نیترات نمونه گیری شده از رودخانه پیربازار.....	۹۷
جدول (۱۱-۵) اثر نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر میزان نیترات نمونه گیری شده از کارخانه ی فرآوری و ساخت قطعات خودرو.....	۹۷
جدول (۱۲-۵) اثر نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر میزان نیترات نمونه گیری شده از کارخانه ی پگاه.....	۹۷
جدول (۱۳-۵) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر روی فلزات سنگین نمونه گیری شده از رودخانه ی پیربازار.....	۹۸
جدول (۱۴-۵) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر روی فلزات سنگین نمونه گیری شده از کارخانه فرآوری قطعات خودرو.....	۹۸
جدول (۱۵-۵) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر روی فلزات سنگین نمونه گیری شده از کارخانه پگاه.....	۹۹

فصل ۱

مقدمه



در همه جای دنیا و ایران رودخانه هایی که از داخل شهر می گذرد از آنها استفاده بهینه و اقتصادی می شود اما رودخانه های رشت جز بوی تعفن و بیماری چیزی برای استان به ارمغان نمی آورند و ارزش افزوده ای نیز برای مردم حواشی رودخانه ها ندارند. زمانی رودخانه های رشت سرشار از حیات و تازگی بود اما امروزه با محاصره انواع فاضلاب ها و ورود انواع زباله ها و با آلودگی بیش از حدی که دامنگیر آن شده، موجب سلب قدرت خودپالایی آن گشته و متأسفانه به همین راحتی با دست خود باعث از بین رفتن طراوت و زیبایی آن شده ایم. شهر رشت در گذشته یکی از خوش آب و هواترین مناطق شمالی ایران محسوب می شد، شهری زیبا و سرسبز که با انبوهی از درختان و دو رودخانه پرآب و درخشان که از میان آن می گذشت، رهگذران این شهر را سرشار از نیکویی و طراوت خویش می کرد. آنچه که بیش از هر چیز بر این امر دامن می زد، بی شک پاکي و زلالی آب هایی بود که ساکنان شهر و گردشگران و مسافران همیشگی اش از دیدن آن لذت می بردند، متأسفانه دیگر از آن طراوت و پاکي خبری نیست و آن دو رود که در تابستان هایی نه چندان دور جایگاه تفریح و آب بازی و شنای جوانان بود، اکنون مبدل به گنداب شده و بوی تعفن از آن به مشام مردم حاشیه این رودخانه و شهروندان می رسد.

در روزگاری نه چندان دور اهالی شهر رشت از طریق این دو رودخانه امرار معاش می کردند و برای تامین مایحتاج خود و خانواده شان از این رودها بهره ها می بردند. در واقع در این رودها انواع آبزیان و ماهیان حیات داشتند ولی پس از آن حتی نمونه ای نیز مشاهده نشده است. آلودگی رودخانه های رشت در حوزه شهر صنعتی بر روی شهرستان رشت و روی پایین دست ها که شامل شهرهای صومعه سرا، فومن، انزلی و در نهایت دریای خزر تاثیرگذار است. راه حلهای زیادی وجود دارد که پروژه بانک جهانی یکی از این راه حل ها است اما با استفاده از دستگاه ایم هاف تانک حداقل می توان باکتری های بی هوای فاضلاب های خانگی و شهری و حتی نیمه صنعتی را تصفیه کرد. متأسفانه سرطان های شایع در

استان از جمله سرطان گوارش و سرطان پروستات به دلیل همین آلودگی های ناشی از رودخانه های رشت است. مشکل اصلی، ورود فاضلاب های شهری به داخل رودخانه ها است و اگر کنترل شود فاضلاب های کارخانه ها با صدور اخطار به واحدها قابل کنترل خواهد بود. آب این دو رودخانه آلوده نیز برای مزارع پایین دست مورد استفاده قرار می گیرد که علاوه بر مشکلات زیست محیطی برای مردم نیز خطراتی را در پی خواهد داشت.

متأسفانه پروژه های بانک جهانی به دلیل شرایط جوی گاه‌ها متوقف می شود و از طرفی با نوع مدیریتی که در اجرای پروژه ها دارند این پروژه به طول انجامید و اگر به همین منوال پیش رود تا ۴ یا ۵ سال آینده طول خواهد کشید و این درحالی است که طبق قول بانک جهانی تا یکسال دیگر این طرح باید به اتمام برسد. هر چند پساب ها و فاضلاب های صنعتی کارخانه ها و فاضلاب های خانگی مشکلات عدیده ای را برای مردم شهر رشت بویژه برای شهروندانی که در حاشیه رودخانه های زرجوب و گوهر رود ساکن هستند ایجاد کرده اما تا اجرایی شدن طرح پروژه فاضلاب شهری مردم باید حداقل از ریختن زباله در حاشیه و داخل رودخانه های مذکور جدا پرهیزند.

محدودیت آب در ایران یکی از عوامل محدودکننده اصلی توسعه فعالیتهای اقتصادی و کشاورزی در دهه های آینده شهری و صنعتی انجام شده ، به شمار می رود. مجموعه اقداماتی که تاکنون در کشور در ارتباط با تامین آب کشاورزی عمدتاً در زمینه مدیریت تولید و عرضه آب بوده است و کمتر توجهی به مدیریت مصرف آب گردیده است .

بانک جهانی در گزارشی از کاهش سرانه آب قابل استحصال و از دست دادن کیفیت آن، استفاده ناکارآمد راندمان پایش مصرف در بخشهای کشاورزی، صنعتی و کشاورزی با شوری و زهدار شدن

اراضی، وضعیت نا مطلوب تعمیرات و نگهداری، محدودیت جبران هزینه ها و نبود هماهنگی بین سازمان های زیربسط، به عنوان چالشهای پیش روی آب کشور نام برده است با این مشکلات یکی از اهداف بلند مدت مدیریت راهبردی آب کشور تعادل برقرار کردن بین تقاضای آب و منابع آب موجود با کمترین هزینه ممکن می باشد.

استفاده مجدد، بهره گیری از تکنولوژی و دانش فنی بر بازیافت و بازیابی آب در جهان صنعتی امروز تاثیر بسزایی داشته است. آب و فاضلابها برای استفاده و برگشت به محیط یا استفاده مجدد نیازه تصفیه دارند. روشهای مختلفی برای تصفیه آب ها و فاضلابها وجود دارد که بسته به مصارف آب و نوع آلودگی از این روشها استفاده می گردد. عمده ترین روشهای تصفیه آب عبارتند از: تصفیه مکانیکی، تصفیه شیمیایی، تصفیه آب به روش اسمز معکوس، تصفیه بیوشیمیایی آب و فیلتراسیون آب.

حفظ باروری خاکها و در عین حال آلوده نکردن آنها یک امر ضروری جهت تولید دراز مدت در کشاورزی پایدار می باشد. از این رو استفاده صحیح از مواد زائد شهری و کشاورزی به عنوان کوده ای آلی، علاوه بر بهبود خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، بر خصوصیات بیولوژیکی خاک نیز اثرات بسیار مفیدی خواهد گذاشت. پالایش پسابهای صنعتی آلوده و جلوگیری از پراکنش آنها در زیستگاههای اطراف با استفاده از گیاهان سبز یک هدف می باشد. استفاده از پتانسیلهای فیزیولوژیکی گیاهان سبز (انواع علفهای هرز، انواع گیاهان آبی و مردابی، انواع گیاهان زراعی و حتی درختان) در کنترل و جذب آلاینده های آلی و غیر آلی به عنوان پالایش سبز امروزه در کنار سایر روشهای تصفیه مطرح است. پالایش سبز شیوه مدیریتی جدید در استفاده از پساب های آلوده است که می توان از محصولات گیاهان کشت شده در این اراضی جهت تغذیه انسان و دام استفاده کرد.

در حالی که بسیاری از آلوده کننده‌های آلی در مقابل تخریب زیستی مستعد هستند، یون‌های فلزی به راحتی تخریب، متابولیز و تبدیل به مواد با درجه خطرناکی کمتر نمی‌شوند. بنابراین این مواد می‌توانند دوباره وارد چرخه شوند. حضور این فلزات در آب آشامیدنی، آب‌های استفاده شده در آبیاری گیاهان و به صورت کلی محیط زیست یک تهدید بسیار جدی به شمار می‌آید. تعدادی از این یون‌های فلزی کروم، جیوه، سرب، مس، نیکل، روی، کادمیم، کبالت، اورانیوم و آرسنیک هستند که در دسته یون‌های فلزی سنگین قرار می‌گیرند.

کروم به صورت گسترده در صنایع فلزی، نیروگاه‌های اتمی، صنعت چرم، صنایع روکش دهی و ... استفاده می‌شود و پساب این صنایع، حاوی این فلز در غلظت‌های بیش از ده‌ها تا صدها میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. این ماده در محیط آبی به دو صورت کروم سه ظرفیتی و شش ظرفیتی وجود دارد. کروم شش ظرفیتی یک عامل بسیار سمی است که در موجودات زنده موجب جهش ژنتیکی، سرطان زایی، آسیب به جنین و بیماری‌های پوستی می‌گردد و در صدر لیست آلاینده‌های سمی در سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا<sup>۱</sup> قرار دارد. گفتنی است کروم شش ظرفیتی به مراتب سمی‌تر از نوع سه ظرفیتی آن می‌باشد. کارخانجات بسیاری از کشورها موظفند قبل از تخلیه کردن پساب خود در مسیر فاضلاب شهری، غلظت فلز یاد شده را در پساب تا حد قابل قبولی کاهش دهند. این عدد از طرف سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا برای آب‌های سطحی درون مرزی کمتر از ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر و برای آب آشامیدنی کمتر ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است [۲۱].

یکی دیگر این فلزات جیوه است. آلودگی با این ماده به دلیل سمیت بالا، تمایل به ماندگاری در محیط و بدن جانداران، انباشت در زنجیره غذایی، تقویت زیستی<sup>۲</sup> و ... مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در کشورهای اروپایی جلوگیری و قطع تدریجی تخلیه و نفوذ این ماده تا سال ۲۰۲۰ اجباری شده است. یکی از مشکلات پیش روی پژوهش‌های انجام شده در زمینه حذف جیوه از محیط‌های آبی، دشواری حذف و اندازه‌گیری غلظت اندک ولی بسیار سمی این ماده در محیط آبی است [۳].

کبالت رادیواکتیو به صورت گسترده در پزشکی به عنوان سترون کننده و در درمان سرطان استفاده و همچنین در نیروگاه‌های اتمی تولید می‌شود. این ماده دارای نیمه عمر بسیار بالایی است و

<sup>۱</sup> - US Environmental Protection Agency (USEPA)

<sup>۲</sup> - bioamplification

حذف آن از محیط یکی از مشکلات پیش روی بشر است [۴]. هر چند مس و روی در حالت عادی نه تنها برای بدن و میکروارگانیسم‌ها مضر نیستند و حتی جزء عناصر با ارزش در تغذیه ارگانسیم‌ها قرار می‌گیرند، حضور غلظت‌های بیش از حد این مواد به صورت محلول در آب، می‌تواند برای تمامی جانداران مشکل‌زا گردد. سرب حتی در غلظت‌های بسیار کم می‌تواند موجب آسیب‌های مغزی در کودکان گردد و در پساب بسیاری از کارخانجات صنعتی به طور گسترده یافت می‌شود [۵].

با توجه به حضور مقدار زیادی از این فلزات در فرم محلول در پساب بسیاری از صنایع، تهدید سلامت انسان و انواع جانداران توسط این فلزات و از طرف دیگر ارزش اقتصادی بسیاری از این فلزات، ارائه یک روش مناسب برای حذف این فلزات از پساب صنایع و در صورت امکان بازیابی آن‌ها برای استفاده دوباره ضروری به نظر می‌رسد. یک روش مناسب حذف فلزات و آلودگی‌های آلی بایستی علاوه بر مسائل اقتصادی و انرژی، ضمن تولید نکردن منبع آلودگی ثانویه، به صورتی عمل نماید که ماده جذب شده قابلیت بازیابی و استفاده دوباره را داشته باشد.

تاکنون روش‌های زیاد شیمیایی و بیولوژیکی برای کاهش آلودگی ایجاد شده توسط این فلزات ارائه شده است. تعدادی از این روش‌ها شامل رسوب‌دهی شیمیایی، رسوب دهی الکتریکی، جذب توسط کربن فعال و دیگر جاذب‌ها، استخراج حلالی، تبادل یونی و روش‌های زیستی هستند.

برای مثال کروم شش ظرفیتی در پساب‌ها غالباً به فرم اکسی‌آنیون شامل کرومات ( $CrO_4^{2-}$ )، دی‌کرومات ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) و بی‌کرومات ( $HCrO_4^-$ ) یافت می‌شود. این ترکیبات به راحتی با روش‌های رایج رسوب‌دهی ته نشین نمی‌گردند. یک روش رایج مورد استفاده کاهش کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی توسط کاهنده‌هایی مانند سولفات آهن و سپس رسوب دادن آن است. این روش شامل چندین مشکل از جمله هزینه بالای تجهیزات و واکنشگرها، حجم بالای لجن، نفوذ کروم از لجن به اطراف و سختی بازیافت فلز برای استفاده دوباره می‌باشد. روش‌هایی مانند تبادل یونی، اسمز معکوس و الکترودیالیز برخلاف کاراً بودن فوق‌العاده هزینه‌بر هستند [۱ و ۲].

مهم‌ترین روش صنعتی حذف فلزات سنگین استخراج مایع - مایع و رزین‌ها هستند. فایده این روش قابلیت انجام در مقیاس بزرگ و به صورت پیوسته است. بزرگترین مشکل این روش نیاز به حلال آلی است که خود مشکلات پساب و آلودگی را به همراه دارد. یک روش مناسب حذف فلزات و

آلودگی‌های آلی بایستی علاوه بر مسائل اقتصادی، ضمن تولید نکردن منبع آلودگی ثانویه، به صورتی عمل نماید که ماده جذب شده قابلیت بازیابی و استفاده دوباره را داشته باشد [۶].

علم و تکنولوژی نقش مهمی را در توسعه روش‌ها، ابزار و تکنیک‌های جدیدی برای حل مشکل کیفیت و کمیت آب ایفا می‌کنند. پروژه‌هایی که در حوزه‌های اقتصادی، اجتماعی و محیط زیست برای این منظور انجام می‌شوند جهت مدیریت مناسب بر منابع آب و دسترسی به آب پاکیزه برای مردم فقیر کشورهای در حال توسعه می‌باشند. از جمله این پروژه‌ها، پروژه‌هایی است که در حوزه نانو فناوری برای انجام عملیات تصفیه آب و پساب تعریف می‌شود.

در چند سال اخیر مطالعات بسیاری بر روی نقشی که نانو فناوری می‌تواند در فراهم آوردن آب پاکیزه در کشورهای در حال توسعه به وسیله ارائه نمودن راه‌حل‌های تکنولوژیکی بهتر برای از بین بردن آلودگی‌ها از آب آلوده داشته باشد، انجام شده است. نانو فناوری این امکان را ایجاد می‌کند که آلودگی‌ها را از آب با بازدهی و سرعت بهتری جدا نمود و می‌تواند مشکلاتی را که در تکنولوژی‌های مرسوم با آن روبرو می‌شویم حل کند.

به طور کلی منابع اصلی آلاینده آب، فعالیت‌های صنعتی، پساب‌های شهری و خانگی و فعالیت‌های کشاورزی است. آلاینده‌های ناشی از فعالیت‌های صنعتی بسته به نوع صنایع مطرح، دامنه بسیار گسترده‌ای دارند، ولی عموماً این آلاینده‌ها شامل فلزات سنگین و مواد شیمیایی آلی می‌باشند. حضور پساب‌های آلی مهمترین مانع پیشروی بشر برای توسعه بازیافت آب است. گوناگونی، سمیت و ماندگاری این مواد می‌تواند روی سلامتی اکوسیستم و انسان تأثیر بگذارد. بنابراین در سال‌های اخیر با توجه به افزایش میزان این آلودگی‌ها پیدا کردن راه حلی مناسب برای حذف این مواد پایدار از پساب‌ها برای کمینه کردن خطرات ناشی از حضور این مواد شیمیایی سمی و همچنین ایجاد امکان استفاده دوباره از منابع آب به یکی از چالش‌های مهم پیش روی بشر تبدیل شده است. به دلیل حذف ناکامل این مواد در مراحل تصفیه پساب، این مواد هرچند در غلظت‌های بسیار کم در آب پساب‌های ثانویه، رودخانه‌ها و دریاچه‌ها حضور دارند و به دلیل توانایی بالا در ایجاد موتاسیون و تخریب غدد مترشحه داخلی از نظر سلامتی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. با دانستن این موارد لزوم حذف مواد

یاد شده از پساب‌ها قبل از استفاده دوباره اهمیت بیشتری می‌یابد. در این فصل پس از مطرح کردن آلاینده‌های آلی صنعتی، توضیحی مختصر در مورد مهمترین آن‌ها ارائه خواهد شد.

آب‌ها و پساب‌های آلوده در سال‌های اخیر به یکی از مهمترین چالش‌های پیش روی جامعه و پژوهشگران تبدیل شده‌اند. امروزه مصرف سرانه آب در شهرها عددی بین ۱۵۰-۳۵۰ لیتر است و در حدود ۷۰-۸۰ درصد این آب به پساب شهری که مایعی بسیار آلوده کننده است، تبدیل می‌گردد. از طرف دیگر صنعت به عنوان یکی از بزرگترین منابع مصرف کننده آب، سالیانه مقدار بسیار زیادی پساب تولید می‌نماید. پساب‌های صنعتی از نظر پیچیدگی و گوناگونی مواد سمی و آلاینده و دشواری پالایش به مراتب چالش برانگیزتر از پساب‌های شهری هستند. همچنین فاضلاب‌های بیمارستانی، مصرف مواد بارور کننده در کشاورزی و آفت‌کش‌ها از دیگر منابع ایجاد آب‌های آلوده محیطی می‌باشند.

رهایش بدون تصفیه این آب‌ها در طبیعت موجب آلودگی منابع آبی و خاکی به مواد آلاینده و بیماری‌زا می‌گردد. با فرض این‌که هر متر مکعب فاضلاب خام می‌تواند ۱۵-۴۰ متر مکعب آب مناسب را آلوده کند، میزان آب آلوده شده در اثر تخلیه نامناسب فاضلاب عددی نجومی خواهد بود. از طرفی با افزایش حجم و تنوع این آلاینده‌ها طبیعت خود به تنهایی قادر به تصفیه آلودگی‌های یاد شده نیست.

استفاده از آب‌های آلوده توسط انسان و دیگر جانداران موجب ایجاد بسیاری از بیماری‌ها و نقص عضوایی می‌گردد که در بسیاری از موارد تا پایان عمر گریبانگیر او خواهد بود. همچنین بسیاری از آلاینده‌های یاد شده به علت زیست تخریب‌ناپذیر بودن در بدن موجودات مصرف کننده تجمع یافته و در ادامه با مصرف موجودات یاد شده توسط انسان ممکن است به بدن انسان منتقل گردند.

از طرفی با افزایش جمعیت جهان و مصرف روزافزون منابع آبی، هر سال به تعداد مردم و کشورهای فقیر از نظر منابع آبی افزوده می‌گردد. در حالی که در سال ۱۹۹۰ در حدود ۲۸ کشور با جمعیت ۳۲۳ میلیون نفر دچار کم آبی بوده‌اند، این رقم در سال ۱۹۹۵ به ۳۱ کشور با جمعیت ۴۵۸ میلیون نفر افزایش یافته است و پیش‌بینی می‌شود که در سال ۲۰۲۵ در حدود ۲/۸ میلیون نفر از

جمعیت جهان از با بحران آب مواجه می‌شوند. در ایران با توجه به سرعت افزایش جمعیت کشور، افزایش سطح رفاه و بهداشت، گسترده شدن کشاورزی و بسیاری از عوامل دیگر، سرعت افزایش میزان آب مصرفی در سال‌های قبل تاکنون سیر صعودی بالایی داشته و در آینده خواهد داشت. در حالی که میزان مصرف آب در کل کشور در سال ۱۳۴۰ در حدود ۴/۵ میلیارد مترمکعب بوده، این عدد در سال ۱۳۷۶ به ۸۳ میلیارد متر مکعب رسیده است. با این روند بسیاری از شهرها برای تأمین آب مورد نیاز خود دست به منابع آب حواشی و حتی مناطق دور دست برده‌اند و از طرف دیگر تخلیه روزافزون پساب‌های شهری با روش‌های نادرست منابع آبی موجود در شهرها را با خطر آلودگی مواجه کرده است.

صنعت کشاورزی از مهمترین مصرف کنندگان آب در دنیا و مسئول تأمین غذا و بسیاری دیگر از نیازهای بشر می‌باشد. متأسفانه با تمام تلاشی که برای بهره‌برداری بهتر از زمین‌های مزروعی انجام شده است، هنوز نیمی از مردم دنیا در حال گرسنگی هستند و میزان زیادی از محصولات تولیدی کشاورزی توسط آفات نابود می‌گردند. یکی از مهم‌ترین دلایل عدم موفقیت انسان در زیر کشت بردن زمین‌های جدید کمبود منابع آب است. از طرف دیگر توسعه روزافزون صنایع نیاز به منابع بزرگ آب دارد که نداشتن این منابع موجب ناچار شدن به صادرات مواد خام و در نتیجه وابستگی و سود کمتر اقتصادی می‌گردد. همچنین انتقال آب از مناطق پر آب نمی‌تواند همیشه اقتصادی باشد و ممکن است موجب تاثیرات منفی بر اکوسیستم منطقه تأمین کننده آب شود. شیرین کردن آب‌های شور هم در حال حاضر در ابعاد بزرگ یکی از مسائل دشوار می‌باشد. با این وضع به نظر می‌رسد ایجاد راه حل مناسبی برای رفع این مشکل بایستی بیش از پیش در کشورمان مورد توجه قرار گیرد.

شاید مهمترین راه حل منطقی برای جلوگیری از کاهش منابع آب، احیا و استفاده مجدد پساب و آب‌های آلوده باشد. این آب‌ها در حدود ۶۵-۸۰ درصد آب استفاده شده توسط اجتماعات را تشکیل می‌دهند و با توجه به هزینه سرسام‌آور انتقال آب، خطرات زیست محیطی حاصل از رهائش پساب‌ها در طبیعت و کاهش سریع منابع آبی مناسب در دسترس، تصفیه و استفاده مجدد از آن‌ها از نظر اقتصادی هم قابل توجیه می‌باشد. با توجه به مسائل یاد شده استفاده از پساب تصفیه شده در سه بخش شهری، صنعتی و کشاورزی می‌تواند مدنظر قرار گیرد.



استفاده از پساب تصفیه شده در صنعت در مواقعی که نیاز به کیفیت چندان بالایی از آب نمی‌باشد، مانند آب خنک کننده، می‌تواند یکی از موارد باشد. آب خنک کننده تقریباً دو سوم آب مورد استفاده در صنعت را تشکیل می‌دهد.

استفاده از پساب کاملاً تصفیه شده به عنوان آب شرب هم اکنون مورد توجه قرار گرفته و ممکن است در آینده‌ای نزدیک مورد توجه بیشتری قرار بگیرد. به هر حال رساندن کیفیت پساب به حد قابل استفاده برای استفاده آشامیدنی و خوراکی تا اندازه‌ای دشوار می‌باشد.

کشاورزی یکی از مصرف کنندگان عمده آب هست و خوشبختانه آب مورد استفاده در کشاورزی می‌تواند نسبت به آب‌های مورد استفاده در صنعت و آب آشامیدنی کیفیت پایین‌تری داشته باشد. از طرفی با توجه به بار آلی و معدنی پساب، استفاده مناسب از آن در کشاورزی می‌تواند تا حدی نیاز به استفاده از مواد بارور کننده را کاهش دهد. مهم‌ترین چالش پیش روی استفاده از پساب در کشاورزی، مشکلات بهداشتی، ایجاد بیماری در انسان و حیوان و احتمال کاهش و تخریب محصولات کشاورزی ناشی از آلاینده‌های موجود در پساب می‌باشد.

همانطور که اشاره شد با توجه به این مسئله که آب مورد استفاده در کشاورزی می‌تواند از کیفیت نازلتری نسبت به آب شرب و مورد استفاده در صنعت برخوردار باشد و این مسئله که در بسیاری از موارد پساب‌ها از نظر رشد و تغذیه گیاهان بسیار با ارزش هستند، امروزه پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه استفاده از پساب‌های تصفیه شده نسبی در کشاورزی انجام می‌شود. در این پژوهش تلاش شده است پس از مطالعه منابع و گزارش‌های موجود، مطالب مناسبی در مورد استانداردها و محدودیت‌های استفاده از پساب تصفیه شده در کشاورزی گردآوری و سپس تعدادی از تجربیات استفاده از پساب تصفیه شده در کشورهای دیگر بیان گردد. به امید آن که با توجه به اهمیت مسئله، تصفیه و استفاده دوباره از پساب‌ها بیش از پیش در کشورمان مورد توجه قرار گیرد.

## فصل ۲

### شناسایی آلودگی پساب‌های مورد مطالعه

## ۱-۲- پسماندها و پساب ها مشکل اصلی طبیعت گیلان

پسماندها و پساب های شهری و صنعتی همچنان اصلی ترین عامل تخریب محیط زیست شکننده استان گیلان بشمار می روند. برخی از کارشناسان از مشکلات زیست محیطی گیلان به عنوان بحران آلودگی طبیعت گیلان نام می برند. آنان معتقدند که بین ۴۰ تا ۵۰ درصد مشکلات زیست محیطی استان گیلان ناشی از پسماند و پساب های این استان است. به گفته آنان این درحالی است که محیط زیست گیلان و بطور کلی شمال کشور به دلیل تنوع گیاهی و جنگلی پیچیده تر از طبیعت سایر استانهای کشور است و طبیعت آنها از پارامترهای طبیعی بیشتری تشکیل شده است. به باور آنان، گیلان و مازندران از جمله مناطقی شمرده می شوند که دارای جنگل های بکر در منطقه خاورمیانه هستند و تنوع ژنتیکی و زیستی در این مناطق بسیار زیاد است و ضریب آسیب پذیری و تهدیدات آن نیز به همان نسبت بالا است.



به رغم این واقعیت دفع بی رویه زباله ها در طبیعت سبز و محیط های آبی ، جاری شدن انواع فاضلاب ها به رودخانه ها و آب های سطحی و زیر زمینی روز به روز بیشتر شده و بر چالش های زیست محیطی این استان می افزاید. در حال حاضر نه تنها شهرهای بزرگ استان گیلان چون شهر رشت مواجه با این چالش بزرگ است ، دامنه این مساله به مناطق روستایی و قبلا بکر این استان نیز کشیده شده است .

## ۲-۲- رودخانه های رشت و منابع آلاینده آن

رودخانه های شهر رشت یکی از مناظری هستند که می توانند به عنوان نشانی خاص برای این شهر محسوب شوند. کمتر شهری را حداقل در ایران سراغ داریم که دو رودخانه از دل آن گذر کند و بامیدن صدای خروشان زندگی در رگ شهر کوله بار کوه های بالا دست را به دریای پایین دست بریزد. با شنیدن نام رودخانه بی شک اکثر مردم سنگ های صاف و صیقلی، صدای جوش و خروش آب، رنگ زلال آب و منظره ای که بیشتر شبیه به یک پوستر باشد را به یاد می آورند. اما این روزها اکثر مردم، به خصوص ما مردم رشت و به خصوص قدیمی های رشت تصور این که چنین رودخانه ای روزی در این شهر جریان داشته را بیشتر به یک رویا می دانند و می روند که داشتن چنین ویژگی خدادادی را به فراموشی بسپارند. طبیعت آئینه اعمال انسان است.

رودخانه ها بنا به موقعیت قرارگیریشان در مناطق جغرافیایی مختلف نام های متفاوتی را به خود می گیرند. زرجوب نام میدان و محلی است واقع در کنار رودخانه زرجوب رشت. این رودخانه یکی از دو شاخه رودخانه سپید رود است که از میان شهر می گذرد. این رودخانه سابقاً پر از آب بوده و زیستگاه ماهیان رودخانه ای به شمار می رفته است ولی امروزه به دلیل ریختن فاضلاب های شهری آلوده، غیر قابل استفاده شده است. نام این رودخانه از دو جزء زر (طلا) و جوب (که همان جوی است به معنی نهر آب) تشکیل شده است که از دیرباز به جهت زلالی و درخشندگی به این رودخانه اطلاق می شده است که متأسفانه امروزه اثری از آن به چشم نمی خورد. نام دیگر رودخانه ی زرجوب سیاهرود می باشد.



رودخانه ی سیاهرود یکی از سرشاخه های رودخانه پیربازار است که از ارتفاعات کوه های هزار مرز، نیزه سر، جوکلبندان و کنجاب واقع در جنوب رشت سرچشمه گرفته است و پس از عبور از ضلع شرقی رشت تحت نام "زرچوب" و دریافت جریانات سطحی و فاضلاب شهری و صنعتی بخش شرقی و جنوب شهر، با جهت جنوب شرق به شمال غرب تحت نام "صیقلان رودبار" ادامه مسیر داده و سرانجام در محل "کماکل" با رودخانه گوهررود تلاقی پیدا کرده است و رودخانه پیربازار را تشکیل می دهد. طول این رودخانه تا محل اتصال به رودخانه گوهررود حدود ۴۱/۳۰ کیلومتر می باشد.

حوزه آبریز سیاهرود از حوضه های کم ارتفاع بوده طوری که ارتفاع حداکثر آن حدود ۷۵۰ متر می باشد. شکل این حوزه مستطیلی بوده و از جنوب غربی به شمال شرقی کشیده شده است. سطح حوزه آبخیز این رودخانه دارای پوشش کامل گیاهی بوده و ۶۸٪ آن (تا محل پل سازمان آب)، زیر ارتفاع ۲۰۰ متر قرار دارد. با توجه به ارتفاع حوزه و جنس زمین شناسی و پوشش گیاهی آن، می توان گفت فرسایش خاک در سطح حوزه بسیار ناچیز است.



حوزه سیاهرود توسط شاخه اصلی رودخانه سیاهرود و دو نهر سیاواش و سنگر زهکشی می گردد.

براساس بررسی های به عمل آمده، نهر سیاواش فاقد حوزه آبخیز بوده و به عنوان یک نهر آبیاری - زهکشی عمل می نماید. طول این نهر حدود ۱۵ کیلومتر بوده و در طول مسیر خود ضمن دریافت زه آبهای گل رود و هرزآب های بیجارپس، رودبره، گل پرده سر، کسرخ و... را زهکشی نموده و در محل گل پرده سر به رودخانه سیاهرود ملحق می گردد.

نهر شفارود نیز که در ساحل غربی رودخانه قبا از پل سازمان آب به آن می ریزد، فاقد حوزه بوده و بصورت یک نهر آبیاری - زهکشی سنتی می باشد.

متأسفانه سرشاخه رودخانه سیاهرود در بخش سراوان سنگر محل دفن زباله های شهری بوده و آلودگی حاصل از زباله ها به این رودخانه ها انتقال می یابد. از طرف دیگر در محدوده شهر رشت نیز فاضلاب های خانگی، واحدهای صنعتی و کارگاههای شهری به داخل این رودخانه تخلیه شده و به همین دلیل سیاهرود از آلوده ترین رودخانه های استان محسوب می شود.

مسیری که رودخانه سیاهرود از سرچشمه می پیماید و با نام زرچوب از شهر رشت عبور نموده و در پیربازار به گوهررود می پیوندد مناطق متعددی را تفکیک نموده و با توجه به مشاهدات عینی که از محل بعمل آمده است توضیحاتی در این موارد داده شده است.

منابع آلوده کننده شامل پسابهای کشاورزی، فاضلاب های شهری (شامل بیمارستانی و خانگی)، فاضلاب صنعتی، زباله ها (شامل خانگی و بیمارستانی) هستند.



عمده ترین منابع شهری آلاینده رودخانه زرچوب را می توان فاضلاب هاب شهری دانست. فاضلاب های شهری بر دو نوع دسته بندی می شوند. نوع اول؛ به نام فاضلاب انسانی نامیده می شود که از دفع فضولات انسانی است. نوع دوم؛ فاضلاب های شهری حاصل شستشوی سطح شهر است و حاوی کلیه ی زائداتی است که در سطح شهر دفع شده و توسط باران شسته و به محل تخلیه نهایی حمل می گردند.

فاضلاب های انسانی در محدوده ای که بر رودخانه زرچوب تاثیر می گذارند، به تعداد جمعیت در محل وابسته اند. در شهر رشت به دلیل بالا بودن سطح سفره های زیر زمینی از سالیان دور سیستم مختلط جمع آوری فاضلاب های خانگی و آب باران وجود داشته است. این مجاری که در اصطلاح محلی به آن

ها تاق گفته می شود بخش اعظمی از محلات قدیمی و نوساز شهر را زیر پوشش داشته و فاضلاب ها از طریق این مجاری به رودخانه های زرجوب و گوهر رود که از بخش های شرقی و غربی شهر عبور می نمایند، تخلیه می گردند و نقش مهمی در افزایش آلودگی رودخانه زرجوب بر عهده دارند.



علاوه بر شبکه های فاضلاب در سطح رشت، فاضلاب انسانی بسیاری از منازل مسکونی، واحدهای خدماتی، صنعتی، اداری و آموزشی نیز در طول مسیر رودخانه زرجوب به ویژه از پل جاده قزوین-رشت تا پل گلزار به طور مستقیم وارد این جریان آبی می شوند.

مواد شسته شده توسط آب باران با توجه به ریزش بیش از ۱۳۰۰ میلی متری در سطح حوضه نیز می تواند به عنوان یک بار آلاینده و نقطه ای و غیر مداوم (لحظه ای) کیفیت آب رودخانه زرجوب را تحت تاثیر قرار دهد. درجه اهمیت و میزان آلودگی این جریان سطحی بستگی به جمعیت تراکم آن، وضعیت منطقه از لحاظ شهرسازی، مدیریت شهری و سطح زندگی مردم دارد. تخلیه انواع زائدات جامد در حاشیه و داخل بستر رودخانه زرجوب که از سالیان گذشته در شهرستان رشت توسط اهالی صورت می گیرد،



به عنوان یکی از منابع آلاینده شهری مطرح است. وجود ضایعات جامد علاوه بر مسدود کردن مسیر رودخانه، سبب تغییر در کیفیت آب رودخانه نیز مطرح می شوند.

### ۲-۳- آلودگی آب درجهان

حدود ۶۹٪ آب مصرفی جهان صرف کشاورزی و عموماً آبیاری می شود. ۲۳٪ به مصرف صنایع می رسد و مصارف خانگی تنها حدود ۸٪ را شامل می شود. در کشورهای توسعه یافته کشاورزی و صنایع بیشترین مصرف آب را داشته و بالاترین نقش را در آلودگی آنها دارد.

### ۲-۴- پروژه GEMS

نزدیک به سه دهه است که سازمان بهداشت جهانی و برنامه محیط زیست سازمان ملل تحت پروژه ای به نام *GEMS* (سیستم مراقبت زیست محیطی ازجهان) ، کیفیت محیط زیست را از نظر اندازه گیری کیفیت هوا، آب، آلودگی مواد غذایی و شاخصهای بیولوژیکی مورد مراقبت قرار می دهند. برای جمع آوری اطلاعات در مورد کیفیت آب بیش از ۵۰ پارامتر انتخاب شده است که مهمترین آنها عبارتند از *DO* (اکسیژن محلول) ، *BOD* (اکسیژن مورد نیاز واکنشهای بیوشیمیایی) ، *COD* (اکسیژن مورد نیاز واکنشهای شیمیایی) ، میزان کلروفرمها و نتراتها و فلزات سنگین می باشد.

### ۲-۵- تعریف فاضلاب

فاضلاب یا گنداب عبارت است از آب استفاده شده ای که برای مصرف خاص خود قابل استفاده مجدد نیست یا به عبارتی کیفیت آن پایین تر از قبل از استفاده از آن می باشد. این آب دارای مقادیری فضولات جامد و مایع است که از خانه ها، خیابانها، شستشوی زمینها و در مجموع ناشی از فعالیت های

انسانی نظیر سرویس‌های بهداشتی، کارخانه‌ها، صنایع و کشاورزی است. چون این آب اغلب ناپاک و دارای بویی ناخوشایند است "گنداب" نیز نامیده می‌شود.

فاضلاب مجموعه‌ای از پساب کارخانجات و تاسیسات صنعتی و تجاری و نیز فاضلاب حاصل از توالت‌ها و شستشوی ظروف آشپزخانه‌ها و حمام‌ها و رخت‌شوی خانه‌هاست.

فاضلاب و پس آبهای مراکز صنعتی، کشاورزی و همینطور محلهای مسکونی از آلوده کننده‌های عمده آبهای زیرزمینی و آبهای سطحی بویژه آبهای رودخانه‌ها، دریاها و دریاچه‌ها هستند.

## ۲-۶- پتانسیل و ظرفیت اکسیداسیون، معیاری برای تعیین آلودگی فاضلابها

پتانسیل و ظرفیت اکسیداسیون آنها، یکی از معیارهای مهم آلودگی آنهاست. بطوری که می‌دانیم اکسیژن محلول در آب، عامل اساسی زندگی و رشد حیوانات و گیاهان است. زندگی این موجودات بستگی به حداقل اکسیژن محلول در آب دارد. ماهی بیش از سایر جانداران و بی‌مهرگان در درجه دوم و باکتریها کمتر از تمام موجودات آبی به اکسیژن محلول در آب نیاز دارند. در یک آب معمولی که ماهی‌های ماکول و مناسب در آن پرورش می‌یابد، غلظت اکسیژن محلول نباید کمتر از ۵ میلی‌گرم در لیتر باشد و این مقدار در آبهای سرد به ۶ میلی‌گرم در لیتر افزایش می‌یابد.

بطوری که قابل پیش‌بینی است فاضلابها و پسابها حاوی مقدار بسیار زیادی مواد آلی است. تقریباً آثار کلیه مواد مصرفی در زندگی اجتماعی و همینطور صنایع، در فاضلابها وجود دارد. تخلیه فاضلابها و پسابها در آبهای معمولی آنها را به سرعت آلوده می‌کند و این مسئله در واقع زاینده وجود مقادیر بسیار زیاد مواد آلی در فاضلابها و پسابهاست.

## ۷-۲- درجه بندی فاضلابها

فاضلاب بر حسب مقدار *BOD* درجه بندی می‌شود. فاضلابهایی که *BOD* آنها به ترتیب در حدود ۲۱۰ ، ۳۵۰ و ۶۰۰ میلیگرم در لیتر هستند، فاضلابهای ضعیف ، متوسط و قوی هستند. برای جلوگیری از آلودگی آنها در بیشتر نقاط جهان ، هیچ فاضلابی حتی بعد از تصفیه در صورتیکه *BOD* آن بیش از ۲۰ میلیگرم در لیتر باشد، مجاز به ورود به جریانهای سطحی و یا زیر زمینی نیست.

### ۷-۲-۱- فاضلابهای حیوانی

باید دانست که در طبیعت تنها انسان نیست که با تولید فاضلاب یا پساب باعث آلودگی آنها می‌شود. بلکه فعالیت حیوانات نیز در این آلوده سازی بسیار مؤثر است. در صورتیکه به عنوان مبنای مقایسه ، میزان آلودگی انسان را معادل یک *BOD* فرض کنیم، حیوانات دیگر نظیر اسب ، گاو ، گوسفند ، خوک و مرغ خانگی به ترتیب ۱۱,۳ ، ۱۶,۴ ، ۲,۵ ، ۱,۹ و ۰,۹۱ خواهند بود.

### ۷-۲-۲- تخلیه بی رویه فاضلابهای صنعتی در آبهای سطحی

تخلیه بی رویه پسابهای صنعتی (و همینطور غیر صنعتی و کشاورزی) در آبهای سطحی ، با توجه به کیفیت فاضلاب می تواند موجب مرگ و میر حیوانات آبی بخصوص ماهیها گردد. جالب توجه است که تلاشی اجساد همین حیوانات خود مزید بر علت موجب آلودگی هر چه بیشتر می‌گردد. از دیگر اثرات مهم این فاجعه تبدیل فعالیت باکتریهای آب از حالت هوازی (*Aerobic*) یعنی توأم با مصرف اکسیژن به حالت بی هوازی (*Anaerobic*) و اختیاری (*Facultative*) می‌باشد که این پدیده منجر به از بین رفتن کیفیت آب، تولید بو، از بین رفتن گونه های مناسب آبی، از بین رفتن کارکردهای اجتماعی و گردشگری و ... می‌گردد.

همانطور که بیان گردید فعالیت باکتریهای بی هوازی، توام با پیدایش گازهای نامطبوع است، بطوری که در اکثر موارد گاز  $H_2S$  تولید می گردد، این گاز قابل اشتعال بوده و بدبو و بویی نظیر تخم مرغ گندیده دارد و در غلظت‌های بالا بسیار خطرناک است. بطور کلی غالب محصولات فعالیت باکتریهای بی هوازی برای زندگی دیگر موجودات بخصوص موجودات آبزی، مضر است.

### ۲-۷-۳- مواد شیمیایی، ایجاد کننده اصلی فاضلاب صنعتی

از مهمترین و شناخته شده ترین مواد شیمیایی که در ابعاد وسیعی مصرف عمومی دارد و به علل مختلف ایجاد آلودگی می کند، عبارت از شوینده‌ها (*Detergents*) است. از حدود سالهای ۱۹۴۰، شوینده‌های مصنوعی وارد بازار مصرف شدند که مهمترین آنها عبارت بود از الکیل بنزن سولفانات. این نوع شوینده‌ها دارای یک نکته ضعف مهمی هستند که عبارت از عدم تجزیه آنها توسط میکرو ارگانیسمها. وجود این مواد در آب باعث ایجاد کف می گردد و این کف باعث مشکلات فراوانی برای عمل تصفیه است و در ضمن باعث کندی عمل فتوسنتز می گردد. استفاده از این شوینده‌ها در آمریکا و اروپا ممنوع شده است. در سال ۱۹۶۵ شوینده جدیدی با نام *LAS* به بازار آمد که نکته ضعف مذکور را نداشت و توسط میکرو ارگانیسمها تجزیه می گردید. جدول زیر مقدار تولیدی تولید دترجنت را در دهه پایانی قرن بیستم نشان می دهد.

جدول (۱-۲) میزان تولید جهانی و کشورهای عمده تولیدکننده دترجنت در مقایسه با کشور ایران (هزار تن)

[۷]

محل تولید	۱۹۹۲	۱۹۹۳	۱۹۹۴	۱۹۹۵	۱۹۹۶	۱۹۹۷	۱۹۹۸	۱۹۹۹
دنیا	۱۸۱۷۹	۱۸۵۵۴	۱۹۱۸۹	۱۹۷۷۲	۲۰۱۷۵	۲۰۵۰۵	۲۰۶۴۴	۲۱۶۷۶

۳ ۲۸۶۵	۲۸۰۳	۲۷۹۹	۲۶۲۲	۲۹۹۸	۲۱۷۵	۳ ۱۸۸۳	۱۶۶۰	چین
-	۲۲۳۷	۲۲۷۰	۲۱۶۶	۲۱۳۰	۲۳۹۳	-	-	آلمان
۸ ۲۱۳۰	۱۹۸۳	۱۷۷۲	۱۷۶۴	۲۰۴۰	۱۹۶۲	۵ ۱۸۵۳	۱۴۴۲	اسپانیا
-	۱۴۳۸	۱۱۳۸	۱۹۹۹	۱۹۴۸	۱۷۴۲	۳ ۱۸۱۵	-	انگلیس
-	۱۰۴۰	۱۱۱۳	۱۰۸۶	۱۱۳۳	۱۱۷۷	۱۱۴۲	۱۲۰۷	ژاپن
۹۶۵/۷	۹۳۴	۸۵۷	۸۴۶	۸۴۵	۸۷۶	۸۲۳/۸	۹۱۴/۳	مکزیک
۶۵۰	۶۷۹	۷۳۸	۵۳۸	۵۳۷	۳۷۶	۲۹۷/۲	۲۵۸/۴	ترکیه
۲۹۲	۲۸۴	۲۴۰	۲۲۰	۲۲۰	۱۹۲	۱۸۱/۵	۱۶۲/۸	ایران

ترکیبات ازت دار نیز از طرق مختلف بویژه کودهای شیمیایی وارد فاضلابها می گردد. فسفر و ازت که از طریق فاضلاب وارد آب دریاچه ها می گردد و به علت تغذیه خوب گیاهان آبی پدیده ای به نام یوتروفیکاسیون ایجاد می کند. یکی از مهمترین اثرات نامطلوب این پدیده ، کاهش شدید اکسیژن آبهاست که منجر به تبدیل باکتریهای هوازی به بی هوازی می گردد. مهمترین عوامل ضرورت عدم تخلیه فاضلابهای صنعتی (بسته به نوع صنعت مورد نظر) به آبهای جاری و زیر زمینی می تواند موارد زیر باشد:

اسیدیته آزاد، مواد قلیایی قوی، غلظت زیاد مواد محلول، چربی و روغن، فلزات سنگن و مواد سمی، گازهای بدبو و سمی، مواد رادیو اکتیو، مواد معلق ، رنگ ، بو، ازدیاد دما، وجود میکرو ارگانیسمهای

بیماری زا

در جدول ۲ زیر تعدادی از صنایع مولد فاضلاب صنعتی به همراه خصوصیات فاضلاب و روش تصفیه

هر فاضلاب ارائه شده است.

جدول (۲-۲) تعدادی از صنایع مولد فاضلاب صنعتی به همراه خصوصیات فاضلاب و روش تصفیه هر فاضلاب

[N]

نام واحد/محصول تولیدی	محل تولید فاضلاب	خصوصیات اصلی فاضلاب	روش های اصلی پیش تصفیه و تصفیه و محل مناسب تخلیه
<b>واحد های مربوط به لباس و پوشش</b>			
پارچه	پختن پارچه، نقش دار کردن پارچه	قلیائیت بالا، رنگی، دما و $BOD$ بالا، مواد جامد معلق بالا	خنثی سازی، رسوب دهی شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی (فیلتر چکنده، هوادهی)
کالاهای چرمی	زدایش مو، متعادل سازی تابش، شستن چرم	مواد جامد معلق بالا، سختی، نمک، سولفات، کروم، $pH$ ، آهک رسوب داده شده، $BOD$	متعادل سازی، رسوب دهی، تصفیه بیولوژیکی
رخت شویخانه ها	شستن پارچه	کدورت بالا، قلیائیت بالا، مواد جامد آلی	آشغالگری، رسوب دهی شیمیایی، فلو تاسیون، جذب
خشک شویی ها	مایع تمیز کننده لباس ها	غلیظ، سمی، آلی، قابل تبخیر	باز گردانی و استفاده مجدد
<b>واحد های مربوط به مواد شیمیایی</b>			
اسید ها	آب های شستشوی رقیق کننده اسید، مواد رقیق کننده مختلف	$pH$ کم، مواد آلی کم	خنثی سازی قوی با جریان رو به بالا،
دترجنت ها	شستشو و خالص سازی صابون ها و دترجنت ها	$BOD$ بالا	فلو تاسیون و ترسیب با $CaCl_2$
مواد منفجره	شستن $TNT$ و سایر مواد برای خالص سازی، شستشوی مخازن نگه داری مواد	رنگی، اسیدی، بودار، حاوی اسیدهای آلی الکل، پودر، فلزات، صابون، $TNT$	فلو تاسیون، ترسیب شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی، هوادهی، کلریناسیون $TNT$ ، خنثی سازی، جذب سطحی
حشره کش ها	شستشو و خالص سازی محصولات $DDT$ و $2,4-D$	مواد آلی بالا، ترکیبات بنزنی و سمی برای ماهی و باکتری	رقیق سازی، ذخیره، جذب سطحی با کربن فعال، کلریناسیون قلیایی
فرمالدئید	باقیمانده کارخانجات رزین و چسب	$BOD$ و فرمالدئید بالا، سمی برای باکتری ها	فیلتر چکنده، جذب با کربن فعال
پلاستیک ورزین	واحد های آماده سازی پلیمر برای استفاده، شستشوی وسایل و	اسیدی، خورنده، دارای مواد آلی مانند فنل و فرمالدئید	بازیافت، تخلیه تحت نظارت به شبکه فاضلاب شهری، تصفیه

های بیولوژیکی بی هوازی		تجهیزات	
خنثی سازی، استفاده مجدد، رسوب دهی، هوا دهی برای حذف آمونیاک، ترسیب با آهک	اسیدهای سولفوریک، فسفریک و نیتریک، برخی از مواد معدنی	واکنش های شیمیایی بین مواد اولیه، آب های خنک کننده، آب های بویلرها، شستشوی محصولات	کودهای شیمیایی
تصفیه بیولوژیکی و هوادهی	باکتری، مواد شیمیایی خطرناک، حاوی دترجنت، سمی برای باکتری	شستشو، استریلیزه کردن تجهیزات، استفاده کردن از محلول-ها	بیمارستان ها
کلریناسیون، تخلیه به فاضلاب شهری	خون، فرمالدئید، BOD، بالا، انواع بیماری	آب های خارج شده از جنازه، آب های شستشو	گورستان
<b>واحد های مربوط به انرژی</b>			
سرد کردن با هوادهی، ذخیره و خنثی سازی	گرما و مقدار انرژی بالا، مقدار مواد معدنی و محلول بالا	آب های خنک کننده، بویلرها	انرژی بخار
ته نشینی، فلوتاسیون با کف	مواد جامد معلق بالا، pH، پاپین، انواع اسید های معدنی	شستن و دسته بندی ذغال به وسیله آب	فرایند های ذغال سنگ
<b>واحد های مربوط به غذا و دارو</b>			
آشغالگیری، استفاده از لاگون، جذب عمقی با خاک	مواد جامد معلق بالا، مواد آلی معلق و محلول	عصاره سازی، متعادل سازی میوه و سبزی	غذاهای کنسروی
تصفیه بیولوژیکی (هوادهی، فیلتر چکنده، لجن فعال)	مواد محلول آلی بالا، پروتئین، چربی و لاکتوز	رقیق سازی شیر، جداسازی شیر و پنیر و کره	فراورده های لبنی
آشغالگیری، ته نشینی، فلوتاسیون، فیلتر چکنده	مواد محلول و معلق آلی بالا، خون، پروتئین، چربی	محل نگه داری دام، ذبح حیوانات، شستشوی اعضا	گوشت قرمز و گوشت ماهیان
استفاده مجدد از آب، انعقاد، لاگون	مواد محلول و معلق آلی بالا، وجود شکر و پروتئین	گرفتن آب میوه، زهکشی داخل لجن آهک، کندانس کردن بعد از تبخیر	استیصال شکر
تبخیر و خشک سازی	مواد معلق و محلول آلی زیاد، وجود ویتامین	آب های شستشو، آب های ناشی از کنداسیون	محصولات دارویی
فیلتر چکنده	BOD و مواد جامد بالا	شستشوی فیلتر	مخمر
آشغالگیری، متعادل سازی، تصفیه بیولوژیکی	pH متغیر، مواد جامد معلق بالا، رنگ، مواد آلی	آب آهک، آب نمک	سرکه
آشغالگیری، ته نشینی، فیلتر چکنده	BOD و مواد معلق بالا	تفاله سازی و تخمیر دانه های قهوه	قهوه
تبخیر در شرایط کنترل شده، تخلیه به داخل دریا	BOD بالا، بو، مواد آلی کل	آب های شستشو	ماهی
آشغالگیری و تخلیه به شبکه جمع آوری فاضلاب شهری	pH بالا، مواد معلق و BOD بالا	شستشوی بطری ها، شستشوی کف و تجهیزات	نوشابه
اکسیداسیون بیولوژیکی	BOD بالا، چربی، دترجنت	شستشوی وسایل و تجهیزات، شستشوی کف	نانوایی و شیرینی سازی
تخلیه مستقیم، نگه داری در لاگون	مواد معلق معدنی	احیای رزین، شستشوی معکوس فیلتر	تصفیه آب

کشاورزی	آبیاری محصول و زه کشی، شستشوی محصولات	مواد آلی و <i>BOD</i> بالا، دترجنت بالا	تصفیه بیولوژیکی
روغن های گیاهی	استیصال روغن	<i>pH</i> ، <i>BOD</i> ، <i>COD</i> پایین	خنثی سازی، انعقاد، فلوتاسیون، فیلتراسیون، تبدیل بیولوژیکی
<b>واحد های مربوط به مواد مورد نیاز زندگی</b>			
کاغذ سازی	پختن، شستشو در مراحل مختلف، پالایش	<i>pH</i> بالا و پایین، رنگ، مواد معلق و کلوئیدی و محلول	ته نشینی، لاگون، تصفیه بیولوژیکی و هوادهی
محصولات عکاسی	محلول های تثبیت و ظهور	قلیایی، دارای عامل های کاهنده آلی و غیر آلی	باز یابی نقره و تخلیه به شبکه جمع آوری فاضلاب شهری
فلز	قطعه شویی فلزات، شستشو پس از دمیدن هوای داغ به فلز	<i>pH</i> پایین، اسید ها، سیانوزن-ها، فنل، مواد نفتی، مواد معلق جامد ریز	خنثی سازی، بازیافت و استفاده مجدد، منعقد کننده های شیمیایی
محصولات فلزی روکش-دار	تمیز کردن و روکش دادن فلز	حجم کم، مواد معدنی قابل توجه، اسید، فلزات، سمیت	کلریناسیون قلیایی سیانید ، کاهش و رسوب دهی کروم، رسوب دهی آهنک و سایر فلزات
ذوب آهن	تخلیه هیدرولیکی سنگ	مواد معلق معدنی بالا	آشغالگیر
استیصال و تصفیه روغن	حذف نمک، گاز ها و اسید	<i>BOD</i> بالا، بو، فنل، سولفور و نمک های محلول بالا	اضافه کردن اسید، باز یافت و استفاده مجدد
استفاده از روغن های سوختی	شستشوی مواد روغنی ریخته شده	غلظت بالای امولسیون و مواد محلول در آب	فلوتاسیون، جلوگیری از افت و ریز روغن
لاستیک	شستشوی لاتکس ها، انعقاد لاستیک، خارج کردن ناخالصی ها از لاستیک	<i>BOD</i> بالا، مواد معلق بالا، بو، <i>pH</i> متغیر	هوادهی، کلریناسیون، سولفوناسیون تصفیه بیولوژیکی
شیشه	پرداخت و تمیز کاری شیشه	مواد معلق قلیایی غیر قابل ته-نشین، رنگ قرمز	رسوب کلسیم و کلرید
تولید چسب	شستشوی با آب آهنک، شستشوی با اسید	<i>BOD</i> و <i>COD</i> و <i>pH</i> بالا، وجود اسیدهای قوی	فلوتاسیون، ترسیب، تصفیه شیمیایی بیولوژیکی
انجام عملیات محافظتی برای چوب	متراکم سازی بخار	<i>BOD</i> و <i>COD</i> بالا، فنل بالا	انعقاد شیمیایی، اکسیداسیون، تصفیه بیولوژیکی هوازی
شمع سازی	متراکم سازی اسید استناریک، شستشو و ریزش مواد واکسی	اسیدهای آلی	تصفیه بی هوازی
ساخت تخته چند لا	شستشوی چسب	<i>BOD</i> ، <i>pH</i> ، سمیت و فنل بالا	استخر های ته نشینی
کانتینر های فلزی	پوشش دهی و شستن کانتینر	روغن، <i>pH</i> متغیر، سولفونات-ها و فلزات محلول	جدا سازی روغن، ترسیب شیمیایی، جذب عمقی کربن، جمع آوری و استفاده مجدد
محصولات پتروشیمی	آب موجود در فرآیند های	<i>TDS</i> ، <i>COD</i> و نسبت	بازیافت و استفاده مجدد،



متعادل سازی و خنثی سازی، انعقاد شیمیایی، ته نشینی، فلوکولاسیون اکسیداسیون بیولوژیکی	<i>COD/BOD</i> بالا و غلظت فلزات بالا	تولید و تبدیل مرتبه دوم محصولات نفتی	
فراهم کردن شرایط برای تبخیر	مواد آلی (برای آب بندی و لک پری از چوب)	اسپری آب بر چوب و پارچه	مبلمان چوبی
خنثی سازی و تخلیه در زمین	مواد معلق آزیستی و معدنی	تمیز کردن و شکستن مواد معدنی	آزیست ها
استخر های ته نشینی و حذف رنگ، انعقاد به کمک آهک	مواد معق آلی، مواد معلق از جنس نفت، حلال ورزین	پالایش و حذف مرکب، حذف حلال	رنگ و روغن

## ۸-۲- انواع فاضلاب

آب شرط وجود حیات می باشد و اکثر قریب به اتفاق واکنشهای شیمیایی در محیط آبی صورت می گیرد. آب به علت پاره خواص ویژه اساسی نقش تنظیم کننده ای در طبیعت داشته و آن را در برابر تغییرات ناگهانی دما حفظ می کند. آب بعد از مصارف گوناگون (خانگی، کشاورزی و صنعتی و ...) تبدیل به پساب می شود.

برای جلوگیری از آلودگی آب و محیط زیست توسط این پسابها باید راهکارهایی برای تصفیه و استفاده مجدد از آنها اتخاذ کرد. فاضلاب از نظر منشاء آن ممکن است خانگی، صنعتی، کشاورزی یا به صورت ترکیبی باشد. از نظر خصوصیات فیزیکی شیمیایی و بیولوژیکی و قدرت آلاینده گی دارای چهار حالت ضعیف، متوسط، قوی و خیلی قوی می باشد. اهمیت بهداشتی فاضلاب به عواملی نظیر وجود عوامل شیمیایی و عوامل بیماری زای زنده و مواد آلی متعفن که علاوه بر ایجاد بیماری های مختلف موجب تعفن و بدمنظر شدن محیط نیز می گردد، بستگی دارد.

عوامل باکتریایی نظیر ویبریو کلرا، سالمونلا تیفی، سالمونلا پاراتیفی، شیگلا، باسیل سیاه زخم، لپتوسپیرا، عوامل ویروسی نظیر انواعی از هپاتیت‌ها، عوامل تک یاخته ای نظیر آمیب ژیا ردیا و تخم انگل‌های پریاخته ای نظیر کرم شلاقی، آسکاریس و ۰۰۰ از طریق فاضلاب و لجن فاضلاب مصرف شده باعث ایجاد بیماری می‌شود.

از نظر اقتصادی علاوه بر اینکه آب تبدیل شده به فاضلاب به خودی خود غیرقابل استفاده شده است، خود نیز باعث آلودگی منبع آب سطحی و زیرزمینی می‌شود و بنابراین آب به عنوان منبع حیاتی محدود با کمبود شدیدی که در جهان دارد در معرض تهدید قرار گرفته است.

با توجه به مخاطرات بهداشتی و ملاحظات اقتصادی تولید، جمع آوری و بهسازی فاضلاب امری ضروری و اجتناب ناپذیر است. پرداختن به امر کم خطر نمودن فاضلاب و یا انجام اقداماتی در جهت محدودیت صدور جواز تخلیه فاضلاب‌ها در محیط با هدف ترویج استفاده مجدد از فاضلاب، از جمله اقدامات مناسب جهت بهبود و مدیریت وضعیت زیست محیطی است.



## ۲-۸-۱- فاضلاب خانگی (Domestic)

شامل پساب های ساختمان از توالت ها ، حمام ها ، دستشویی ها ، آشپزخانه ، ماشین رخت شویی و ظرف شویی می باشد که در بعضی از شهر های جهان توسط شبکه جمع آوری شهری آن را به تصفیه خانه ها منتقل می کنند.

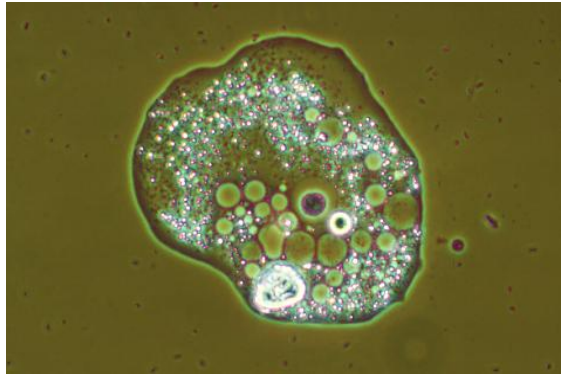
## ۲-۸-۲- پساب شهری (Storm-Water)

شامل آب باران و برف می باشد که جدا از شبکه شهری فاضلاب خانگی و در شبکه مستقل شهری به رودخانه ها و مسیل ها تخلیه می شود ، چون مخلوط کردن آن با فاضلاب خانگی سبب افزایش حجم فاضلاب برای تصفیه خانه ها می شود که هزینه تاسیسات اولیه و مراحل تصفیه را بالا می برد.



در این پسابها انواع موجودات ریز ، میکروبها و ویروسها و چند نوع مواد شیمیایی معین وجود دارد که عمده ترین آن آمونیاک و نیز مقداری اوره می باشد. این فاضلابها باید از مسیرهای سر بسته به محل تصفیه هدایت گردند. جهت خنثی سازی محیط قلیایی این فاضلابها که محیط مناسب برای رشد و نمو میکروبهاست از کلر استفاده می شود.

## ۲-۸-۲-۱- انواع آلاینده‌های موجود در فاضلابهای شهری



- آلاینده‌های بیولوژیکی: از دفع پسابهای بیمارستانی و مراکز بهداشتی شهری ناشی می‌شود.
- آلاینده‌های شیمیایی: بیشتر آلاینده‌های شیمیایی از دفع پسابهای خانگی شامل مصرف شوینده‌هاست که روز به روز مصرف آنها بیشتر می‌شود. این آلاینده‌ها به علت وجود عامل حلقوی در ساختمان مولکول شوینده ( $ABS^1$ )، غیر قابل تجزیه بیولوژیکی در تصفیه‌خانه‌ها هستند.

امروزه در کشور ژاپن و آمریکا شوینده حلقوی را تبدیل به خطی نموده‌اند که قابل تجزیه بیولوژیکی در تصفیه‌خانه‌ها است. ولی در اکثر کشورها به علت ارزان بودن ( $LABS$ ) هنوز هم از این ماده در صنعت شوینده‌ها استفاده می‌شود.

- سایر آلوده‌کننده‌ها: مواد جامد و رسوبات، مواد رادیواکتیو، مواد نفتی و آلوده‌کننده‌های حرارتی مثل نیروگاهها.

<sup>1</sup> . Alkyl Benzene Sulfonate



میانگین تولید فاضلاب شهری

### ۳-۸-۲- فاضلابهای کشاورزی



در این فاضلابها سموم کشاورزی مانند هیدروکربنهای هالوژنه، *DDT* آلودین، ترکیبات فسفردار نظیر پاراتیون وجود دارد. مخصوصا ترکیبات هالوژنه بسیار خطرناک هستند و هنگامی که توام با آب کشاورزی در لایه‌های زمین نفوذ نمایند یا به بیرون از محیط کشاورزی هدایت شوند، باعث ایجاد فاضلابهای کشاورزی فوق‌العاده خطرناک می‌شوند.

## ۲-۸-۴- فاضلاب صنعتی (Industrial Wastewater)

فاضلابهایی هستند که از صنایع مختلف حاصل می‌شوند و نسبت به نوع صنایع، ترکیبات شیمیایی مختلفی دارند و وقتی وارد دریاها می‌شوند باعث آلودگی آب و مرگ آبزیان می‌گردند. این فاضلاب‌ها بر حسب نوع صنعت دارای ترکیبات شیمیایی و سمی اند که نمی‌توان مستقیماً در رودخانه‌ها و دریاچه‌ها تخلیه کردند و باید قبلاً به طور استاندارد تصفیه شوند.

## ۲-۸-۴-۱- مواد شیمیایی موجود در فاضلابهای صنعتی

بسته به نوع کارخانه‌ها و محصول تولیدی آنها ترکیبات شیمیایی و درصد آنها در پسابهای صنعتی متفاوت است اما از مهمترین این ترکیبات می‌توان به آرسنیک، سرب، کادمیم و جیوه می‌توان اشاره کرد. این مواد از طریق پساب کارخانجات تهیه کاغذ، پلاستیک، مواد دفع آفات نباتی، استخراج معادن وارد آبهای جاری و محیط زیست می‌شود.



از مهمترین فجایع آلودگی با جیوه به فاجعه آلودگی آب رودخانه میناماتا در ژاپن با ترکیبات ارگانومرکوری که به عنوان کاتالیزور در کارخانه پلاستیک سازی استفاده می‌شود می‌توان اشاره کرد که طی آن مردم اطراف رودخانه به مرض اسرار آمیزی مبتلا شدند که ناشی از وجود جیوه فراوان در بدن آنها بود و هزاران نوزاد ناقص الخلقه و فوت تعدادی از مردم نتیجه آلودگی آب با پساب این کارخانه بود.

## ۲-۸-۴-۲- ویژگی‌های فاضلاب‌های صنعتی

خصوصیات فاضلاب‌های صنعتی و مقادیر آلاینده‌های آن‌ها از یک صنعت تا صنعت دیگر بسیار متفاوت بوده و در بعضی از شرایط در بین واحدهای یک صنعت مشابه نیز از اختلاف زیادی برخوردارند. علاوه بر این ممکن است نوساناتی در دبی روزانه و ساعتی، درجه حرارت و ترکیب فاضلاب صنعتی مشاهده شود.

در بعضی از موارد فرآیندهای تولیدی متعدد ممکن است در یک مکان فاضلاب خود را به محیط‌زیست تخلیه نمایند و مجموعه این عوامل باعث ایجاد یک چالش و مدیریت پیچیده فاضلاب شود که برای هر واحد صنعتی منحصر به فرد می‌باشد.

## ۲-۹- روش‌های تصفیه فاضلاب

فاضلاب را بسته به میزان و نوع بار آلودگی با روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تصفیه می‌کنند که هر کدام از زیرمجموعه‌ها و روش‌های مختلفی تشکیل شده است. در جدول ۱۴ خلاصه‌ای از روش‌های مختلف تصفیه فاضلاب ارائه شده است.

شیوه معمول و رایج تصفیه فاضلاب با نام لجن فعال است که در آن ترکیبی از سه روش فوق مورد استفاده قرار می‌گیرد. به این ترتیب که در مرحله اول یا تصفیه اولیه، به وسیله تصفیه فیزیکی و شیمیایی، ذرات جامد موجود در پساب به صورت دستی یا مکانیکی به وسیله آشغالگیری‌هایی با شبکه بندی‌های ریز و درشت جدا شده و سپس ذرات شناور باقی مانده در مرحله بعد بر اثر اختلاف چگالی (وزن) ته نشین و برای ورود به مرحله تصفیه ثانویه یا مرحله بیولوژیکی، بوسیله هوادهی و تزریق میکروارگانیزم‌ها به محیط، آماده می‌شود.

در بخش دوم ، فاضلاب به استخرهای بزرگ ریخته می شود و سپس میکرو ارگانیسم های مختلف از جمله باکتری ها، قارچ ها، مخمرها و پروتوزوئرها در زمان های مختلف به سیستم تصفیه تزریق می شود. با انجام هوادهی و ایجاد شرایط رشد میکرو ارگانیسم ها، فاضلاب به عنوان ماده غذایی این موجودات مورد تخریب و تجزیه قرار گرفته ، آب ، آمونیاک و دی اکسید کربن ( $CO_2$ ) حاصل از این واکنش به محیط وارد می شود.

توده باقی مانده نیز وارد مرحله تصفیه نهایی شده و پس از گندزدایی به عنوان کود برای مصارف کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرد. کلرزنی ، تابش پرتو فرابنفش به پساب و سیستم کربن فعال ، ۳ طریق عمده برای گندزدایی فاضلاب در مرحله نهایی است.

جدول (۲-۳) مهمترین روش ها و سطوح مختلف تصفیه فاضلاب [۸]

سطوح تصفیه فاضلاب	مقدماتی	آشغال گیری ، خرد کردن		
	اولیه	حذف دانه و ذرات درشت		
	ثانویه	سیستم های لجن فعال، برکه ها و لاگون ها، انواع سیستم های رشد چسبیده و واحدهای ته نشینی ثانویه و گندزدایی		
	پیشرفته	فرآیندهایی که منجر به حذف فسفر و نیتروژن و مواد سمی می شوند.		
فرایندهای تصفیه فاضلاب	فیزیکی	آشغال گیری، خرد کردن، متعادل سازی، ته نشینی، شناورسازی و ...		
	شیمیایی	رسوب دهی شیمیایی، تبادل یونی، اکسیداسیون شیمیایی، ضد عفونی کردن و ...		
	بیولوژیکی	هوازی	رشد معلق	فرایندهای لجن فعال اختلاط کامل، هوادهی ممتد، راکتور ناپیوسته با عملیات متوالی ( $SBR$ ) ، هوادهی مرحله ای، لاگون هوادهی، هضم هوازی
			رشد چسبیده	فیلتر چکنده ( $TF$ ) ، دیسک های بیولوژیکی چرخان ( $RBC$ ) و ...
			رشد ترکیبی	ترکیبی از فرایندهای رشد معلق و رشد چسبیده هوازی (به صورت سری)
	بی هوازی	رشد معلق	هضم بی هوازی	
		ی	فیلتر بی هوازی	



	چسبیده		
دنیتریفیکاسیون با رشد معلق	رشد معلق	آنوکسیه ک	
دنیتریفیکاسیون با بستر ثابت	رشد چسبیده		
فرایندهای چند مرحله‌ای	رشد معلق و چسبیده	ترکیبی	
تصفیه زمینی، دفع در چاه‌های عمیق و...			متفرقه

کلر به دلیل ظرفیت بالای اکسیدکنندگی، رشد باکتری‌ها و جلبک‌ها را متوقف کرده و رنگ و بوی پساب را کاهش می‌دهد. تشعشع فرابنفش قابلیت کشتن ویروس‌ها و باکتری‌های موجود در فاضلاب را بدون تولید مواد خطرناک دیگر دارد و کربن فعال نیز در تماس با مواد ارگانیک عامل ایجاد رنگ و بوی آن را به خود جذب می‌کند.

### فصل ۳

بررسی حذف مواد آلی از پساب‌های صنعتی با استفاده از

نانو فناوری

### ۳-۱- مقدمه بر روش‌های نانوفناوری

نانوفناوری امکان تهیه موادی با خواص جدید و مطلوب و یا بهبود خواص مواد موجود را می‌دهد. بنابراین با ظهور نانوفناوری و تهیه مواد نانوابعاد و نانساختار مانند نانوذرات فوتوکاتالیست، نانولوله‌های کربنی، نانوسیم‌های کاتالیستی، نانوذرات مغناطیسی و نیز انواع مواد نانومتخلخل امکان توسعه و بهبود فرآیندهای تصفیه موجود با استفاده از نانوفناوری و یا معرفی روشی جدید مطلوب‌تر بر مبنای این فناوری ایجاد شد. همچنین ترکیب روش‌های پیشنهادی توسط این فناوری و روش‌های موجود می‌تواند یک راه‌حل امیدوار کننده برای بهبود فرآیندهای حذف آلاینده‌ها از آب و پساب‌ها باشد. در ادامه به تفصیل تعدادی از روش‌های استفاده از فناوری نانو برای حذف آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌ها پرداخته می‌شود.

### ۳-۲- جذب با استفاده از نانومواد و نانساختارها

#### ۳-۲-۱- نانو تیوب‌های کربن

نانو تیوب‌های کربنی به علت خواص جدید آن‌ها مانند نسبت طول به عرض<sup>۱</sup> بالا، خواص گرمایی، الکتریکی و مکانیکی بالا شناخته شده‌اند [۹ و ۱۰]. نسبت طول به عرض بالای نانو تیوب‌های کربن، آن‌ها را یکی از موادی که امکان تصفیه آب را دارد قرار می‌دهد. مساحت سطح<sup>۲</sup> بالا و تخلخل زیاد مکان‌های کافی برای جذب کاتیون‌ها، آنیون‌ها و سایر ناخالصی‌های آلی و غیرآلی مضر حاضر در بعضی منابع طبیعی آب را فراهم می‌کند.

سطح خارجی نانوتیوب‌های کربن مکان‌های آب‌گریز مناسبی برای مواد شیمیایی آلی فراهم می‌نماید. مقالات مختلفی بیان کردند که بر هم کنش‌های آب‌گریز نمی‌توانند بر هم کنش بین مواد شیمیایی آلی و نانوتیوب‌های کربن را به طور کامل توضیح دهد. مکانیزم‌های دیگر شامل بر هم کنش-های  $\pi-\pi$  بین سیستم‌های  $\pi$  بالک روی سطح نانوتیوب‌های کربن و مولکول‌های آلی با زوج پیوند  $C=C$  یا حلقه‌های بنزنی، پیوندهای هیدروژنی (به دلیل گروه‌های عامل‌دار روی سطح نانو تیوب‌های کربن) و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک (به دلیل سطح بار دار شده نانو تیوب‌های کربن) می‌باشند

---

<sup>۱</sup> - aspect ratio

<sup>۲</sup> - surface area

(11). لانگ<sup>۱</sup> و یانگ<sup>۲</sup> (12) گزارش کردند که نانو تیوب‌های کربن چند دیواره می‌توانند برای جداسازی دی اکسین نسبت به کربن فعال بازده بهتری داشته باشند. کای<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۳] بسته پوک‌های از نانو تیوب کربن ساختند که برای استخراج فاز جامد ترکیباتی مانند *bis phenol A* و *c-4* *nonylphenol* در نمونه‌های آب‌های محیطی از آن‌ها استفاده نمودند. لی<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۴ و ۱۵] یافتند که بعد از اکسیداسیون با اسید نیتریک، نانوتیوب‌های کربن از خود توانایی جذب منحصر به فردی را نشان می‌دهند. آن‌ها گزارش کردند که نانو تیوب‌های کربن پتانسیل کاربرد زیادی به عنوان یک جاذب مؤثر برای جداسازی آلودگی‌های آلی و غیرآلی را برای محافظت از محیط زیست دارد. با این وجود، تاکنون مطالعات کمی بر روی جذب رنگ‌ها توسط نانوتیوب‌های کربنی انجام شده است. نانو تیوب‌های کربنی عامل‌دار شده که طبیعت آب دوستی دارند تمایل زیادی برای جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها از محلول‌های آبی دارند که به علت حضور گروه‌های حاوی اکسیژن در سطح می‌باشد و بنابراین نسبت به کربن فعال بهتر عمل می‌کنند. فورناسیرو<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۶] گزارش دادند برهمکنش‌های الکترواستاتیک که به دلیل اثر فضایی بوجود می‌آید، بر روی پس زدن یون به وسیله نانوتیوب‌های کربن عامل‌دار شده اثر می‌گذارد. آن‌ها بیان کردند که مکانیزم پس زدن می‌تواند نقش مهمی برای جداسازی رنگ‌های آنیونی به وسیله نانوتیوب‌های کربنی ایفا نماید.

میشرا<sup>۶</sup> و همکارانش [۱۷] بر روی جذب ۳ نوع مختلف رنگ‌های آزو ( *Reactive Green* ) *Golden yellow MR* و *direct congo red*، *HE4BD* توسط نانو تیوب‌های کربن عامل‌دار شده تحقیقاتی انجام دادند. آن‌ها ماکزیمم ظرفیت جذب و اثر *pH* اولیه و غلظت اولیه محلول رنگ را بر روی خواص جذبی نانو تیوب‌های کربن چند دیواره عامل‌دار شده مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها از محلول‌های *ml* ۲۰ برای هر رنگ در آب دیونیزه شده و *mg* ۵۰ نانو تیوب‌های کربن عامل‌دار شده برای مطالعه ایزوترم و سینتیکی و تغییرات در *pH* اولیه محلول رنگ استفاده نمودند. مطالعات ایزوترم

<sup>۱</sup> - Long

<sup>۲</sup> - Yang

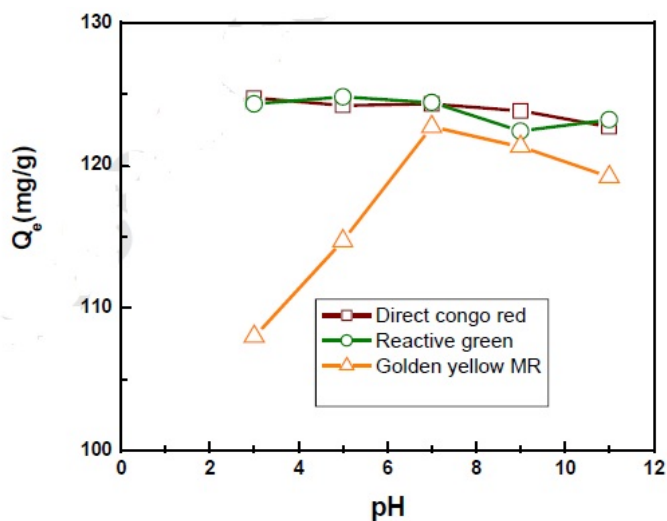
<sup>۳</sup> - Cai

<sup>۴</sup> - Li

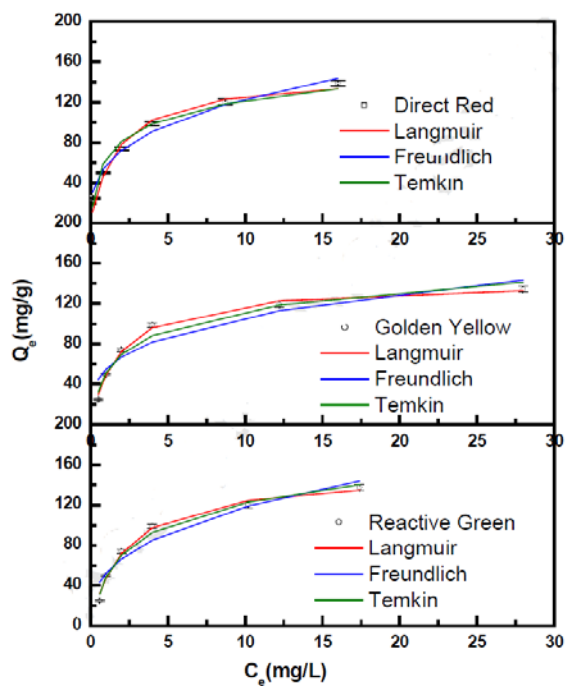
<sup>۵</sup> - Fornasiero

<sup>۶</sup> - Mishra

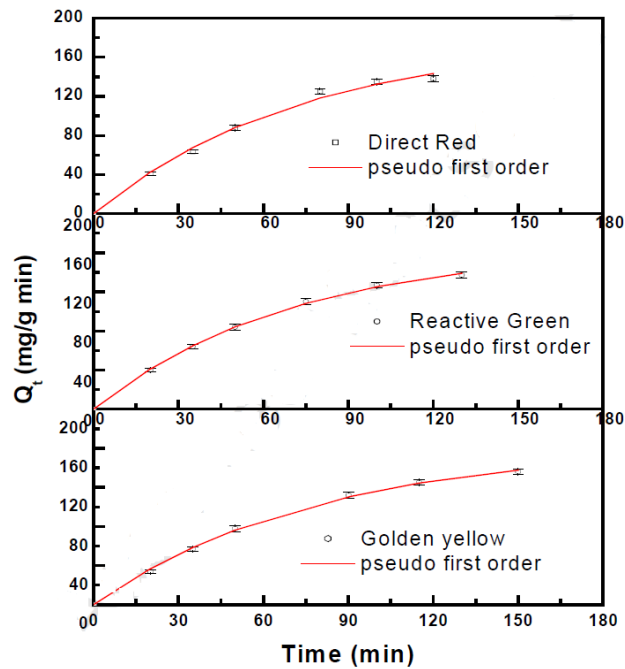
(هم دم) در غلظت‌های اولیه متفاوت رنگ در محدوده ۵۰ تا ۴۰۰ mg/l انجام شد و مطالعات سینتسیکی در غلظت محلول رنگ ۴۰۰ mg/l انجام شد. مطالعه بر روی تغییرات pH در غلظت اولیه محلول رنگ ۲۵۰ mg/l انجام گرفت. نتایج آزمایشات آن‌ها به صورت خلاصه در ادامه اشاره شده است ( $Q_t$  و  $Q_e$  به ترتیب غلظت تعادلی و غلظت در زمان  $t$  می‌باشد).



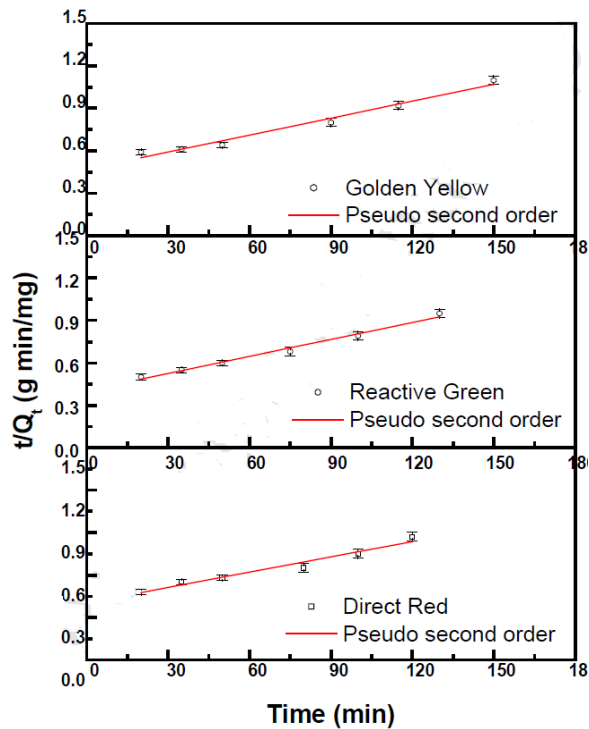
شکل (۱-۳) اثر pH اولیه بر جذب رنگهای آزو با غلظت اولیه محلول رنگ ۲۵۰ mg/l.



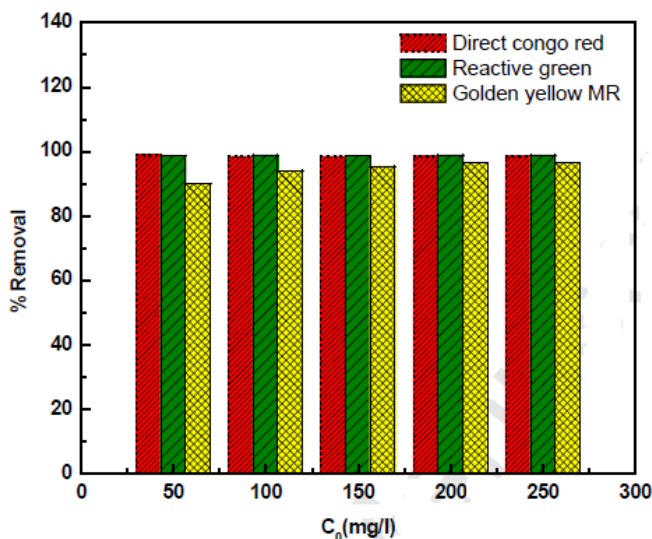
شکل (۳-۲) مطالعات ایزوترم (هم دما) در غلظت‌های اولیه متفاوت رنگ در محدوده ۵۰ تا ۴۰۰ mg/l.



شکل (۳-۳) مطالعات سینتیکی (شبه مرتبه اول) در غلظت محلول رنگ‌های آزو ۴۰۰ mg/l.



شکل (۳-۴) مطالعات سینتیکی (شبه مرتبه دوم) در غلظت محلول رنگهای آزو  $400 \text{ mg/l}$ .

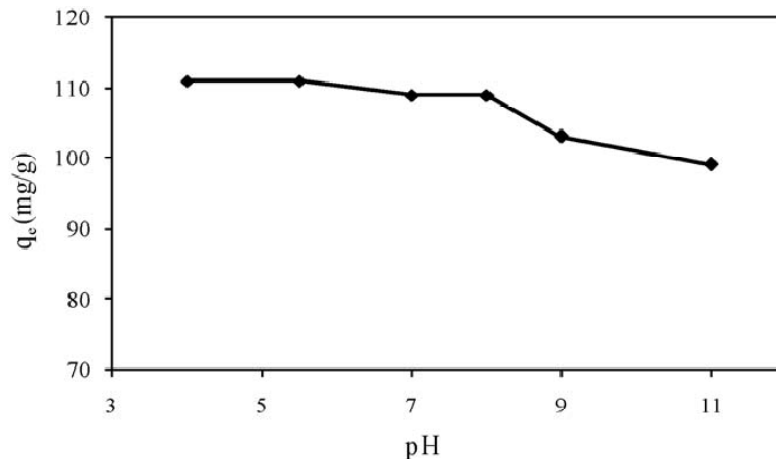


شکل (۳-۵) اثر غلظت اولیه جاذب بر بازده جداسازی نانو تیوب‌های کربن چند لایه عامل‌دار شده برای رنگهای آزو.

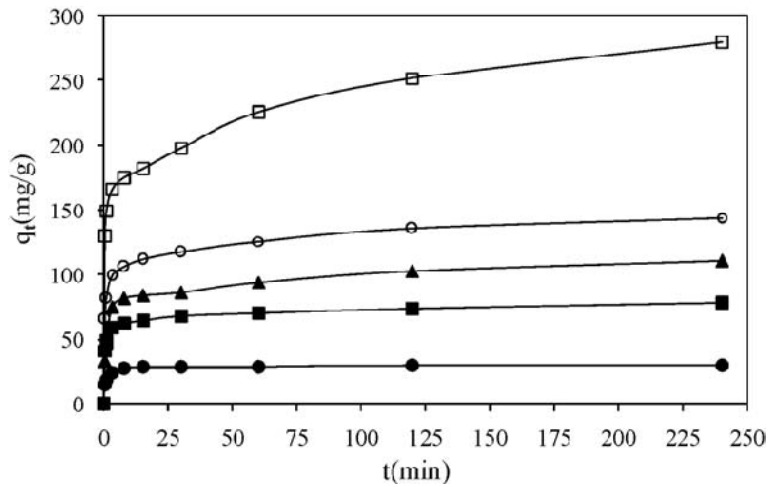
### ۳-۲-۱-۲- حذف ۲- نیتروفنول به وسیله نانو تیوب‌های کربن چند دیواره

آراسته و همکارانش [۱۸] بر روی جذب ۲-نیتروفنول توسط نانو تیوب‌های کربن چند دیواره (MWNTs) و MWNTs-COOH تحقیقاتی کردند تا بر روی مکانیزم جذب مطالعه کنند. آن‌ها به بررسی اثرات زمان تماس جاذب،  $pH$  و میزان جاذب پرداختند. آزمایشات آن‌ها به این صورت است که ابتدا نانو تیوب‌های کربن چند دیواره را به روش CVD آماده ساختند و سپس برای جداسازی کاتالیست‌های فلزی از نانو تیوب‌های کربن، محصول به دست آمده را در محلول  $HCl$  ۱۸٪ به مدت ۱۶ ساعت قرار دادند و پس از آن چندین بار با آب مقطر شستشو دادند و برای خالص سازی بهتر در محلول اسید نیتریک  $6 M$  قرار دادند. در نهایت برای حذف کربن آمورف، مواد خالص به دست آمده را در کوره با دمای  $400$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار دادند. برای تهیه نانو تیوب‌های کربن چند دیواره عامل‌دار شده (MWNTs-COOH)، نانو تیوب‌های کربن چند دیواره را در یک فلاسک حاوی اسید سولفوریک و اسید نیتریک با نسبت حجمی ۳ به ۱ قرار دادند و به مدت ۳ ساعت هم زدند و در انتها با آب دیونیزه شستشو دادند و پس از فیلتر کردن در دمای  $120$  درجه سانتی‌گراد خشک کردند.

پروسه جذب به این صورت انجام شد که ۰/۱ g از جاذب جامد را در ۱۰۰ ml محلول حاوی مقدار مشخصی ۲- نیترو فنول قرار دادند. سپس برای تعیین سینتیک جذب ۳ ml از محلول در زمان‌های مختلف نمونه برداری شد. نتایج آزمایشات آن‌ها در زیر به اختصار نشان داده شده است ( $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب غلظت تعادلی و غلظت در زمان  $t$  می‌باشد).

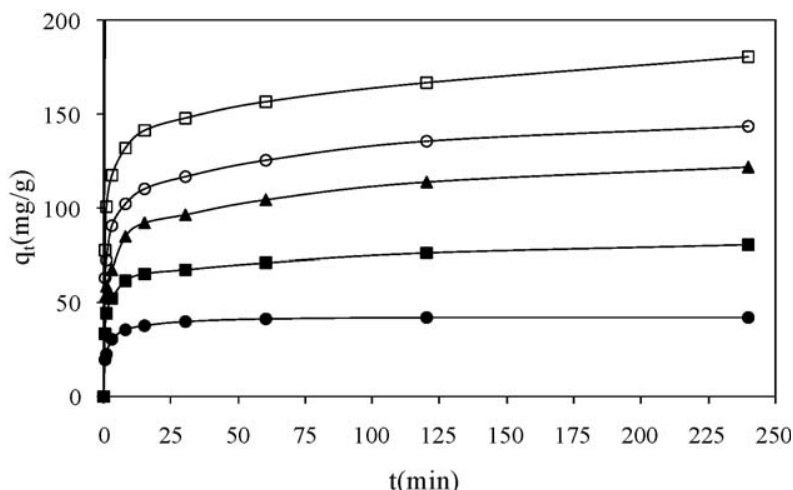


شکل (۳-۶) اثر  $pH$  روی جذب ۲-نیتروفنول توسط نانو تیوب‌های کربن چند لایه (غلظت اولیه  $120 \text{ mg/l}$  و دمای  $25^\circ\text{C}$ ).



شکل (۳-۷) سینتیک جذب ۲-نیتروفنول روی نانو تیوب‌های کربن چند لایه در  $25^\circ\text{C}$  در غلظت اولیه ۲- نیتروفنول:  $30 \text{ mg/l}$  ( $\bullet$ ),  $85 \text{ mg/l}$  ( $\blacksquare$ ),  $120 \text{ mg/l}$  ( $\blacktriangle$ ),  $160 \text{ mg/l}$  ( $\circ$ ) و  $310 \text{ mg/l}$  ( $\square$ ).





شکل (۸-۳) سینتیک جذب ۲-نیترو فنول روی  $MWNTs-COOH$  در  $25^\circ C$ ، در غلظت اولیه ۲-نیترو فنول:  $310 \text{ mg/l}$  (□) و  $160 \text{ mg/l}$  (○)،  $120 \text{ mg/l}$  (▲)،  $85 \text{ mg/l}$  (■)،  $30 \text{ mg/l}$  (●).

### ۳-۲-۲- نانو ورق‌های سیلیکا

جذب فیزیکی یکی از روش‌های مؤثر و سریع برای کاهش غلظت رنگهای حل شده در پساب می‌باشد. یکی از این جاذب‌ها سیلیکا می‌باشد. سیلیکات‌های به شکل میکا مانند ورمیکولایت<sup>۱</sup> ساختار لایه‌ای دارند. هر لایه ورمیکولایت شامل کاتیون‌هایی که به صورت اکتاهدرال به یکدیگر متصل شده‌اند (معمولاً  $Mg$ ،  $Al$  و  $Fe$ ) می‌باشد که به وسیله کاتیون‌هایی که به صورت تتراهدرال به هم متصل شده‌اند (معمولاً  $Si$  و  $Al$ ) فشرده می‌شوند. جابجایی ایزومورف  $Si^{4+}$  با  $Al^{3+}$  منجر به شبکه با بار سطحی منفی می‌شود که به وسیله کاتیون‌های هیدراته تعویض‌پذیر ( $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Na^{2+}$ ) و  $H^+$  خنثی می‌شود. لایه‌ها توسط ترکیبی از نیروهای الکترواستاتیک و واندروالس به هم متصل شده‌اند. فرمول شیمیایی اصلی برای ورمیکولایت عبارتست از  $(Mg, Fe, Al)_3[(Al, Si)_4O_{10}](OH)_2M_x \cdot nH_2O$  که  $M$  کاتیون تعویض‌پذیر و  $x$  تعداد تعادلی کاتیون‌های تعویض‌پذیر حاضر می‌باشد.

آماده سازی نانوورق‌های سیلیکای متخلخل به وسیله لیچینگ ورمیکولایت با اسید گزارش شده است. این ترکیب شبیه ژل سیلیکای متخلخل است ولی از ژل سیلیکای متخلخل ارزان‌تر است، چون

<sup>۱</sup> - vermiculite

منابع ورمیکولایت فراوان است و روش آماده سازی آن ساده می‌باشد. بنابراین انتظار می‌رود که جاذب کم هزینه‌ای برای تصفیه پساب‌ها باشد [۱۹].

### ۳-۳- فرآیند اکسیداسیون پیشرفته

روش‌های رایج پاک سازی پساب‌ها مانند فیلتراسیون، کلوخه سازی شیمیایی، جذب بر روی کربن فعال، رزین‌های تبادل یونی یا رزین‌های سنتزی، سوزاندن یا تجزیه حرارتی و ... موجب تولید مقدار زیادی زباله و یا محصولات جانبی می‌شوند. این مسئله موجب افزایش تعداد مراحل و همچنین هزینه‌های فرآیند مانند هزینه دفع و یا بازیابی این مواد می‌گردد [۲۰]. از طرف دیگر بسیاری از مواد یاد شده بدلیل زنوبیوتیک و سمی بودن، توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه نمی‌شوند [۲۱].

در سال‌های اخیر فرآیند اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱</sup> و به خصوص اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته برای حذف مواد آلی موجود در محیط آبی مورد توجه فراوان قرار گرفته است. در این فرآیند با فعالیت ترکیبی عامل اکسنده، کاتالیست و تابش، ماده آلی تبدیل به مواد کم خطر عموماً معدنی می‌گردد. اساس کار این فرآیند تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر فعالیت یاد شده بالاست. رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده دارای توان اکسیداسیون بسیار بالا و انتخاب پذیری بسیار پایینی هستند. بنابراین با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در شرایط محیطی، دامنه گسترده‌ای از مواد آلی سمی حتی مواد آلی زیست تخریب ناپذیر تبدیل به مواد بی‌ضرر مانند دی‌اکسید کربن و آب می‌گردند و بدین ترتیب موادی دارای سمیت کمتر و قابلیت تخریب زیستی بالاتر تولید می‌شود. اهمیت فرآیند یاد شده در حذف تقریباً کامل مواد آلاینده آلی و تبدیل آن‌ها به مواد کم خطر در شرایط دما و فشار محیطی و از طرف دیگر توانایی اکسید کردن دامنه گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی و همچنین حذف آلاینده‌های غیر آلی، فلزات سنگین، باکتری‌ها و ویروس‌ها از پساب است [۲۲].

رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده با حمله به باند دوگانه، جداکردن اتم کربن متصل به کربن و یا گرفتن یک الکترون از ترکیب آلی واکنش تخریب را آغاز می‌کنند. محصولات واکنش اول یعنی رادیکال‌های دارای مرکز کربنی<sup>۲</sup> در مرحله بعد با اکسیژن واکنش می‌دهند و تبدیل به رادیکال‌های

<sup>۱</sup> - Advanced oxidation process

<sup>۲</sup> - carbon centred radicals

پراکسیل آلی می‌گردند. واکنش‌های بعدی بین این رادیکال‌ها موجب تولید کتون‌ها، آلدهیدها و دی‌اکسید کربن می‌گردد. به طور کلی واکنش اکسیداسیون پیشرفته با هیدروکربن‌های آروماتیک دارای گروه‌های فسفوروس، سولفور، نیتروژن و هالوژن‌ها موجب تبدیل این مواد به دی‌اکسید کربن، آب و یون‌های فسفات، نترات، سولفات و هالوژن‌ها می‌شود [۲۳]. تکنیک‌های اکسیداسیون پیشرفته به صورت کلی به موارد زیر تقسیم می‌گردند:

- نورکافت<sup>۱</sup>
- استفاده از ازن:  $O_3/UV$ ،  $O_3/H_2O_2$ ،  $O_3/H_2O_2/UV$  و  $O_3/H_2O_2/TiO_2$
- کاتالیز نوری ناهمگن<sup>۲</sup>
- فرآیند فنتون<sup>۳</sup>
- اکسیداسیون کاتالیستی
- اکسیداسیون الکتروشیمیایی
- تابش اولتراسوند<sup>۴</sup>

با توجه به گستردگی مطالب، در ادامه فقط مواردی که فناوری نانو در آن‌ها استفاده شده است، توضیح داده می‌شود.

### ۳-۳-۱- کاتالیز نوری ناهمگن (اکسیداسیون کاتالیستی نوری ناهمگن)<sup>۵</sup>

در فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی نوری ناهمگن، در نتیجه فعالیت ترکیبی سه مورد عامل اکسنده، منبع تابش پر انرژی و کاتالیست نوری نیمه هادی، تخریب ماده زیستی اتفاق می‌افتد. ماده اکسنده مورد نظر عموماً اکسیژن یا هوا و کاتالیست نوری نیمه هادی اکسید فلزات به خصوص دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )، اکسید روی ( $ZnO$ )، اکسید آهن سه ظرفیتی ( $Fe_2O_3$ ) یا اکسید مس ( $CuO$ )

<sup>۱</sup> - photolysis

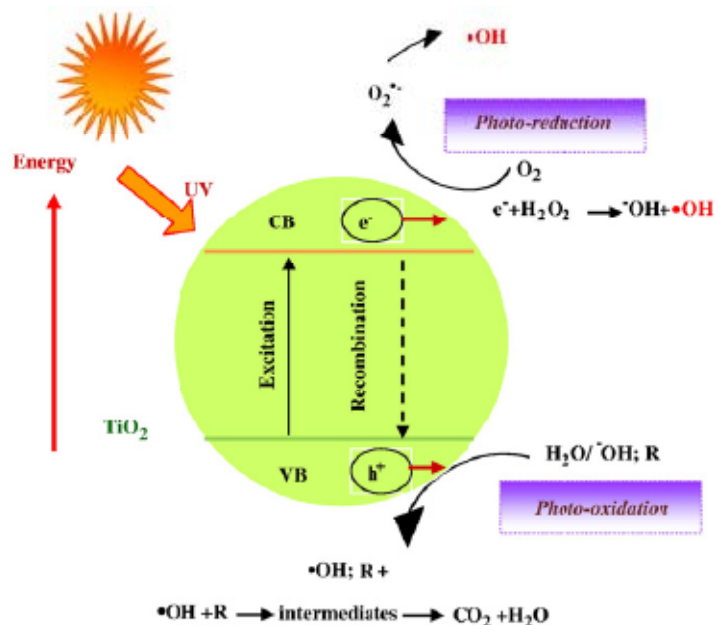
<sup>۲</sup> - Heterogenous photocatalysis

<sup>۳</sup> - Fenton processes

<sup>۴</sup> - Ultrasound irradiation

<sup>۵</sup> - Heterogeneous photocatalytic oxidation (HPO)

و موادی مانند سولفید روی ( $ZnS$ ) می‌باشند و فرآیند توسط تابش فرابنفش، بخش فرابنفش نور خورشید یا نور مرئی پیش رانده می‌شود. تابش‌های یاد شده موجب فعال شدن کاتالیست می‌گردند [۲۴]. شمای کلی این فرآیند در شکل ۳-۹ نشان داده شده است.

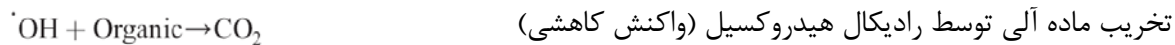
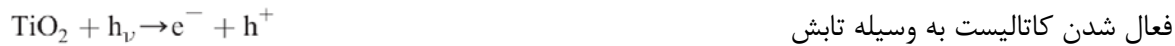


شکل (۳-۹) شمای کلی فرآیند کاتالیست کردن نوری توسط دی اکسید تیتانیوم

تنها فوتون‌های دارای انرژی بالاتر از انرژی شکست پیوند کاتالیست ( $AE$ ) می‌توانند موجب تهییج الکترون‌های لایه والانس کاتالیست و در نتیجه انجام واکنش یاد شده شوند. برای مثال انرژی تابشی برای فعال کردن کاتالیست دی اکسید تیتانیوم باید از  $3/2 eV$  بیشتر باشد. این انرژی مربوط به طول موج کمتر از  $387/5$  نانومتر می‌گردد که منطبق با ناحیه نور فرابنفش است. در نتیجه‌ی قرار دادن کاتالیست در معرض تابش یاد شده، یک الکترون تهییج شده از لایه والانس به لایه رسانایی<sup>۱</sup> منتقل می‌شود. در ادامه، فعل و انفعالات انجام شده بر روی سطح فتوکاتالیتیکی در اثر تابش موجب اکسید شدن ماده آلی و همچنین اکسید شدن آب و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و از طرف دیگر کاهش اکسیژن جذب شده روی سطح کاتالیست، مثلاً دی اکسید تیتانیوم، می‌گردد. بدین ترتیب ماده آلی

<sup>۱</sup> - Conduction band

می‌تواند بر روی سطح کاتالیست، توسط کاتالیست فعال و یا در توده محلول، توسط رادیکال‌های هیدروکسیل اکسید گردد [۲۵]. واکنش‌های یاد شده در معادلات زیر نشان داده شده‌اند.



نقش فرآیند جذب و اکسیداسیون توسط کاتالیست در محیط اسیدی به دلیل جذب آلاینده‌های دارای گروه کربوکسیلات بر روی سطح دی اکسید تیتانیوم افزایش می‌یابد. همچنین واکنش کاهشی حذف کلر می‌تواند توسط این فرآیند انجام شود که در حذف آلاینده‌های آلی کلردار نقش اساسی دارد [۲۶].

در نزدیکی زمین خورشید میزان  $0.2-0.3$  فوتون بر متر مربع ساعت در محدوده  $200-300$  نانومتر تولید می‌کند که دارای شار فرابنفش  $20-30 \text{ W m}^2$  است. این مسئله استفاده از نور خورشید را در نقش یک منبع نوری اقتصادی و اکولوژیکی منطقی پیشنهاد می‌دهد. مهمترین مشکل استفاده از تابش خورشیدی، این مسئله است که تابش خورشیدی رسیده به زمین فقط حاوی  $3-5\%$  جذب فرابنفش است. بنابراین افزایش دامنه طول موج جذب دی اکسید تیتانیوم به ناحیه مرئی بدون کاهش فعالیت فتوکاتالیکی از اهمیت بالایی برخوردار است. این کار با آمیختن دی اکسید تیتانیوم با عناصر غیر فلزی مانند نیتروژن، سولفور، کربن، سلنیوم یا با فلزات نجیب مانند نقره، پلاتین، نیکل، مس، پالادیوم انجام شده است [۲۷]. دی اکسید تیتانیوم به دلیل فعالیت زیاد، خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب، قیمت پایین، سمی نبودن و در دسترس بودن به صورت گسترده به عنوان کاتالیست استفاده

شده است. از سه فرم کریستالی رایج اکسید تیتانیوم دو فرم آناتاز<sup>۱</sup> و روتیل<sup>۲</sup> تاکنون بارها به عنوان کاتالیست نوری ارزیابی شده‌اند.

مهم‌ترین دلیل ورود نانوتکنولوژی در این فرآیند، واکنش‌پذیری بالاتر کاتالیست‌های با اندازه نانو به دلیل سطح ویژه بزرگتر این کاتالیست‌ها نسبت به حالت معمولی‌شان است. دلیل دیگر اثر اندازه کوانتوم است؛ هنگامی که اندازه ذرات از یک بحرانی کاهش می‌یابد لایه والانس و لایه رسانایی گسسته می‌شوند. بدین معنی که پتانسیل الکتریکی لایه والانس مثبت‌تر و پتانسیل الکتریکی لایه رسانایی منفی‌تر می‌گردد. بدین ترتیب قابلیت اکسیداسیون کاتالیست افزایش می‌یابد [۲۶]. فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم در فرم نانوذرات به دلیل پایداری این ساختار، سطح ویژه بالا، زیست سازگاری، سمی نبودن، قیمت پایین و توان اکسید کردن مناسب عمده‌ترین کاتالیست استفاده شده در این زمینه است. فرآیند می‌تواند با پراکنده کردن ذرات در محیط واکنش و یا تثبیت ذرات کاتالیست بر روی سطح حامل انجام گیرد. به هر حال به دلیل سختی جداسازی ذرات پراکنده شده برای هدف بازیابی کاتالیست، روش تثبیت از دیدگاه مهندسی به روش پراکنده سازی ترجیح داده می‌شود.

۳-۱-۲- استفاده از اکسیداسیون کاتالیستی نوری ناهمگن برای حذف آلاینده‌های آلی

### پساب‌ها

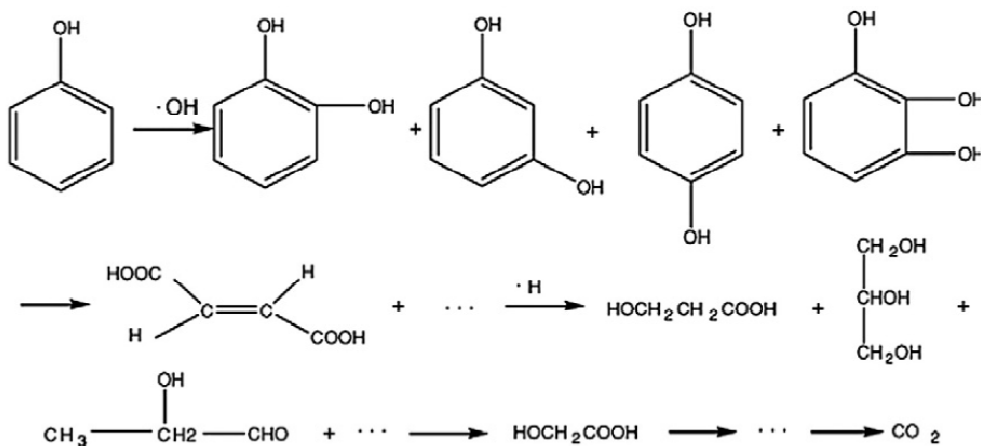
روش‌های رایج حذف فنول و مشتقات آن مانند استخراج حلالی، جذب بر روی کربن فعال و اکسیداسیون با ازن موجب تولید محصولات جانبی خطرناک و همچنین مقدار زیادی زباله جامد می‌گردد که دفع و بازیابی این مواد هزینه فرآیند را بالا می‌برد. به دلیل سمیت فنول، روش‌های بیولوژیکی معمولاً برای تصفیه پساب‌های حاوی فنول کاربردی نیستند. بنا به دلایل یاد شده در سال‌های اخیر کانون توجه بر روی اکسید کردن ترکیبات آلی مانند فنل به مواد کم خطر مانند آب و دی اکسید کربن متمرکز شده است. مهمترین محصولات جانبی تولید شده از تخریب فتوکاتالیستی این مواد بنزوکینون، هیدروکینون، ۴- نیتروکتکل و برخی اسیدهای آلی هستند. حمله رادیکال‌های

---

<sup>۱</sup> - Anatase

<sup>۲</sup> - Rutile

هیدروکسیل به کربن‌های حلقه فنلی، مهم‌ترین واکنش در فرآیند تخریب است که منجر به تولید حد واسط‌های اکسیداسیونی مانند هیدروکینون<sup>۱</sup>، کتکل<sup>۲</sup>، پارا-بنزوکینون<sup>۳</sup> می‌گردند. حد واسط‌های یاد شده و مشتقات کلری و نیترو آن‌ها طی چندین مرحله تخریب حلقه فنیل تبدیل به مالونیک اسید، اسیدهای کوتاه زنجیره، استیلن، مالئیک اسید و در نهایت مونو اکسید کربن، دی اکسید کربن و آب می‌گردند. شمای کلی این فرآیند در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۰) شمای کلی فرآیند تخریب فنول موجود در پساب توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

بر طبق نتایج منتشر شده در مقالات، اکسیداسیون کاتالیستی نوری به وسیله دی اکسید تیتانیوم و در حضور تابش فرابنفش، نور مرئی یا نور خورشید و اکسیژن روشی امید بخش برای تصفیه پساب‌های آلوده به آلاینده‌های آلی مانند فنول و ترکیبات فنولی و رنگ‌ها به نظر می‌رسد. به هر حال مشکلاتی که تاکنون به خوبی حل نشده است و موجب محدود شدن کاربرد این نانوذرات در تصفیه پساب می‌گردد، شامل موارد زیر می‌گردد:

- بازدهی کوانتوم پایین

<sup>۱</sup> - Hydroquinone

<sup>۲</sup> - catechol

<sup>۳</sup> - p-benzoquinone

- طراحی فوتوراکتور مناسب
- بازیابی و استفاده دوباره از دی اکسید تیتانیوم
- تولید حد واسط‌های سمی
- مسائل مربوط به غیر فعال شدن کاتالیست

تخریب فنول و ترکیبات آن تابع  $pH$ ، کاتالیست و ترکیب درصد آن، نوع و غلظت سوبسترای آلی، شدت تابش نور، ترکیب یونی پساب، نوع حلال، غلظت اکسنده و دمای فرآیند است [۲۵].

یکی از روش‌های پیشنهاد شده برای رفع مشکل مصرف بالای انرژی، پراکنده کردن نانوذرات اکسید تیتانیوم در یک جاذب مناسب است. بدین ترتیب جاذب غلظت ترکیبات را در نزدیکی سطح کاتالیست افزایش می‌دهد. در یک پژوهش با استفاده از این روش، پس از تابش ۱۸۰ دقیقه‌ای اشعه فرابنفش با طول موج ۲۵۴ نانومتر، در حدود ۹۰٪ از فنول موجود در محلول با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تخریب شده است. همچنین کارایی کاتالیست پس از پنج بار استفاده فقط اندکی کاهش یافته است [۲۰].

گروهی از پژوهشگران از نانوذرات اکسید مس در نقش کاتالیست نوری برای تخریب آلاینده‌های آلی موجود در محلول آبی مانند فنانترن<sup>۱</sup> استفاده کردند. کاتالیست یاد شده برای فعالیت فتوکاتالیکی نیازی به تهییج توسط تابش نداشت. سرعت واکنش تخریب شبه درجه اول و وابسته به غلظت ماده آلی تخریب شده بود. شرایط بهینه واکنش در حضور غلظت ۰/۰۵ مولار آب اکسیژنه و  $pH$  در محدوده ۴-۹ بود. همچنین در حالی که حضور غلظت‌های اندک نمک مهار کننده واکنش بود، در غلظت‌های بالای کلرید سدیم سرعت واکنش به شدت افزایش می‌یافت [۲۸].

نانوذرات اکسید روی تاکنون برای حذف آلاینده‌های آلی مانند فنل‌های کلردار، تری‌کلروفنول، رنگ‌های موجود در پساب صنایع نساجی، بنفش اتیل و متیلن بلو استفاده شده است. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد نانوذرات اکسید روی می‌تواند پس از اصلاحات مناسب در هر دو محیط اسیدی یا بازی استفاده شود. نانوذرات اکسید روی همچنین در ترکیبی با مواد و کاتالیست‌های دیگر برای تخریب

<sup>۱</sup> - Phenanthrene



آلاینده‌های آلی استفاده شده‌اند. فیلم نانوساختار اکسید روی برای تشخیص و حذف ۴-کلروکتکل از محیط آبی استفاده شده است. نانوساختار تهیه شده حساسیت بسیار بالایی نسبت به غلظت‌های پایین در حد  $1 \text{ ppm}$  ترکیبات آلی آروماتیک مانند فنول‌های کلردار نشان داد و در هنگام تابش فرابنفش ترکیبات یاد شده را تخریب کرد. این ویژگی می‌تواند برای تشخیص و حذف همزمان آلاینده‌های یاد شده از محیط آبی استفاده شود.

اکسیداسیون فتوکاتالیستی با نانوذرات اکسید روی، تاکنون برای حذف آلاینده‌های آلی و تصفیه پساب‌های صنایع مختلف استفاده شده‌اند. از آلاینده‌های آلی مطالعه شده می‌توان به آنیلین<sup>۱</sup>، نارنجی متیل<sup>۲</sup>، ۴-نیتروکلوئوبنزن<sup>۳</sup> و از پساب‌های مطالعه شده می‌توان به پساب کارخانجات کاغذ سازی، صنایع چاپ و رنگرزی، صنایع دارویی و پزشکی و شیرابه محل دفن زباله اشاره کرد [۲۶].

همچنین استفاده از پلی‌اکسومتال‌ها مانند  $Zn_{1.5}PW_{12}O_{40}$  یا  $Zn_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  برای حذف رنگ‌های آلی در دمای محیط و با استفاده از هوا به عنوان کاتالیست پیشنهاد و مطالعه شده است. در کار پژوهشی دیگری برای حذف مشکل جمع‌آوری کاتالیست پس از فرآیند تصفیه و همچنین بالا بردن بازدهی واکنش، غشای نانوفیبری مولیبدوم اکساید-سریم اکساید<sup>۴</sup> با استفاده از ترکیب دو روش الکترواسپینینگ<sup>۵</sup> و محلول - ژل<sup>۶</sup> تهیه شده است. نانوفیبر تک دیمانسیونی تهیه شده با ترکیب این دو روش، بواسطه قطر یکنواخت، ترکیب مختلف، نسبت سطح به حجم بالا و طول زیاد برای استفاده به عنوان کاتالیست بسیار مناسب هستند. از همه مهمتر با استفاده از نانوفیبرهای تک دیمانسیونی می‌توان غشاهای نانوفیبری تهیه کرد که برای تصفیه پیوسته پساب با گذراندن پساب از غشا از اهمیت بالایی برخوردار است. غشاهای نانوفیبری تهیه شده توانستند تمام رنگ موجود در پساب را معدنی و تبدیل به یون کربنات و نیترات کنند [۲۹].

---

<sup>۱</sup> - aniline

<sup>۲</sup> - methyl orange

<sup>۳</sup> - 4-Nitrochlorobenzene

<sup>۴</sup> -  $MoO_3 : CeO_2$

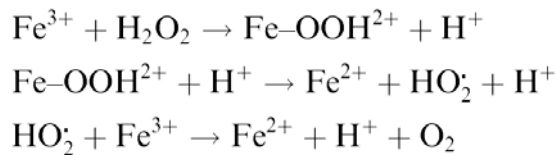
<sup>۵</sup> - Electrospinning

<sup>۶</sup> - Sol-Gel technique

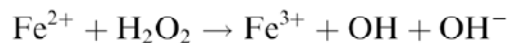
یکی از مشکلات استفاده از نانوذرات به عنوان کاتالیست در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته جمع آوری و بازیابی این نانوذرات پس از واکنش تصفیه است. راه‌های پیشنهادی برای این مشکل می‌تواند تثبیت این نانوذرات بر روی سطح حامل‌های مناسب به خصوص جاذب‌های آلاینده‌های آلی، تثبیت این نانوذرات بر روی سطح ذرات مغناطیسی و یا تثبیت آن‌ها بر روی سطح غشاهای مختلف باشد.

### ۳-۳-۲- فرآیند فنتون

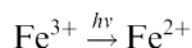
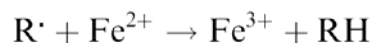
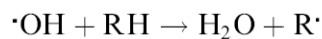
در این فرآیند از فعل و انفعال شیمیایی بین هیدروژن پراکساید و یک کاتالیست مانند اکسید فلزات به خصوص اکسید آهن، رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌گردد. رادیکال شکل گرفته موجب تخریب آلاینده‌های آلی موجود در محیط آبی می‌شود. با استفاده از اکسید آهن به عنوان کاتالیست، همانطور که مشاهده می‌گردد، در ابتدا تجزیه آب اکسیژنه توسط یون‌های فریک موجب تولید یون‌های فروس می‌گردد [۲۲].



یون‌های فروس شکل گرفته، با آب اکسیژنه واکنش می‌دهند تا رادیکال‌های هیدروکسیل و یون‌های فریک شکل بگیرد.



واکنش‌های بعدی شامل تولید رادیکال‌های مواد آلی و واکنش این رادیکال‌ها با یون فریک و اکسیژن در ادامه آورده شده است.



استفاده از تابش خورشید یا فرابنفش می‌تواند موجب افزایش میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سرعت فرآیند گردد. همچنین از فرآیند الکتروشیمیایی برای تولید رادیکال‌های پراکسید، با کاهش اکسیژن در کاتد، استفاده می‌شود.

مهمترین مشکل این فرآیند بازیابی کاتالیست همگن مورد استفاده و تصفیه دوباره لجن تولیدی و محیط آلوده شده به یون‌های آهن است. استفاده از کاتالیست ناهمگن برای بازیابی راحت‌تر در سال‌های اخیر پیشنهاد شده است. تثبیت نانوذرات کاتالیست بر روی حامل رزین و خاک رس (کلای<sup>۱</sup>) و واکنش فنتون ناهمگن با استفاده از نانوذرات اکسید آهن یکی از این روش‌ها است [۲۱].

پژوهشگران اخیراً متوجه شده‌اند نانوذرات فرومگناطیس آهن قادر هستند مانند پراکسید هیدروژن واکنش اکسیداسیون آلاینده‌های آلی را کاتالیز کنند. اهمیت این نانوذرات در پایداری آن‌ها در دامنه گسترده‌ای از دما و  $pH$  و همچنین امکان استفاده دوباره از این نانوذرات است. استفاده از این نانوذرات برای تصفیه پساب‌های حاوی فنل ارزیابی شده و بیش از ۸۵٪ فنول موجود در پساب در این فرآیند حذف گردیده است. فواید این فرآیند ارزان بودن و سهولت تهیه نانوذرات فرومگناطیس، پایداری حرارتی و غیر سمی بودن نانوذرات مگنتیت و قابلیت بازیابی و استفاده دوباره از نانوذرات یاد شده بیان شده است [۳۰].

### ۳-۴ - نانوذرات فلزات نجیب

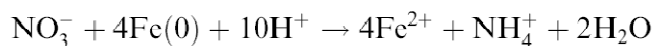
اولین پژوهش‌های انجام شده در این زمینه نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تخریب آلیفاتیک‌های هالوژن‌دار را کاتالیز می‌کنند. در این فرآیند برای مثال ضمن اکسید شدن سطح نانوذره و تشکیل لایه کلرید آهن، ترکیب آلی هالوژن زدایی شده جزئی بدست می‌آید. با توجه به این که نانوذره آهن صفر ظرفیتی به عنوان یک عامل کاهنده مناسب شناخته می‌شود، استفاده از این ماده برای واکنش بالا به خصوص حذف آفت کش‌ها از محیط آبی منطقی به نظر می‌رسد. مهم‌ترین چالش‌های پیش روی استفاده از این نانوذرات برای حذف آلاینده‌ها در مقیاس تجاری محصولات جانبی واکنش و نیز خوردگی کاتالیست است [۳۱].

---

<sup>۱</sup> - clay

در سال‌های اخیر پژوهشگران متوجه شدند، بر خلاف بی اثر بودن فلزات نجیب در حالت توده، ذرات فلزات نجیب در ابعاد نانو با مکانیسمی شبیه فلزات دیگر یعنی هالوژن زدایی کاهشی<sup>۱</sup> با هالوکربن‌ها واکنش می‌دهند و در نتیجه هالید فلزات تولید می‌گردد. این واکنش برای دامنه گسترده‌ای از هالوکربن‌ها ارزیابی شده است و نتایج نشان می‌دهد این واکنش در دمای اتاق کاملا کارآمد است و معدنی سازی کامل ترکیب هالوکربن با این فرآیند امکان‌پذیر است. به صورت کلی معدنی سازی هالوکربن‌ها با این روش در دو مرحله اتفاق می‌افتد؛ جذب بر روی سطح نانوذره و واکنش بعدی تولید هالید فلزی و کربن آمورف. همچنین پژوهش‌ها نشان می‌دهد ترکیبات آلی دارای سولفور به دلیل برهمکنش‌های شیمیایی بر روی سطح نانوذرات فلزات نجیب مانند نقره و طلا جذب می‌شوند. با توجه به این مسئله که بسیاری از آفت‌کش‌ها و آلاینده‌های آلی موجود در محیط آبی ارگانوکلره، ارگانوسولفور، ارگانوفسفره و یا دارای گروه‌های نیتروژنی هستند، نانوذرات فلزات نجیب برای حذف کامل این آلاینده‌ها از پساب‌ها و به خصوص غلظت اندک آن‌ها در آب آشامیدنی پیشنهاد شده‌اند. با توجه به سختی جداسازی نانوذرات یاد شده از آب به خصوص در مورد آب آشامیدنی تثبیت این نانوذرات بر روی سطح حامل پیشنهاد شده است [۳۱].

اخیرا نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برای حذف نیترات از محیط آبی استفاده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد نیترات زدایی کامل تنها با چند دقیقه تماس محیط آبی با نانوذرات آهن صفر درجه در شرایط محیطی و بدون کنترل *pH* اتفاق می‌افتد [۳۲]. به نظر می‌رسد در این فرآیند، نانوذرات یاد شده نیترات را به آمونیاک کاهش می‌دهند.



در جدول ۱-۳ لیست تعدادی از آلاینده‌های آلی و فلزی حذف شده توسط نانوذرات آهن از محیط آبی آورده شده است.

جدول (۱-۳) لیست تعدادی از آلاینده‌های حذف شده توسط نانوذرات آهن از محیط آبی [۳۴]

<i>cis-Dichloroethene</i>	<i>Chrysoidine</i>	<i>Carbon tetrachloride</i>
<i>trans-Dichloroethene</i>	<i>Tropaeolin</i>	<i>Chloroform</i>
<i>1,1-Dichloroethene</i>	<i>Acid Orange</i>	<i>Dichloromethane</i>

<sup>۱</sup> - Reductive dihalogenation

<i>Vinyl Chloride</i>	<i>Acid Red</i>	<i>Chloromethane</i>
<i>PCBs</i>	<i>Mercury</i>	<i>Hexachlorobenzene</i>
<i>Dioxins</i>	<i>Nickel</i>	<i>Pentachlorobenzene</i>
<i>Pentachlorophenol</i>	<i>Silver</i>	<i>Tetrachlorobenzenes</i>
<i>NDMA</i>	<i>Cadmium</i>	<i>Trichlorobenzenes</i>
<i>TNT</i>	<i>Bromoform</i>	<i>Dichlorobenzenes</i>
<i>Dichromate</i>	<i>Dibromochloromethane</i>	<i>Chlorobenzene</i>
<i>Arsenic</i>	<i>Dichlorobromomethane</i>	<i>DDT</i>
<i>Perchlorate</i>	<i>Tetrachloroethene</i>	<i>Lindane</i>
<i>Nitrate</i>	<i>Trichloroethene</i>	<i>Orange II</i>

در یک کار پژوهشی اثر ترکیبی نانوذرات یاد شده و میکروارگانسیم‌های اتوتروف بر روی حذف نیترات از آب‌های سطحی ارزیابی شده است. در حالی که حذف نیترات فقط با استفاده از نانوذرات در دمای پایین به صورت معنی‌داری مهار شد، حذف کامل نیترات توسط ترکیب یاد شده در زمان ۷ روز و حتی در دمای ۱۲ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاد و سرعت حذف نیترات در فرآیند ترکیبی نسبت به فرآیند شیمیایی چند برابر افزایش یافت. همچنین حضور و افزایش غلظت سولفات تأثیر معنی‌داری بر سرعت فرآیند حذف نیترات نداشت و حذف سولفات، در مراحل انتهایی و پس از حذف نیترات از محیط اتفاق افتاد. این نتایج نشان می‌دهد استفاده از فرآیند ترکیبی برای حذف نیترات به صورت درجا نسبت به روش‌های دیگر کارآتر است [۲۹].

### ۳-۵- جذب توسط نانوذرات مغناطیسی

در سال‌های اخیر با پیشرفت فناوری نانو تلاش‌های زیادی در زمینه استفاده از نانو فناوری و به خصوص نانوذرات مغناطیسی برای حذف آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین از آب و پساب انجام شده است. استفاده از نانوذرات مغناطیسی به دلایل زیر بسیار مطلوب می‌باشد:

- سطح مخصوص بالا (نسبت سطح به حجم) و در نتیجه کارایی جذب بالا
- نبودن مقاومت در مقابل نفوذ داخلی به دلیل حذف سطوح جذب داخلی موجود در

جاذب‌های متخلخل

- امکان اصلاح و تنظیم خواص سطحی نانوذرات با انتخاب پوسته پلیمری جدید و یا اصلاح خواص پوسته پلیمری موجود

- سهولت دیسپرس کردن ذرات در محیط جداسازی

- قابلیت جمع‌آوری و بازیابی نانوذرات پس از جذب آلاینده‌ها با استفاده از میدان مغناطیسی

### خارجی

در میان نانوذرات مغناطیسی، اکسید آهن و به خصوص مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) و ماگمیت ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) در پژوهش‌های بیوشیمیایی و بیولوژیکی کاربرد فراوانی یافته‌اند. نانوذرات اکسید آهن علاوه بر قیمت ارزان، دارای سمیت پایینی هستند. نانوذرات سوپرمغناطیس که در حذف آلودگی از منابع آبی استفاده می‌شوند، دارای اندازه کمتر از ۴۰ نانومتر هستند. این مواد با داشتن این قطر به راحتی در محلول دیسپرس می‌شوند، دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند و مهمتر از همه این که در مقابل میدان مغناطیسی جذب می‌شوند و در نبود این میدان، خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند.

نانوذرات یاد شده انتخاب پذیری مناسبی برای حذف آلاینده‌های مختلف ندارند و همچنین مستعد اکسیداسیون هستند و به راحتی در محیط آبی کلوخه‌ای می‌شوند. برای جبران مشکلات یاد شده از تکنیک اصلاح سطحی استفاده شده است. اصلاح سطحی شامل پوشش‌دهی نانوذرات با مواد و گروه‌های عاملی دارای ویژگی خاص می‌گردد. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی برای اهداف زیر انجام می‌گیرد:

- افزایش کارایی نانوذرات در جذب آلاینده مورد نظر
- ایجاد خواص جدیدی مانند جذب اختصاصی
- جلوگیری از اکسیدایون سریع هسته اکسید آهن در محیط آبی

در این فرایند ماده‌ای با قابلیت مناسب جذب آلاینده مورد نظر یا انتخاب پذیری بالا برای جذب آلاینده خاص بر روی سطح نانوذرات قرار می‌گیرد. بدین ترتیب خواص جذب نانوذره به خواص ماده استفاده شده در اصلاح سطح برمی‌گردد. ایجاد پوشش علاوه بر ایجاد عاملیت جدید، اکسیداسیون نانوذرات در محیط اسیدی را کاهش می‌دهد. اصلاح سطح نانوذرات غالباً به دو روش پوشش‌دهی فیزیکی و یا پیوند شیمیایی انجام می‌گیرد.

جذب آلاینده بر روی سطح نانوذرات پوشش‌دار و یا بدون پوشش به صورت کلی به دو صورت شیمیایی یا فیزیکی انجام می‌گیرد. قدرت جذب و نوع آلاینده جذب شده از محلول به طور کلی وابسته به موارد زیر است:

۱-  $pK_a$  آلاینده و گروه‌های عاملی نانوذره

۲- حضور مواد قابل رقابت، یون‌های فلزی و ناخالصی در محلول

۳-  $pH$  و قدرت یونی محلول

۴- قدرت هیدرولیز و حلالیت آلاینده در  $pH$  های مختلف

بنابراین نوع آب یا پساب از نظر غلظت ترکیبات، یون‌ها و املاح موجود و  $pH$  می‌تواند بر روی قدرت جذب آلاینده تأثیر بگذارد. وجود املاح می‌تواند سطح و تخلخل‌های جاذب را پوشاند و موجب کاهش سطح تماس گردد. همچنین رقابت در تشکیل پیوند با جایگاه فعال جاذب بر روی قدرت جذب تأثیر می‌گذارد. بر طبق اصول یاد شده، پایداری آلاینده جذب شده بر روی سطح می‌تواند با تغییر  $pH$  به شدت تغییر کند. بنابراین برای بازیابی نانوذرات بارگذاری شده با آلاینده بنا به ویژگی آلاینده و جاذب، به عبارت دیگر وابستگی تمایل بین جاذب و یون جذب شده به  $pH$  معمولاً از شستشوی نانوذرات با محلول اسیدی یا قلیایی با  $pH$  مناسب استفاده می‌شود.

در ادامه به توضیح تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه استفاده از نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده برای حذف آلاینده‌های آلی از محیط آبی پرداخته می‌شود.

از آلاینده‌های آلی ارزیابی شده می‌توان به رنگ‌های صنعتی دارای خاصیت اسیدی و بازی و ترکیبات فنولی اشاره کرد. با توجه به ویژگی یونی آلاینده‌های یاد شده، استفاده از پلیمرهای یونی و گروه‌های عاملی باردار برای پوشش‌دهی و عامل‌داری نانوذرات مغناطیسی پیشنهاد شده است. پلی‌ساکاریدها به دلیل داشتن ساختار و خواص فیزیکوشیمیایی خاص، پایداری شیمیایی، واکنش‌پذیری بالا و انتخاب‌پذیری مناسب برای ترکیبات آلی و فلزات در سال‌های اخیر برای حذف آلاینده‌ها از پساب مورد توجه قرار گرفته‌اند. در میان پلی‌ساکاریدهای استفاده شده برای عامل‌داری نانوذرات می‌توان به بتا سیکلودکسترین، کربوکسی متیل آمونیم برماید<sup>۱</sup> و پلیمرهای دارای گروه آمینی از مواد دیگری هستند که در این فرآیند استفاده شده‌اند [۳۳].

سیکلودکسترین با داشتن هفت مولکول گلوکوزی که با پیوندهای آلفا (۱←۴) به هم متصل شده‌اند تشکیل یک ساختار حلقه‌ای با حفره داخلی آگریز می‌دهد. حفره آگریز یاد شده می‌تواند با ایجاد برهمکنش‌های آگریز، واندروالس و هیدروژنی موجب جذب بسیاری از ترکیبات آلی گردد. بنابراین این ماده بارها برای جداسازی رنگ‌های اسیدی، مستقیم<sup>۲</sup>، دیسپرس و واکنش‌پذیر از محیط آبی استفاده شده است. همچنین با پیوندزنی گروه کربوکسیل به ساختار سیکلودکسترین این ماده می‌تواند برای جذب رنگ‌ها یا آلاینده‌های آلی بازی استفاده شود. با عامل‌داری نانوذرات مغناطیسی با پلیمرهای یاد شده، جداسازی جاذب از محیط پس از حذف رنگ از پساب بسیار آسان می‌گردد. با توجه به برهمکنش الکترواستاتیک بین گروه آمینی و رنگ‌های اسیدی، نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سیلیکای عامل‌داری شده با گروه آمینی برای حذف این رنگ‌ها استفاده شده است. بیشترین میزان جذب برای رنگ مورد نظر (*acid orange 10*) در  $pH$  برابر ۳ اتفاق افتاده است و بازیابی نانوذرات برای استفاده دوباره به راحتی با شستشوی نانوذرات با محلول سود در  $pH$  برابر ۱۰ با حذف بیش از ۹۸٪ رنگ جذب شده اتفاق افتاده است [۳۴].

---

<sup>۱</sup> - *cetyltrimethylammonium bromide*

<sup>۲</sup> - *Direct dye*



### ۳-۶- جذب با جاذب‌های معدنی نانوساختار

با توجه به پایداری حرارتی و امکان بازیابی جاذب‌های غیر آلی با روش‌هایی مانند شستشو این جاذب‌ها می‌توانند جایگزین مناسبی برای جاذب‌های آلی باشند. از طرف دیگر با توجه به سطح ویژه اندک کاربرد این جاذب‌ها محدود شده است. استفاده از جاذب‌های نانوساختار و همچنین نانوکریستال‌های معدنی می‌تواند راه حل مناسبی برای رفع این مشکل باشد. هیدروکسی آپاتیت نانوکریستالی یکی از این مواد است که بارها برای حذف آلاینده‌های آلی مانند فنل، نیتروبنزن و اکسالیک اسید از آب‌های آلوده استفاده شده است. فواید استفاده از این ماده در نقش جاذب شامل جذب سریع، زیست سازگاری، ارزان بودن و سهولت تهیه در ابعاد صنعتی و معایب آن شامل وابستگی بسیار زیاد توانایی جذب این ماده به دما،  $pH$  و قدرت یونی محلول است [۳۵ و ۳۶].

## فصل ۴

بررسی حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی با استفاده از

نانو فناوری

#### ۴-۱- غشاهای نانو فیلتراسیون

محققان از نانو موادی مانند نانو تیوب‌های کربن و فیبرهای آلومینا برای ساخت ساختارهایی با شکل، دانسیته و ابعاد کنترل شده‌ای برای کاربردهای خاص در فیلتراسیون استفاده می‌کنند. مؤسسه رنسلائر پلی‌تکنیک<sup>۱</sup> در ایالات متحده و دانشگاه باناراس هندو<sup>۲</sup> در هندوستان روش ساده-ای برای تولید فیلترهای نانو تیوب کربنی اختراع کردند که به طور مؤثری آلودگی‌های با اندازه میکرون تا نانو را از آب جدا می‌کند. فیلترهایی که تماماً از نانوتیوب‌های کربن ساخته شده‌اند به راحتی با روش جدید به صورت کنترل شده به شکل هندسی سیلندری تهیه می‌شوند. نانو غشاهای مهندسی شده به آب این امکان را می‌دهد که نسبت به فیلترهای مرسوم سریعتر از میان این غشاهای عبور کند و این به علت این است که نانو غشاهای نسبت به فیلترهای مرسوم جهت گیری مستقیم تری دارند و عبور آب از آن‌ها راحت‌تر است.

سلمتاکس<sup>۳</sup> در ایالات متحده از تجربیات و مهارتشان در شیمی آب، شیمی سطح و علم جداسازی استفاده کردند تا رزینی را بسازند که بتواند فلزات سنگین و کمپلکس‌های فلزی مانند مس، آرسنیک، سیانید و کادمیوم را از آب جدا کند.

فیلمتک<sup>۴</sup>، یک کمپانی ایالات متحده تابعه کمپانی دو کمیکال<sup>۵</sup> از عناصری در نانو فیلتراسیون برای تصفیه آب آشامیدنی استفاده کرد. این عناصر در بهبود منابع آب شهری که نمک‌هایی مانند کلسیم و منیزیم باید از آن جدا شوند بکار می‌روند. غشاء نانو فیلتری فیلمتک توانایی از بین بردن مواد آفت کش و سایر مواد عالی در حد بالا، جدا سازی کم نمک‌ها، مصرف انرژی کم و کارایی ثابت بعد از چندین عملیات تصفیه و پاک سازی را دارا می‌باشد.

---

<sup>۱</sup> - Rensselaer Polytechnic Institute

<sup>۲</sup> - Banaras Hindu University

<sup>۳</sup> - SolmeteX

<sup>۴</sup> - Filmtec

<sup>۵</sup> - Dow Chemical Company

#### ۲-۴- زئولیت نانو حفره و پلیمرهای نانو حفره

مواد دیگری که برای نانو فیلتر استفاده می‌شوند عبارتند از زئولیت و پلیمرهای نانو حفره. زئولیت و پلیمرها سالهاست که برای تصفیه آب استفاده می‌شوند. تحقیقات اخیر دانشمندان نشان داد که استفاده از ابعاد نانو این اجازه را می‌دهد که به دقت بهتری در طراحی مواد برای رسیدن به کنترل بهتر بر روی اندازه حفرات غشاءها دست یابیم.

زئولیت‌ها مواد جامد کریستالی با حفرات میکرونی هستند که اساساً در ساختارشان سیلیکون، آلومینیوم و اکسیژن و در حفراتشان کاتیون، آب و سایر مولکول‌ها وجود دارند. از زئولیت‌ها در جداسازی مواد مضر آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب استفاده می‌شود.

پلیمرهای نانو حفره آلی با توزیع اندازه ذرات بسیار ریز (۰/۷ تا ۱/۲ نانو متر) با استفاده از سیکلودکسترین‌ها به عنوان ساختمان اصلی آن‌ها ساخته می‌شوند. محققان نشان داده‌اند که پیوند بین آلودگی‌های آلی و پلیمرهای نانو حفره ۱۰۰۰۰۰ برابر قوی‌تر از پیوند بین آلودگی‌های آلی و کربن فعال است که به طور معمول در تصفیه پساب استفاده می‌شود. این مواد می‌توانند برای تصفیه منابع آب شهری یا برای بازیافت و استفاده دوباره از پساب‌های صنعتی به کار روند.

#### ۳-۴- نانو ذرات برای تجزیه کاتالیستی آلودگی‌های آب

محققان بر روی کاتالیست‌های فلزی مانند ( $TiO_2$ ) و نانو ذرات آهن تحقیقاتی انجام دادند که می‌توانند برای تجزیه آلودگی‌های آلی و جداسازی نمک‌ها و فلزات سنگین از مایعات به کار روند. با استفاده از ذرات کاتالیستی هم به صورت پخش همگن در محلول و هم به صورت اینکه داخل ساختار غشاءها قرار بگیرند می‌توان به صورت شیمیایی آلودگی‌ها را جدا کرد. تصفیه کاتالیستی آب آلوده می‌تواند به طور خاص برای تجزیه شیمیایی در تکنولوژی‌هایی که بازده خوبی ندارند و محدودیت‌های هزینه‌ای دارند استفاده شوند.

برخی از محققان بر روی روشی با استفاده از آهن صفر ظرفیتی به عنوان کاتالیست برای جداسازی آرسنیک از آبهای سطحی مطالعه کردند. چندین کمپانی کاربردهایی که تاکنون در بازار موجود است و یا به زودی به بازار عرضه می‌شود توسعه دادند. به عنوان مثال شرکتی در ایالات متحده موادی با

ساختار نانوفیبری بسیار متخلخل ساختند که می‌تواند با آمیخته شدن با نانو فیبرهای  $MnO_2$  در جداسازی آرسنیک از آب آشامیدنی استفاده شود.

#### ۴-۴- نانو ذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی برای جذب فلزات و ترکیبات آلی پیشرفت خوبی داشتند. هنگامی که با ترکیبات مختلف پوشش داده می‌شوند، تمایل به جذب ذرات آلاینده مخالف با خود را به طور انتخاب پذیر خواهند داشت. نانوذرات مغناطیسی توانایی جداسازی آلودگی‌هایی مانند آرسنیک را از آب دارند. این نمونه از تکنولوژی به نظر می‌رسد که به طور خاص برای تجزیه مواد آلاینده آلی و جداسازی نمک‌ها و فلزات سنگین از مایعات مناسب باشد.

یکی از روش‌های رایج حذف یون‌های فلزی سنگین از محلول آبی، جذب است. روش جذب این مزیت را دارد که علاوه بر حذف فلزات از منبع، آن‌ها را برای استفاده بعدی در اختیار ما قرار می‌دهد. از جاذب‌های استفاده شده می‌توان به سیلیکای مزوپوروس، کربن فعال، توده سلولی و پلیمرهای زیستی اشاره کرد. جاذب کربن فعال دارای کاربرد زیادی در مورد مواد آلی نسبت به فلزات است. این جاذب قابلیت بازیابی دارد ولی به چند دلیل استفاده و بازیابی آن چندان مطلوب نیست؛ هزینه بالا، سختی عملیات و از دست دادن میزانی از ظرفیت جذب در هر مرحله بازیابی (در حدود ۱۰٪) [۳۷]. جاذب مناسب برای فلزات سنگین، باید از ویژگی‌های برخوردار باشد [۳۸ و ۳۹]:

- ظرفیت جذب بالا
- سهولت دیسپرس سازی و جذب یکنواخت
- سرعت بالای جذب و بازیابی
- ارزانی و سهولت نسبی استفاده
- قابلیت جداسازی و بازیابی
- بازدهی و تاثیرگذاری مناسب در حذف فلزات سنگین از پساب‌های آلوده

از روش‌های استفاده شده برای بالا بردن بازدهی فرآیند جذب و ایجاد ویژگی‌های مطلوب یاد شده، می‌توان به ایجاد ساختار متخلخل نانو در جاذب‌های معمول، تثبیت جاذب‌ها بر روی سطح حامل‌های ساکن و یا شناور و تثبیت جاذب‌ها بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی اشاره کرد.

ایجاد ساختار متخلخل نانو در جاذب‌های معمول تا حد زیادی کارآیی این سامانه‌ها را در زمینه جذب فلزات بهبود می‌بخشد. با این وجود، این سامانه‌ها هنوز از مشکل انتقال حجم زیادی از آب از داخل ساختار خود رنج می‌برند.

تثبیت جاذب‌ها بر روی سطح حامل‌های ساکن به دلیل محدودیت انتقال جرم، حجم و بازیابی چندان مناسب نمی‌باشد. از طرف دیگر تثبیت روی سطح حامل‌های ماکروسکوپی دارای مشکلات سرعت جذب پایین به دلیل محدودیت انتقال جرم است. همچنین جمع‌آوری حامل‌های شناور شده ماکروسکوپی در توده با روش‌های فیلتراسیون و سانتریفیوژ از نظر انتخاب‌پذیری، کارآیی و سرعت قابل مقایسه با جمع‌آوری نانوذرات مغناطیسی با استفاده از میدان مغناطیسی نیست [۴۰].

در سال‌های اخیر با پیشرفت فناوری نانو تلاش‌های زیادی در زمینه استفاده از نانو فناوری و خصوصا نانوذرات مغناطیسی برای حذف آلودگی‌هایی آلی و فلزات سنگین از آب و پساب انجام شده است. استفاده از نانوذرات مغناطیسی به دلایل زیر بسیار مطلوب می‌باشد [۴۱]:

- سطح مخصوص بالا (نسبت سطح به حجم) و در نتیجه کارایی جذب بالا
- نبودن مقاومت در مقابل نفوذ داخلی به دلیل حذف سطوح جذب داخلی موجود در جاذب‌های متخلخل
- امکان اصلاح و تنظیم خواص سطحی نانوذرات با انتخاب پوسته پلیمری جدید و یا اصلاح خواص پوسته پلیمری موجود
- سهولت دیسپرس کردن ذرات در محیط جداسازی
- قابلیت جمع‌آوری و بازیابی نانوذرات پس از جذب فلزات با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی

در میان نانوذرات مغناطیسی، اکسید آهن و به خصوص مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) و ماگمیت ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) در پژوهش‌های بیوشیمیایی و بیولوژیکی کاربرد فراوانی یافته‌اند. نانوذرات اکسید آهن علاوه بر قیمت ارزان، دارای سمیت پایینی هستند [۴۲]. نانوذرات سوپرمغناطیس که در حذف آلودگی از منابع آبی استفاده می‌شوند، دارای اندازه کمتر از ۴۰ نانومتر هستند. این مواد با داشتن این قطر به راحتی در محلول دیسپرس می‌شوند، دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند و مهمتر از همه این که در مقابل میدان مغناطیسی جذب می‌شوند، در نبود این میدان خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند.

گروهی پژوهشگران ادعا کرده‌اند، این نانوذرات انتخاب پذیری مناسبی برای حذف فلزات ندارند و علاوه بر این فسفات‌ها می‌توانند بر سطح آن‌ها جذب شوند و به دلیل غلظت زیاد در آب‌های سطحی به راحتی فلزات را از چرخه رقابت خارج می‌سازند. همچنین این ذرات مستعد اکسیداسیون هستند و به راحتی در محیط آبی کلوخه‌ای می‌شوند [۳۷، ۴۰، ۴۳].

برای جبران مشکلات یاد شده از تکنیک اصلاح سطحی استفاده شده است. اصلاح سطحی شامل پوشش‌دهی نانوذرات با مواد و گروه‌های عاملی دارای ویژگی خاص می‌گردد. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی برای اهداف زیر انجام می‌گیرد:

- افزایش کارایی نانوذرات در جذب فلزات سنگین
- ایجاد خواص جدیدی مانند جذب اختصاصی
- جلوگیری از اکسیدایون سریع هسته اکسید آهن در محیط آبی

در این فرایند ماده‌ای با قابلیت مناسب جذب یون‌های فلزی یا انتخاب پذیری بالا برای جذب یون‌های فلزی خاص بر روی سطح نانوذرات قرار می‌گیرد. بدین ترتیب خواص جذب نانوذره به خواص ماده استفاده شده در اصلاح سطح برمی‌گردد. ایجاد پوشش علاوه بر ایجاد عاملیت جدید، اکسیداسیون نانوذرات در محیط اسیدی را کاهش می‌دهد. اصلاح سطح نانوذرات غالباً به دو روش پوشش‌دهی فیزیکی و یا پیوند شیمیایی انجام می‌گیرد.

جذب فلزات بر روس سطح نانوذرات پوشش‌دار و یا بدون پوشش به صورت کلی به دو صورت شیمیایی یا فیزیکی انجام می‌گیرد. مهمترین مکانیسم‌های جذب فیزیکی شامل برهمکنش الکترواستاتیک، تبادل یونی و خاصیت شلات‌کنندگی و تشکیل کمپلکس فلز - لیگاند می‌باشد و یا ترکیبی از آن‌ها می‌باشد. عموماً مواد و خصوصاً پلیمرهایی که دارای اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و سولفور در گروه‌های عاملی خود هستند هم به دلیل خاصیت شلات‌کنندگی و هم به دلیل باردار بودن در  $pH$  های مختلف برای پوشش‌دهی نانوذرات یاد شده استفاده می‌شود. گروه‌های عاملی مهم درگیر در این فرایند شامل گروه‌های آمینی، تیول، کربوکسیل، سولفات و ... هستند. این گروه‌ها و ساختارهای بوجود آمده توسط آن‌ها در بسیاری از موارد موجب ایجاد انتخاب‌پذیری در جذب یون‌های فلزی می‌گردد که بسیار حائز اهمیت است. قدرت جذب و نوع فلز جذب شده از محلول به طور کلی وابسته به موارد زیر است:

۱-  $pK_a$  لیگاند و گروه‌های عاملی

۲- حضور لیگاندهای قابل رقابت، یون‌های فلزی دیگر و ناخالصی در محلول

۳- ثابت پایداری کمپلکس لیگاند - فلز

۴-  $pH$  و قدرت یونی محلول

۵- قدرت هیدرولیز یون فلزی و و حلالیت آن در  $pH$  های مختلف

۶- رقابت یون‌های فلزی برای جذب در جایگاه فعال جذب

بنابراین نوع آب یا پساب از نظر غلظت ترکیبات، یون‌ها و املاح موجود،  $pH$  می‌تواند بر روی قدرت جذب فلزات تاثیر بگذارد. وجود املاح می‌تواند سطح و تخلخل‌های جاذب را بیپوشاند و موجب کاهش سطح تماس گردد. همچنین رقابت در تشکیل کمپلکس و تبادل یونی و برهمکنش الکترواستاتیک ایجاد شده بر روی قدرت جذب تاثیر می‌گذارد. رقابت یاد شده می‌تواند بین ترکیبات موجود در آب و فلزات مورد نظر برای کسب جایگاه فعال جاذب و یا بین جاذب‌ها و لیگاندهای موجود در محیط آبی و جاذب برای تشکیل کمپلکس با فلز انجام گیرد.



بر طبق اصول یاد شده پایداری فلز جذب شده بر روی سطح می‌تواند با تغییر  $pH$  به شدت تغییر کند. بنابراین برای بازیابی نانوذرات بارگذاری شده با فلز بنا به ویژگی یون‌های فلزی و جاذب، به عبارت دیگر وابستگی تمایل بین جاذب و یون جذب شده به  $pH$ ، از شستشوی نانوذرات با محلول اسیدی یا قلیایی با  $pH$  مناسب استفاده می‌شود.

همچنین پوشش‌دهی سطح نانوذرات با جاذب‌های معدنی و نانوساختارها چندین بار مطالعه شده است. در ادامه پس از مرور چند کار پژوهشی در زمینه استفاده از نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش برای جذب فلزات سنگین، به صورت مفصل به روش‌های پوشش‌دهی و همچنین بسیاری از پوشش‌های استفاده شده و ویژگی‌های آن‌ها پرداخته می‌شود.

نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش چندین بار برای جذب فلزات از محیط آبی استفاده شده‌اند. برای مثال نانوذرات اصلاح سطحی نشده ماگمیت و همچنین نانوذرات مگنتیت برای جداسازی  $Cr(VI)$  از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (37). در حالی که در مورد نانوذرات مگنتیت به دلیل جذب شیمیایی فلزات روی سطح مشکلاتی در فرایند بازیابی وجود دارد [43 و 44]، با استفاده از نانوذرات ماگمیت به دلیل جذب فیزیکی این مشکل حل می‌شود.

میزان جذب کرومات روی سطح نانوذرات ماگمیت به شدت به  $pH$  محیط وابسته است. با بالا رفتن  $pH$  به دلیل کاهش انرژی آزاد جذب گونه‌های مختلف کرومیوم ( $CrO_4^{2-}$ ،  $HCrO_4^-$  و  $H_2CrO_4$ ) و همچنین نیروی دافعه ایجاد شده بواسطه بار منفی سطح (در  $pH$  بزرگتر از  $pH_{PZC}$ ) و بار منفی آنیون‌های  $CrO_4^{2-}$  و  $HCrO_4^-$  میزان جذب کاهش می‌یابد. نویسندگان مقاله یاد شده [37] ادعا کرده‌اند که حضور یون‌های فلزی سدیم، کلسیم، نیکل، روی و منیزیم و همچنین یون‌های نیتрат و کلر در محیط اسیدی با  $pH$  برابر ۲/۵ اثر معنی‌داری بر روی جذب یون کرومات ندارد، زیرا در این شرایط توانایی رقابت را با کرومات برای بدست آوردن جایگاه فعال جذب ندارند. برای بازیابی نانوذرات مطابق اصل یاد شده بالا از شستشوی سطح نانوذرات با سود استفاده شده است. زیرا در محیط قلیایی نانوذرات دارای ظرفیت جذب بسیار پایینی برای کرومات هستند. مکانیسم جذب در این مقاله ترکیبی از برهمکنش الکترواستاتیک در محیط اسیدی و تبادل یونی بین یون‌های هیدروکسیل و کرومات در محیط قلیایی بیان شده است.

از طرف دیگر وقتی نانوذرات مگنتیت برای حذف یون‌های فلزی دوظرفیتی سرب، جیوه و مس استفاده شدند، به دلیل نیروی دافعه الکترواستاتیک بین مگنتیت دارای بار مثبت سطحی و یون فلزی دارای بار مثبت در محیط اسیدی با  $pH$  کوچکتر از ۶ ( $pH_{PZC}$  of  $Fe_3O_4$ )، با افزایش اسیدیته میزان جذب کاهش یافت. همچنین در محیط بازی به دلیل رسوب دادن نمک‌های هیدروکساید بعضی از این فلزات امکان انجام آزمایش وجود نداشت [۳۷].

#### ۴-۵- نانومواد کربنی در جداسازی فلزات سنگین

صنعتی شدن گسترده و مصرف نادرست، از عوامل اصلی در رهاسازی فلزات سنگین در اکوسیستم می‌باشد. تقریباً همه فلزات سنگین برای موجودات زنده سمی هستند و سبب مسمومیت حاد و مزمن می‌گردند [۴۵]. فلزات سنگین تجزیه نمی‌شوند و از بین نمی‌روند؛ در ضمن، پروسه طبیعی مینرالیزاسیون فلزات به آرامی اتفاق می‌افتد. بنابراین، جداسازی فلزات سنگین از منابع آب و پساب به روشهای جذب و رسوب گذاری به وسیله جاذب‌های مناسب انجام می‌شود. فلزات جذب شده می‌توانند جدا شده و مانند مواد اولیه استفاده شوند [۴۶].

کادمیوم، سرب، نیکل و روی به علت استفاده وسیع در صنایع و میزان بالای آلوده سازی آب بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. قرار گرفتن در معرض کادمیوم ممکن است سبب تهوع، ترشح بزاق، گرفتگی‌های عضلانی و کم خونی شود [۴۷]. مسمومیت ناشی از سرب موجب ایجاد بی‌نظمی در معده و روده، یبوست، درد شکم و اثر بر روی سیستم اعصاب مرکزی می‌شود [۴۸ و ۴۹]. مسمومیت به وسیله نیکل ممکن است سبب سرطان ریه، بینی و استخوان گردد. همچنین، ممکن است باعث ضعف، طب، سردرد، سرگیجه و تنگی نفس شود [۵۰]. مسمومیت از روی کمتر اتفاق می‌افتد، اما، می‌تواند به سیستم‌های مختلف بدن انسان آسیب برساند [۵۱ و ۵۲].

جاذب‌هایی که تاکنون برای جذب فلزات یونی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند عبارتند از کربن فعال، خاکستر بادی، پوسته خرچنگ، پوسته نارگیل، زئولیت، اکسیدهای منگنز و سبوس برنج. اما، این جاذب‌ها بازده تصفیه ضعیفی در غلظت‌های پایین یون‌های فلزی دارند. در ضمن، نرخ تصفیه کم اغلب

سبب عدم رسیدن به کنترل مورد نیاز بر آلودگی می‌شود [۵۳-۵۶]. بنابراین نیاز به جاذب‌هایی با بازده تصفیه بهتر برای غلظت‌های آبی کم است.

با آمیخته شدن علم نانو و تکنولوژی در دهه گذشته، تحقیقات به سمت استفاده از خواص غیر معمول و منحصر به فرد نانو مواد کربنی<sup>۱</sup> سوق داده شد. نانو مواد کربنی به شکل‌های مختلفی وجود دارد، از جمله، نانو تیوب‌های کربنی تک دیواره<sup>۲</sup>، نانو تیوب‌های کربنی چند دیواره<sup>۳</sup>، مهره‌های کربن، فیبرهای کربن و کربن نانو حفره‌ای. نانو مواد کربنی به صورت گسترده‌ای در کاربردهایی مانند پایه کاتالیست، وسایل اپتیکی، کامپیوتر کوانتومی و ریزتراشه‌های زیستی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در حالیکه، در مورد توانایی جذب آن مطالعات زیادی انجام نشده است. نانو مواد کربنی مواد مهندسی هستند که مورفولوژی سطحی منحصر به فردی از خود نشان داده‌اند، بنابراین، ممکن است دلیلی باشد تا به عنوان یک جاذب خوب استفاده شوند [۵۷].

نانو تیوب‌های کربنی توانایی جذب فوق العاده و بازده جذب بالایی از خود برای مواد آلی مختلف مانند بنزن [۵۸]، ۲-دی کلرو بنزن [۵۹]، تری هالومتان [۶۰] و هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (61) از خود نشان داده‌اند. همچنین آن‌ها جاذب فوق‌العاده آلوده کننده‌های غیرآلی مانند فلورایدها (62) و یون‌های فلزی مختلف دو ظرفیتی [۶۳-۶۷] می‌باشند. لی<sup>۴</sup> و همکارانش [۶۸] گزارش کردند که نانو تیوب‌های کربنی با نواقص زیاد و کیفیت کم سطح بیشتری را دارا می‌باشند و نسبت به نانو تیوب‌های کربنی هم جهت شده قدرت جذب سرب بهتری از خود نشان می‌دهند. فعال سازی نانو تیوب‌های کربن نقش مهمی را در رسیدن به قابلیت جذب حداکثر آن ایفا می‌کند. فعال سازی سبب اصلاح مورفولوژی سطح و از بین بردن کربن آمورف می‌شود. فعال سازی نانو تیوب‌های کربن تحت شرایط اکسیداسیون با مواد شیمیایی مانند  $HNO_3$ ،  $KMnO_4$ ،  $H_2O_2$ ،  $NaOCl$ ،  $H_2SO_4$ ،  $KOH$  و  $NaOH$  به صورت گسترده گزارش شده است [۶۹ و ۷۰]. در طول فعال‌سازی، ناخالصی‌های فلزی و مواد پایه کاتالیست حل می‌شوند و مشخصات سطح تغییر می‌کند که منجر به ایجاد گروه‌های عامل می‌گردد [۷۰].

---

<sup>۱</sup> - carbon nanomaterials (CNMs)

<sup>۲</sup> - single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)

<sup>۳</sup> - multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

<sup>۴</sup> - Li

هر دو مدل جذب لانگمایر<sup>۱</sup> و فروندلیچ<sup>۲</sup> برای نشان دادن جذب فلزات سنگین بر روی نانو تیوب-های کربن به کار می‌رود. توانایی جذب ماکزیمم فلزات سنگین بر اساس مدل لانگمایر مشخص شد که با توجه به نوع فلز تغییر می‌کند. جذب ماکزیمم برای کادمیوم، سرب، نیکل و روی به ترتیب در رنج  $10-11 \text{ mg/g}$  [۶۵]،  $49-97 \text{ mg/g}$  [۶۷]،  $9-47 \text{ mg/g}$  [۶۳] و  $11-43 \text{ mg/g}$  [۵۲] گزارش شده است. بنابراین، به وسیله نانو تیوب‌های کربن به عنوان یک جاذب، یون‌های فلزی به ترتیب  $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$  جدا می‌شوند.

خصوصیات نانو تیوب‌های کربنی که به روش *CVD*<sup>۳</sup> ساخته شده‌اند به نوع کاتالیست و گاز حامل مورد استفاده بستگی دارد [۷۱]. ریو<sup>۴</sup> و همکارانش [۷۲] یک الگوی غیر مستقیم سیلیکایی جدیدی را برای ساخت کربن متخلخل نانوحفره‌ای به روش *CVD* پیشنهاد کردند. مواد حاصل با سطح ویژه بالا و حفرات یکپارچه برای کاربردهای مختلف وسیعی مناسب می‌باشند مثلاً: به عنوان جاذب، پایه کاتالیست و موادی برای کاربردهای الکترونیکی پیشرفته. هان<sup>۵</sup> و همکارانش [۷۳] کربن متخلخل نانوحفره‌ای با استفاده از الگوی سیلیکایی برای جذب رنگ ساختند. مشخص شد که قدرت جذب کربن نانو حفره‌ای ۱۰ برابر بالاتر از کربن فعال برای جداسازی رنگ آبی-۷۸ است. جدا از روش الگوی غیر مستقیم، روش دیگر ساخت کربن نانو حفره شامل عامل‌دار کردن و معرفی نانو حفره‌ها در کربن فعال به روش اکسیداسیون شیمیایی و عملیات حرارتی می‌باشد. این کربن نانو حفره‌ای فعال شده عامل‌دار برای جذب  $Ca^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$  و  $Hg^{2+}$  استفاده می‌شوند، اما، آنالیزی بر روی مورفولوژی سطح گزارش نشده است. مقدار ماکزیمم جذب شدن به ترتیب  $Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+}$  کاهش می‌یابد [۷۴].

در ادامه به بررسی یک نمونه از فعالیت‌هایی که در جداسازی فلزات سنگین از نانو مواد کربنی استفاده کرده است به طور دقیق‌تر می‌پردازیم.

<sup>۱</sup> - Langmuir

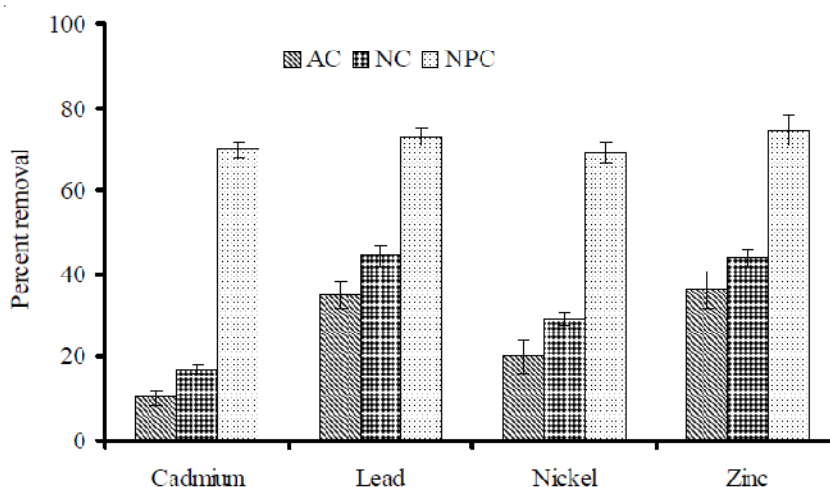
<sup>۲</sup> - Freundlich

<sup>۳</sup> - chemical vapor deposition

<sup>۴</sup> - Ryoo

<sup>۵</sup> - Han

روپارلیا<sup>۱</sup> و همکارانش [۷۵] به ساخت، بهبود و مشخصه یابی نانو مواد کربنی مانند نانو کربن و کربن نانو حفره‌ای پرداختند و پارامترهای پروسه را در *CVD* تغییر دادند. در ادامه تحقیقاتی بر روی تعیین توانایی جذب این مواد انجام دادند. جذب در دمای یکسان برای جداسازی کادمیوم، سرب، نیکل و روی از محلول آبی مطالعه شد. هدف آن‌ها مقایسه میزان جذب فلزات سنگین توسط مواد کربنی جدید ساخته شده در آزمایشگاه با کربن فعال که به صورت مرسوم استفاده می‌شود، بوده است. شکل ۱ نتایج به دست آمده از این مقایسه را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱) جداسازی فلزات سنگین به وسیله کربن فعال (*AC*)، نانو کربن (*NC*) و کربن نانو حفره‌ای (*NPC*) (۷۵).

مشاهده می‌شود که کربن نانو حفره‌ای می‌تواند تمامی فلزات سنگین مورد مطالعه را با درصد جداسازی بسیار بالا جذب کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در مقایسه با کربن فعال و نانو کربن، کربن نانو حفره‌ای جاذب بهتری می‌باشد [۷۵].

کانده<sup>۲</sup> و همکارانش [۷۶] به بررسی جداسازی یون‌های نیکل از آب به وسیله نانو تیوب‌های کربن چند دیواره پرداختند. آن‌ها نانو تیوب کربن را تولید و اکسید کردند و بر روی توانایی آن‌ها در جذب نیکل از محلول‌های آبی تحقیقاتی انجام دادند.

<sup>۱</sup> - Ruparelia

<sup>۲</sup> - Kandah

#### ۴-۶- استفاده از نانوذرات فلزات نجیب برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول

##### آبی

واکنش‌پذیری فلزات معمولاً به پتانسیل احیای استاندارد آن‌ها بر می‌گردد. اکثر فلزات الکتروپوزیتیو هستند و به دلیل انرژی یونیزاسیونشان تمایل دارند تعدادی از الکترون‌های خود را از دست بدهند. به عبارت دیگر هر چه فلز الکتروپوزیتیوتر باشد تمایل بیشتری به از دست دادن الکترون و حضور به فرم یونی در محلول آبی دارد و کاهنده قوی تری است. مطابق با پتانسیل احیا فلزات به دو دسته تقسیم می‌شوند: کاهنده‌های قوی و متوسط با پتانسیل احیای منفی و فلزات نجیب با پتانسیل احیای مثبت.

این ویژگی سبب می‌شود، فلزات نجیب در حالت فلزی باقی بمانند و اکسیژن و آب قادر به اکسید کردن آن‌ها نباشند. بدین ترتیب این فلزات در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی غیر فعال هستند. از این دسته می‌توان به طلا، نقره، پلاتینیوم، پالادیوم و جیوه اشاره کرد.

نکته بسیار مهم قابل اشاره، تغییر بسیاری از ویژگی‌های فلزات با کاهش اندازه آن‌ها و ورود آن به بازه نانو است. از این ویژگی‌ها می‌توان به دمای ذوب و پتانسیل احیا اشاره کرد. پتانسیل احیای میکروالکترودها با افزایش اندازه به سمت مثبت افزایش می‌یابد؛ در حالی که پتانسیل احیا برای فلز نقره در حالت عادی ۰/۷۹۹ است برای یک اتم تنهای نقره به ۱/۸- کاهش می‌یابد. پس می‌توان حدس زد پتانسیل احیایی نانوذرات نقره عددی در محدوده دو عدد یاد شده باشد [۳۱].

یکی از کاربردهای خیلی مهم نانوذرات فلزات نجیب در خالص‌سازی آب آشامیدنی، ایزولاسیون<sup>۱</sup> فلزات سنگین است. این برهمکنش اولین بار در سال ۱۹۹۰ مطالعه شد و نشان داد نانوذرات فلزات نجیب می‌توانند فلزات سنگین را در فرم صفر ظرفیتی با ظرفیت بالایی جذب نمایند. در فرایند ایزولاسیون، شیمی فلزات نقش بسیار تعیین کننده‌ای دارد. بسیاری از فلزات می‌توانند به صورت آلیاژ در کنار هم قرار بگیرند و ترکیب درصد آن‌ها بستگی به پایداری فازی آلیاژ دارد. در یک پژوهش برای ایزولاسیون کاتیون‌های جیوه موجود در آب آشامیدنی ابتدا کاتیون‌ها به جیوه صفر ظرفیتی احیا

---

<sup>۱</sup> - Sequestration

شدند و در ادامه توسط نانوذرات نقره آلیاژ شدند. ظرفیت جذب در این فرایند ۴/۶۵ گرم جیوه به ازای هر گرم نانوذره نقره (آلیاژ  $Au_3Hg$ ) بیان شده است. نکته بسیار جالب در مورد نانوذرات نقره این است که این نانوذرات هم می‌توانند به عنوان یک عامل کاهنده قوی برای کاتیون‌های جیوه عمل کنند و هم با جیوه تشکیل آلیاژ در دو فاز مختلف بدهند. آنالیزهای آزمایشگاهی مختلف اکسید شدن نانوذرات نقره در مواجهه با کاتیون‌های دو ظرفیتی جیوه، تشکیل آلیاژ بین دو فلز، هسته‌زایی جیوه احیا شده بر روی سطح نانوذرات نقره و همچنین نفوذ اتم‌های جیوه جذب شده بر روی سطح به سمت هسته نانوذرات را تأیید می‌نماید [۳۱].

#### ۴-۷- نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حال حاضر علی‌رغم تمام نگرانی‌های موجود در زمینه استفاده از نانوذرات، برای پالایش بسیاری از آلودگی‌های موجود در آب‌های سطحی، خاک و هوا در ابعاد آزمایشگاهی و میدانی پذیرفته شده‌اند [۷۷]. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می‌توانند در نقش یک عامل کاهنده برای ایزولاسیون یون‌های فلزی با پتانسیل احیای بزرگتر از پتانسیل احیای  $Fe$  عمل کنند. از این فرایند چندین بار برای حذف یون‌های فلزات سنگین شامل نیکل، مس، کبالت، کروم، سلنیوم، جیوه و سرب از آب و پساب استفاده شده است [۷۸ و ۷۹]. در این فرایند در  $pH$  بالاتر از  $pH_{zpc}$  نانوذرات، ابتدا کاتیون‌های فلزی بر روی سطح دارای بار منفی نانوذرات جذب شده و در ادامه بوسیله آهن صفر ظرفیتی به فلز دارای ظرفیت صفر کاهیده می‌شوند. نتایج پژوهشی که از نانوذرات یاد شده برای حذف مس از محلول آبی استفاده کرده است نشان می‌دهد، در حالی که ظرفیت جذب بیشینه مس بر روی نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با صمغ عربی ۳۸/۵ میلی‌گرم بر گرم نانوذرات است، این عدد برای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ۵۰۰ میلی‌گرم بر گرم نانوذرات می‌باشد [۷۷]. این نانوذرات در نمونه‌های آزمایشگاهی شبیه سازی شده پساب‌های صنعتی رایج و آب‌های سطحی سخت در جذب مس با موفقیت عمل کردند. آنالیزهای آزمایشگاهی نشان می‌دهد تمامی کاتیون‌های جذب شده بر روی سطح به صورت کامل به مس صفر ظرفیتی کاهیده نمی‌شوند و قسمتی از آن به یون تک ظرفیتی کاهیده شده و در ادامه با اکسید شدن به صورت  $Cu_2O$  بر روی سطح نانوذرات قرار می‌گیرند.

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی همچنین توانستند با موفقیت اورانیوم را از پساب مؤسسات اتمی حذف نمایند [۷۸].

یکی از مشکلات استفاده از این نانوذرات در مقیاس صنعتی، اکسیداسیون سریع و پوشیده شدن سطح این ذرات با هیدروکساید آهن در مواجهه با آب است. برای جلوگیری از اکسیداسیون سریع سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و جلوگیری از کلوخه‌ای شدن آن‌ها از تکنیک پوشش‌دهی سطح با مواد مختلف از جمله کربوکسی متیل سلولز، پلی آکرلیک اسید و ... استفاده شده است. پوشش‌دهی با این مواد به دلیل ممانعت از کلوخه‌ای شدن نانوذرات و بهبود پراکنده شدن نانوذرات، موجب افزایش بازدهی جذب کروم شش ظرفیتی بر روی نانوذرات شده است [۷۹]. در یک پژوهش دیگر، برای رفع این مشکل، پوشش‌دهی سطح نانوذرات با پالادیوم پیشنهاد شده است. یکی مشکل دیگر، واکنش این نانوذرات با هیدروکربن‌های کلردار است که موجب تولید محصولات سمی با حلالیت بالا در محیط آبی می‌گردد [۸۰].

#### ۴-۸- کپسول کردن حلال‌های استخراج کننده

یکی از راه‌های دیگر حذف فلزات سنگین کپسول کردن حلال‌هایی است که قابلیت استخراج این فلزات را دارند. کپسول کردن می‌تواند با شبکه‌ای کردن پلیمرهای موجود به روش فیزیکی یا شیمیایی انجام شود. کپسول کردن همزمان حلال و نانوذرات مغناطیسی هر دو هدف استخراج و جمع‌آوری پس از استخراج را در بر می‌گیرد. آلژینات سدیم یکی از پلیمرهای زیستی است که برای کپسول کردن استفاده شده است. برهمکنش الکترواستاتیک بین گروه‌های کربوکسیل یونیزه شده و یون‌های فلزی دو ظرفیتی به ویژه کلسیم، موجب تشکیل شبکه پلیمری می‌گردد. از این خاصیت برای جذب یون‌های فلزی در محیط خنثی و قلیایی هم استفاده شده است [۶ و ۸۱]. در یک کار پژوهشی نانوذرات مغناطیسی به همراه سیانکس<sup>۱</sup> ۲۷۲ که یکی از رایج‌ترین استخراج کننده‌های یون‌های فلزی است، در آلژینات کپسول شده‌اند [۶]. میکروکپسول‌ها وارد محلول آبی حاوی یون فلزی نیکل شده‌اند و پس از استخراج یون‌ها، توسط ایجاد میدان مغناطیسی جمع‌آوری شده‌اند. میزان جذب با افزایش  $pH$  افزایش یافته است. جذب یون‌های فلزی در  $pH$  پایین به تبادل یونی بین یون‌های نیکل و

<sup>۱</sup> - bis (2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid



هیدروژن، در  $pH$  بالاتر بین نیکل و کلسیم و در محیط خنثی و قلیایی به جذب توسط حلال نسبت داده شده است. در بالاتر از  $pH$  برابر ۸ به دلیل رسوب دادن نمک هیدروکساید نیکل، مطالعه انجام نشده است. بالاترین میزان جذب در  $pH$  برابر ۸ و به میزان ۰/۴۸ میلی مول بر گرم میکروکپسول گزارش شده است.

#### ۹-۴- فناوری نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون

استفاده از فیلتراسیون برای حذف فلزات سنگین و دیگر ناخالصی‌ها از آب و پساب از نظر عدم تغییر در حالت آب و همچنین استفاده نکردن از انرژی گرمایی و مواد شیمیایی اهمیت دارد. این تکنولوژی از نظر مصرف انرژی، بهترین روش حذف یون‌های فلزات سنگین از آب و پساب می‌باشد. برش وزن مولکولی نانوفیلتراسیون در دامنه ۲۰۰-۲۰۰۰ دالتون یعنی عددی بین برش اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس است. فشار عملیاتی مورد نیاز در این فناوری تقریباً در محدوده ۱/۵-۰/۳ مگاپاسکال است. مبنای نانوفیلتراسیون برهمکنش‌های الکترواستاتیک و نیز ممانعت فضایی است. بنابراین دلیل برگشت ماده محلول از غشای نانوفیلتراسیون شامل برهمکنش الکترواستاتیک بین ماده محلول و غشا در سطح و همچنین محدودیت اندازه می‌باشد. دو مزیت این غشا نسبت به اسمز معکوس فشار عملیاتی پایین‌تر و برگشت زیاد یون‌های چند ظرفیتی است. تا کنون چندین بار غشاهای نانوفیلتراسیون برای جداسازی یون‌های فلزی از محلول آبی امتحان شده‌اند [۸۲-۸۵]

در یک کار پژوهشی از غشای نانوفیلتر ساخته شده از آلیاژ استات سلولز و کربوکسی متیل کیتوسان برای جداسازی یون‌های مس و نیکل از پساب کارخانجات صنعتی با ترکیب درصد بالاتر کروم و مس نسبت به دیگر فلزهای سنگین استفاده شده است. استات سلولز به دلیل قابلیت تشکیل فیلم، استحکام مکانیکی مناسب، زیست تخریب پذیری و ... برای تهیه انواع غشاها در نقش ماتریس پلیمری استفاده شده است. مشکل عمده این ماده برای استفاده در نانوفیلتر، نداشتن گروه عاملی مناسب برای افزایش بازدهی جداسازی غشا است. آلیاژسازی با کربوکسی متیل کیتوسان برای بهبود آبدوستی غشا و همچنین وارد کردن گروه عاملی تاثیرگذار در عملکرد غشا انجام شده و برای جلوگیری از حل شدن کربوکسی متیل کیتوسان از گلوپتارآلدئید برای شبکه‌ای کردن استفاده شده

است. برش غشای تهیه شده ۷۱۰ دالتون بیان شده است. شعاع یونی، فشار عملیاتی و  $pH$  عوامل تاثیرگذار بر روی میزان برگشت یون‌های فلزی در این پژوهش بیان شده‌اند [۸۲].

استفاده از اولترافیلتراسیون، تکنیک دیگری است که می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. در این روش ابتدا نانوذرات به یون‌های فلزی متصل شده و سپس توسط اولترافیلتراسیون جداسازی می‌شوند. نانوذرات استفاده شده می‌تواند شامل مواد شلات کننده، دندریمرها، جاذب‌های غیر آلی مانند زئولیت و ... باشد. با توجه به اندازه ذرات کمپلکس که معمولا کمتر از ۱۰۰۰ نانومتر است، استفاده از اولترافیلتراسیون پیشنهاد شده است [۸۶].

#### ۱۰-۴- نانو ساختارها

##### نانوجاذب‌ها

جاذب‌های معدنی به دلیل ساختار منحصر به فرد تخلخل و خاصیت تبادل یونی برای جذب فلزات سنگین امیدبخش هستند. جاذب‌های معمول برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب علی‌رغم خصوصیات مطلوبشان، دارای محدودیت‌هایی می‌باشد. از این محدودیت‌ها می‌توان به ظرفیت جذب، بازدهی اقتصادی و کارآیی پایین در غلظت محدود فلزات اشاره کرد. برای این که یک جاذب تبادلگر یونی بتواند در محلول حاوی غلظت بالایی از یون‌های رقابت کننده مانند کلسیم و منیزیم، با موفقیت یون فلزی سنگین مورد نظر را جذب نماید، بایستی دارای خاصیت انتخاب پذیری برای فلزات سنگین مورد نظر باشد. یکی از عوامل تعیین کننده در این میان اندازه کریستال‌ها می‌باشد. با کاهش اندازه ذرات جاذب‌های رایج طبیعی است که مشکلات انتقال جرم، دیسپرس سازی و سرعت جذب می‌تواند حل گردد. علاوه بر این بعضی از اتم‌های موجود در سطح نانوذرات اشباع نیستند و تمایل دارند که به اتم‌های دیگر متصل شوند. از این نانوجاذب‌ها می‌توان به زئولیت، آلومینا، کائولین و ... اشاره کرد.

یکی از جاذب‌های پیشنهاد شده زئولیت *ETS-10* است. این ماده برای جذب کاتیون‌های سرب، کادمیم، کروم و جیوه دو ظرفیتی از محلول آبی مطالعه شده است و میزان جذب این مواد تقریبا یکسان بیان شده است. با تهیه جاذب نانو ساختار از این ماده، ظرفیت جذب بیشینه یون‌های سرب و کادمیم روی این جاذب به ترتیب  $1/6$  و  $1/3$  میلی‌مول بر گرم جاذب بیان شده است. دلیل افزایش

میزان جذب روی این جاذب نسبت به جاذب‌های سنتی کاهش اندازه ذرات زئولیت بیان شده است (87). در جذب مقایسه‌ای فلزات سنگین سرب، نیکل و روی روی نانو آلومینا در محلول آبی، نشان داده شده که بیشترین تمایل جذب روی این ماده به ترتیب مربوط به کاتیون‌های سرب، نیکل و روی است و ظرفیت جذب بیشینه برای آن‌ها به ترتیب ۱۲۵، ۸۳ و ۵۸ میلی‌گرم بر گرم جاذب است [۸۷].

#### ۴-۱۱- مزوپوروس‌ها

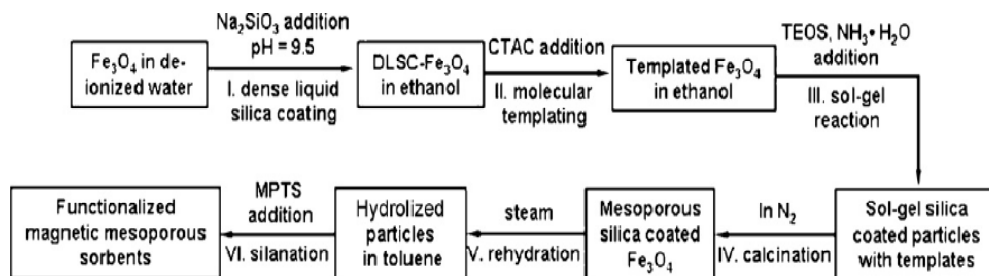
مزوپوروس‌ها دارای ساختار متخلخل یکنواخت بزرگ، سطح ویژه و حجم تخلخل ویژه زیادی هستند. این خواص ویژه کاربرد آن‌ها را در بسیاری از تکنولوژی‌ها گسترده ساخته است. از این دسته می‌توان به سیلیکای مزوپوروس اشاره کرد. این ماده علاوه بر خواص یاد شده، دارای مقاومت گرمایی، مکانیکی و شیمیایی بالایی است و در حلال‌های مختلف متورم نمی‌گردد [۸۹].

کاربرد این مواد برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب آلوده با عامل‌داری سطح این مواد امکان‌پذیر می‌گردد. با این کار می‌توان تمایل قوی و اختصاصی نسبت به یون‌های فلزی را به ویژگی‌های ماده مزوپوروس اضافه کرد [۹۰]. ساختار مقیاس نانویی تخلخل‌های ماده مزوپوروس دسترسی مناسب یون‌های فلزی به گروه‌های عاملی و لیگاندهای اضافه شده بر روی سطح را امکان‌پذیر می‌سازد. با این وجود یکی از مشکلات بزرگ استفاده از مواد مزوپوروس، چگونگی جمع‌آوری این مواد پس از جذب فلزات به منظور بازیابی جاذب و همچنین بازیابی یا دفع فلز جذب شده است.

یک راه کار پیشنهاد شده برای رفع این مشکل پوشش‌دهی سطح نانوذرات با سیلیکای مزوپوروس بیان شده است. با این راه‌کار هر دوی خصوصیات جمع‌آوری با میدان مغناطیسی و جذب در یک جا جمع می‌گردد. در این میان تهیه یک نانوذره پوشش داده شده با خاصیت مغناطیسی مناسب، جذب مناسب و مقاومت در مقابل شرایط سخت محیطی مانند محیط اسیدی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. این شرایط به صورت ریزتر شامل شعاع هسته مغناطیس، ضخامت پوشش، یکنواختی

پوشش، اندازه و حجم تخلخل پوشش، سطح ویژه و نوع اتصال پوشش می‌گردد که توسط کنترل شرایط در مرحله ساخت، تنظیم و کنترل می‌گردد [۹۱].

در یک کار پژوهشی بهینه کردن شرایط تهیه نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سیلیکای مزوپوروس مطالعه و نانوذرات تهیه شده برای حذف جیوه از پساب‌های صنعتی استفاده شدند. نانوذرات پوشش داده شده با سیلیکای مزوپوروس با گروه‌های تیولی عامل‌دار شدند. شمای کلی فرایند تهیه نانوذرات پوشش داده شده در شکل ۴-۱ مشاهده می‌گردد.



شکل (۴-۲) شمای کلی فرایند تهیه نانوذرات، پوشش‌دهی با سیلیکای مزوپوروس و در ادامه عامل‌داری آن‌ها [۹۱]

در شرایط بهینه سطح تماس ویژه نانوذرات پوشش داده شده ۱۵۰ متر مربع بر گرم نانوذره بود، در حالی که این عدد برای نانوذره مغناطیسی بدون پوشش فقط ۰/۰۷ مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شده بود. ضخامت لایه سیلیکا در حدود ۸۰-۹۰ نانومتر و اندازه تخلخل ۷-۸ نانومتر بیان شده است. ظرفیت جذب بیشینه این نانوذرات در  $pH$  برابر ۲ در حدود ۱۴ میلی‌گرم جیوه بر گرم نانوذره بوده است [۹۰].

در یک کار پژوهشی دیگر [۸۹] تثبیت پلیمرهای شلات کننده مانند صمغ تانین روی ذرات مزوپوروس سیلیکا برای حذف فلزات سنگین از محلول آبی مطالعه شده است. تانین دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل فنولی است و قادر به شلات کردن یون‌های دو ظرفیتی فلزات سنگین شامل جیوه، کادمیم، سرب و یون سه ظرفیتی کروم می‌باشد. تثبیت شیمیایی توسط واکنشگر گلو تارا آلدهید انجام شده و جمع‌آوری ذرات پس از فرایند جذب توسط فیلتراسیون انجام گرفته است.  $pH_{zpc}$  ذره پوشش داده شده در حدود ۴ بیان شده است. با توجه به این که کروم سه ظرفیتی به صورت

کاتیون‌های مختلف در محلول آبی وجود دارد، در  $pH$  کمتر از ۳ به دلیل دافعه الکترواستاتیک، میزان جذب کم و با افزایش  $pH$  میزان جذب افزایش یافته است. سطح ویژه ذرات تهیه شده ۱۱۰ متر مربع بر گرم ذره و ظرفیت جذب بیشینه کروم سه ظرفیتی ۰/۷۷ میلی‌مول بر گرم ذره گزارش شده است. همچنین این ذرات توانستند با موفقیت یون‌های کروم، آهن سه ظرفیتی، کلسیم، آلومینیوم و مس را با هم جذب نمایند که نشان از ظرفیت بالای جذب آن ذرات است [۸۹].

## فصل ۵

### فعالیت‌های تجربی در زمینه‌ی تصفیه پساب‌های شهر گیلان

با توجه به اهمیت حذف آلاینده‌ها از پساب‌های آلوده قبل از مصرف‌های مختلف و قابلیت‌های منحصر به فرد فناوری نانو، تاکنون در ایران چندین کار پژوهشی و مطالعاتی در زمینه استفاده از نانوذرات برای حذف ترکیبات فلزی آلاینده آب و پساب انجام گرفته است. در ادامه به تعدادی از کارهای پژوهشی که توسط پژوهشگران جهاد دانشگاهی تربیت مدرس در این زمینه انجام شده است، می‌پردازیم.

### ۵-۱- حذف فلزات سنگین از پساب با استفاده از نانوذرات

توسعه و پیشرفت صنایع آلیاژی، آبکاری فلزات، چرمسازی و ... باعث شده است که غلظت یون‌های محلول فلزات سنگین<sup>۱</sup> در پسابهای صنعتی به نحو چشمگیری افزایش یابد و این در حالی است که بسیاری از این فلزات، حتی در غلظت‌های کم نیز از ترکیبات سمی به شمار می‌آیند. تجمع این فلزات در داخل بدن انسان باعث بروز اختلالات شدید در دستگاه‌های کلیوی، تناسلی، کبدی، مغز و سلسله مرکزی اعصاب می‌شود. همچنین اگر فلزات سنگین مستقیماً به سیستم جمع آوری پساب شهری تخلیه شوند، به واحدهای تصفیه بیولوژیکی خسارت وارد کرده و همچنین لجن فعال نامناسب و مضر را برای مصارف کشاورزی بوجود می‌آورند.

از آنجا که فلزات سنگین زیست تخریب ناپذیر هستند، در بافت و نسوج موجودات زنده تجمع یافته و بدین ترتیب وارد زنجیره غذایی گیاهان، جانوران و انسان‌ها می‌گردند. بنابراین با توجه به مضرات بسیار فلزات سنگین، حذف آنها از پسابهای صنعتی یا آبهای سطحی یک موضوع زیست محیطی بسیار مهم و درخور توجه است.

فلزات سنگین در فرم‌های فیزیکی و شیمیایی گوناگون و در غلظت‌های متفاوت به عنوان آلوده کننده محیط زیست مطرح بوده و از طریق تخلیه پساب‌های صنعتی و شهری، مصرف سوخت و مصرف پساب آلوده و لجن حاصل از تصفیه پساب در کشاورزی به محیط وارد می‌گردند.

---

<sup>۱</sup> Heavy metals

تجمع فلزاتی مانند کادمیم، کروم، سرب<sup>۱</sup> و جیوه<sup>۲</sup> در بدن انسان‌ها و موجودات زنده بسیار خطرناک است. این فلزات بوسیلهٔ زنجیرهٔ غذایی تغلیظ می‌شوند و از این طریق خطر مهمی برای ارگان‌های موجود در بالای زنجیره غذایی مانند انسان به شمار می‌روند.

فلزات سنگین نه تنها آب‌های قابل مصرف انسان و موجودات زنده را به شدت آلوده می‌سازند، بلکه موجب آلوده شدن شدید خاک نیز می‌گردند. در مواردی در اثر آلودگی فلزات سنگین، زمین‌های مزروعی ارزش خود را برای کشاورزی از دست می‌دهند. همچنین فلزات سنگین در تخلیه به محیط زیست قادرند در خاک نفوذ کرده و آب‌های زیرزمینی را نیز آلوده سازند.

برای حذف یا کاهش غلظت فلزات سنگین، روش‌ها و تکنیک‌های مختلفی تاکنون استفاده شده است. استفاده از میکروارگانیزم‌ها در تصفیه پساب‌های حاوی فلزات سنگین هنوز برای کاربردهایی در مقیاس وسیع مناسب نیست. روش‌های رایج و متداول مانند فرآیندهای احیا<sup>۳</sup> شیمیایی و ترسیب توسط آب آهک<sup>۴</sup> معمولاً ناتوان و ناکارآمد هستند و روش‌هایی مانند فرآیندهای تبادل یونی<sup>۵</sup>، حذف الکترولیتی<sup>۶</sup> و جذب سطحی<sup>۷</sup> توسط کربن فعال<sup>۸</sup> بسیار گران قیمت و هزینه‌بر هستند.

استفاده از نانوذرات به دلیل سطح و ظرفیت بالای جذب و دیگر مزیت‌ها امروزه برای حذف فلزات سنگین از پساب و آب‌های آلوده مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

*Orolineva* و همکاران بر روی حذف با مطالعه روی کامپوزیت‌های اکسید آهن- بنتونیت به این نتیجه رسیدند که کانی‌های رسی و ذرات مگنتیت جاذب‌های خوبی برای فلزات سنگین هستند. در یک کار مشابه اسکندری و همکاران در جهاد دانشگاهی و گروه نانوفناوری و فرآوری مواد معدنی دانشگاه تربیت مدرس تهران از نانوکامپوزیت‌های مگنتیت- بنتونیت تولید شده به روش شیمیایی برای حذف فلزات سنگین از پساب آلوده (شبیه سازی شده در محیط آزمایشگاه) استفاده کردند.

---

<sup>۱</sup> . Lead

<sup>۲</sup> . Mercury

<sup>۳</sup> . Reduction

<sup>۴</sup> . Lime Precipitation

<sup>۵</sup> . Ion Exchange

<sup>۶</sup> . Electrolytic Removal

<sup>۷</sup> . Adsorption

<sup>۸</sup> . Activated Carbon



## ۵-۲- سنتز نانوکامپوزیت بنتونیت - مگنتیت

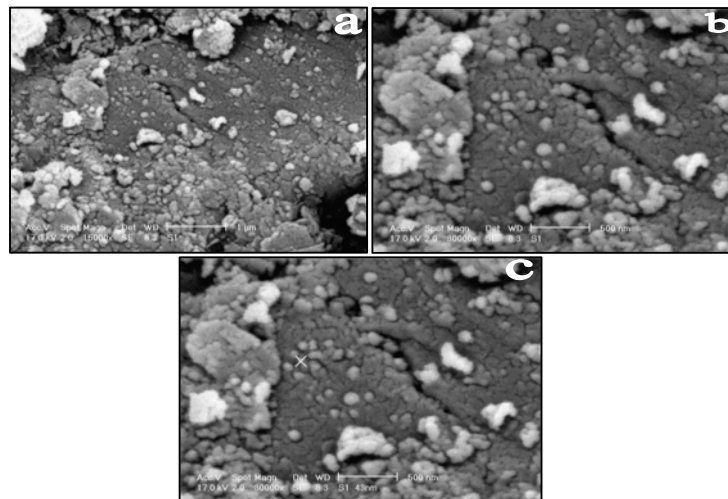
سنتز نانوذرات کامپوزیت با روش رسوب‌دهی شیمیایی بر روی بنتونیت انجام شد. در این روش از نمک کلرید آهن شش آبه  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و سولفات آهن هفت آبه  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  بعنوان پیش ماده و از هیدروکسید سدیم  $NaOH$  بعنوان رسوب دهنده استفاده شد.

در روش یاد شده پس از تهیه محلول‌ها، ابتدا محلول سولفات آهن به محلول کلرید آهن در دمای  $70^\circ C$  درجه سانتیگراد اضافه می‌شود و به مخلوط حاصل ۱۰ دقیقه زمان داده می‌شود. سپس محلول ۵ مولار هیدروکسید سدیم  $NaOH$  به آرامی به مخلوط کلرید و سولفات آهن در دمای  $70^\circ C$  درجه سانتیگراد اضافه می‌شود. در ادامه فرآیند  $pH$  محلول افزایش می‌یابد و رسوب سیاه رنگی در محلول ایجاد می‌شود و پس از مدت کوتاهی این رسوب شروع به ته نشینی می‌کند. پس از اینکه رسوب سیاه رنگ تولید شده، کاملاً ته نشین شد، مایع شفاف روی آن خالی شده و جدا سازی کامل رسوب با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ انجام می‌گردد. برای حذف محصولات جانبی فرآیند، نمکهای  $NaCl$  و  $Na_2SO_4$ ، چندین مرتبه شستشو انجام می‌گیرد. سپس رسوب سیاه رنگ حاصل به مدت ۲ ساعت درون خشک‌کن با دمای  $100^\circ C$  درجه سانتیگراد خشک می‌شود.

برای رسوب دهی نانوذرات مگنتیت بر روی بنتونیت، محلول‌هایی از کلرید آهن و سولفات آهن تهیه می‌شوند. پس از اختلاط این دو محلول در دمای  $70^\circ C$  درجه سانتیگراد، بنتونیت به مخلوط حاصل افزوده می‌شود. مقدار بنتونیتی که در این مرحله اضافه می‌شود می‌تواند متغیر در نظر گرفته شود. پس از افزودن بنتونیت، ۲۰ دقیقه به مخلوط زمان داده می‌شود. سپس محلول ۵ مولار هیدروکسید سدیم به آرامی به مخلوط افزوده می‌شود تا فرآیند رسوبگذاری شروع و کامل شود. رسوب سیاه رنگ تولید شده پس از مدتی ته نشین شده و توسط سانتریفیوژ از محلول جدا می‌شود. برای جدا سازی نمکهای مزاحم، رسوب بدست آمده شستشو انجام می‌گردد. پس از شستشو، رسوب بدست آمده در دمای  $100^\circ C$  درجه به مدت ۲ ساعت خشک می‌گردد.

نتیجه آنالیز  $XRD$  مربوط به نانو کامپوزیت بنتونیت - مگنتیت نشان می‌دهد نانو کامپوزیت تهیه شده شامل نانو ذرات مگنتیت می‌باشد شکل گرفته بر روی ذرات بنتونیت است. رسوب دهی نانوذرات

مگنتیت بر روی صفحات بنتونیت به خوبی در عکس‌های گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی مشاهده می‌گردد.

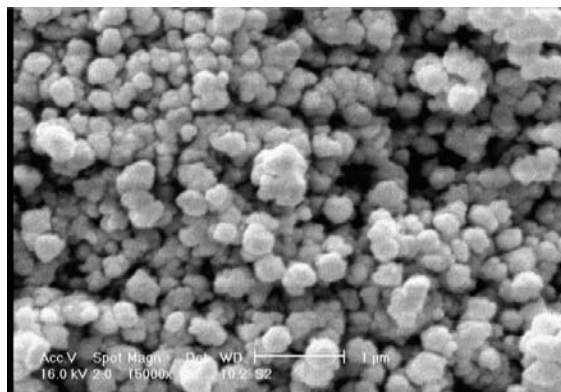


شکل (۵-۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی؛ (a) عکس SEM، نانو کامپوزیت بنتونیت-مگنتیت در مقیاس ۱ میکرومتر، (b) عکس SEM، نانو کامپوزیت بنتونیت-مگنتیت در مقیاس ۵۰۰ نانومتر و (c) مشخص کننده قطر یک ذره در نمونه b

### ۵-۳- سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )

برای تهیه نانو ذرات  $TiO_2$  از هیدرولیز  $TiCl_4$  استفاده شد. در این روش تترا کلرید تیتانیوم به آهستگی و با آهنگ ثابت در مدت ۵ ساعت به آب دوبار تقطیر اضافه شد. سپس محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در یک دمای محدود قرار داده شد. سپس محلول در دمای ۱۰۰-۸۰ درجه خشک و در دمای ۵۵۰ درجه کلسینه شد. برای اطمینان از تشکیل فاز مورد نظر آنالیزهای XRD و SEM انجام شدند.

شکل ۸ تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی از نانو ذرات تیه شده با این روش را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد یکنواختی مناسبی در بین نانو ذرات وجود دارد.



شکل (۵-۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو ذرات  $TiO_2$

#### ۵-۴- نانوذرات آهن با ظرفیت صفر

نانوذرات آهن ظرفیت صفر (*NZVI*) برای هر دو حالت تصفیه‌ی آلاینده‌های آب‌هاب زیر زمینی در محل و خارج از محل مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاربرد آن به طور همزمان در جذب و کاهش عوامل می‌باشد که باعث می‌شود آلاینده‌های آلی به ترکیبات کربنی ساده و غیر سمی تجزیه شوند و فلزات سنگین یک جا جمع شده و به سطح خاک بچسبند. *NZVI* می‌تواند به صورت مستقیم به منبع آلاینده‌های زیر زمینی و به صورت محلول آبی برای تصفیه در محل تزریق شوند یا آنها می‌توانند به صورت غشا برای تصفیه‌ی خارج از محل مورد استفاده قرار گیرند. دو فلزی‌های *NZVI* در حالتیکه نانوذرات آهن با یک فلز دیگری مثل پالادیم پوشیده می‌شود، می‌تواند واکنش پذیری آهن را افزایش دهد. *NZVI* قدرت واکنش پذیری بسیاری داشته و دارای سطح ویژه‌ی زیادی نسبت به دانه‌های *NZVI* دارد.

*NZVI* می‌تواند برای تصفیه‌ی بسیاری از آلاینده‌های محیطی معمول از جمله متان کلریدی، بنزین کلریدی، آفت کش‌ها، رنگ‌ها آلی، تری هالو متان‌ها، *PCB*‌ها، آرسنیک، نیترات، و فلزات سنگین از جمله جیوه، نیکل، و نقره مورد استفاده قرار گیرد. آنها همچنین می‌توانند رادیو نوکلئیدها (*Radionuclide*) را کاهش دهند. *NZVI* های پوشیده شده با پالادیم نشان داده شده‌اند که می‌توانند کلیه‌ی ترکیبات کلریدی را تا کمترین میزان شناسایی در مدت ۸ ساعت کاهش دهند، این در حالی است که *NZVI* معمولی می‌تواند آنها را تا ۹۹ درصد در مدت زمان ۲۴ ساعت کاهش دهند.

نانوذرات برای آلاینده‌ها تا ۶ الی ۸ هفته فعال باقی می‌مانند. NZVI نشان داده شده‌اند که برای گستره‌ی وسیعی از  $pH$  های خاک، دماها، و سطوح مواد مغذی موثر هستند. در رقابت با آنیون-ها، ممکن است بازده آنها کاهش یابد. بعلاوه NZVI های که برای استفاده مجدد احیا می‌شوند با گذشت زمان زنگ زده و بازدهشان کاهش می‌یابد.


#### ۵-۵- نتایج نمونه‌برداری از برخی مناطق آلوده و آلاینده‌ی منطقه

در نشستی که بین کارشناسان و مسئولان شرکت آب منطقه‌ای گیلان و جهاد دانشگاهی تربیت مدرس صورت گرفت، با توجه به مذاکرات و تصمیمات اتخاذ شده به صورت کلی سه سایت از مناطق آلوده مشخص شده برای نمونه‌برداری انتخاب و برنامه ریزی شد. از هر سایت دو نمونه‌برداری صورت پذیرفت که یکی از آنها برای آنالیز ارسال و نمونه‌ی دیگر برای انجام تست‌های مربوطه جهت حذف فلزات سنگین و نیترات به آزمایشگاه جهاد دانشگاهی ارسال شد تا کارشناسان جهاد دانشگاهی تربیت مدرس با طراحی آزمایش مربوطه اثر نانوذرات مورد نظر را در کاهش آلاینده‌های موجود ارزیابی و مورد بررسی قرار دهند. سایت انتخاب شده برای نمونه‌برداری عبارتند از:

۱. رودخانه پیر بازار
۲. پساب کارخانه‌ی فرآوری قطعات خودرو
۳. پساب کارخانه‌ی پگاه

برای نمونه‌برداری از سایت‌های مشخص شده شرایط آب و هوایی معمول و بدون بارندگی انتخاب شد که این نمونه برداری‌ها در تاریخ ۱۳۹۰/۰۴/۲۰ توسط آزمایشگاه محیط زیست رشت و آزمایشگاه آب شرکت آب منطقه‌ای از نقاط مد نظر انجام شد. نتایج آنالیزهای انجام شده بر روی نمونه‌های انتخاب شده به صورت زیر می‌باشد.

جدول (۵-۱) آنالیز مربوط به نمونه‌برداری از رودخانه‌ی پیربازار رشت

 <p>سازمان حفاظت محیط زیست اداره کل حفاظت محیط زیست استان گیلان</p>	<p>جدول آزمایش فاضلاب</p>
--	---------------------------

درخواست کننده: محل نمونه برداری: رودخانه پیر بازار  
زمان نمونه برداری: ۹۰/۴/۲۰  
وضعیت هوا: منبع پذیرنده فاضلاب: آبهای سطحی  
درجه حرارت:

ردیف	فاکتور آلاینده	مقدار ( میلی گرم در لیتر )	بالاتر از حد مجاز	تخلیه به آبهای سطحی mg/lit	تخلیه چاه جاذب mg/lit	مصارف کشاورزی و آبیاری mg/lit	قیمت (ریال)
۱	PH	۷/۸۷		۶/۵-۸/۵	۹-۵	۶-۸/۵	۸۷۸۴
۲	COD	۸۰		۱۰۰	۱۰۰	۲۰۰	۸۷۸۴۶
۳	BOD <sub>5</sub>	۳۰		۵۰	۵۰	۱۰۰	۵۸۵۶۴
۴	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	۰/۶۱۵		۶	۶	-	۱۱۷۱۲
۵	هدایت الکتریکی	۱۵۶۳		-	-	-	۷۳۲۰
۶	شوری	۰/۶		-	-	-	۳۹۹۳۰
۷	قلیائیت	۲۰۸		-	-	-	۱۱۷۱۲
۸	اسیدیته	۸		-	-	-	۱۱۷۱۲
۹	Cd	Trace		۰/۱	۰/۱	۰/۰۵	۲۹۲۸۲
۱۰	Cr	۰/۱۴۷		۲	۲	۲	۲۹۲۸۲
۱۱	Cu	۰/۰۳۵۵		۱	۱	۰/۲	۲۹۲۸۲
۱۲	Fe	۱/۱۸۹		۳	۳	۳	۲۹۲۸۲
۱۳	Zn	۰/۰۰۱		۲	۲	۲	۲۹۲۸۲
۱۴	Ni	۰/۰۰۱		۲	۲	۲	۲۹۲۸۲
۱۵	TDS	۱۱۳۶		۵	۵	-	۱۹۹۶۵
۱۶	NO <sub>3</sub>	۰/۳۰۹		۵۰	۱۰	-	۱۱۷۱۲
۱۷	NO <sub>2</sub>	۰/۰۰۵		۱۰	۱۰	-	۱۱۷۱۲
۱۸	Cl <sup>-</sup>	۳۳۶/۶		۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰	۱۴۶۴۱
۱۹	TSS	۶/۱		۳۰	۵	۱۰	۱۹۹۶۵
۲۰	Ca	۱۲۰/۲۴		۷۵	-	-	۱۱۷۱۲
۲۱	Mg	۲۹/۳۶		۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۱۷۱۲
۲۲	سختی	۴۲۰/۸		-	-	-	۱۱۷۱۲
۲۳	DO	۱/۱۹۴	۵	۲	-	۲	۱۱۷۱۲
۲۴	SS	۰/۱	۵	۰	-	-	۸۷۸۴
۲۵	کدورت	۶۶	۵	۵۰	-	۵۰	۸۷۸۴
۲۶	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	۰/۰۴۱		۲/۵	۱	-	۱۱۷۱۲
۲۷	سولفات	۱۳۹		۴۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۱۴۶۴۱
۲۸	دمای آب	۲۶		تبصره ۳	-	-	۶۶۵۵
۲۹	دمای هوا	۲۷		تبصره ۳	-	-	۶۶۵۵

مبلغ آزمایش ۵۹۵۳۴۶

نمونه برداران: خاوند کار- دانشور  
کارشناسان آنالیز کننده: دانشور - قناعی - خاوند کار - کاظمیان - غدیری - میرروشندل  
مسئول آزمایشگاه: اعظم السادات میرروشندل

جدول (۵-۲) آنالیز مربوط به نمونه برداری از پساب کارخانه‌ی فرآوری قطعات خودرو


 <p>سازمان حفاظت محیط زیست اداره کل حفاظت محیط زیست استان گیلان</p>	<p>جدول آزمایش فاضلاب</p>
--	---------------------------

درخواست کننده: وضعیت هوا: وضعیت آب: منبع پذیرنده فاضلاب: آبهای سطحی  
محل نمونه برداری: فرآوری و ساخت قطعات خودرو  
زمان نمونه برداری: ۹۰/۴/۲۰  
درجه حرارت:

ردیف	فاکتور آینده	مقدار ( میلی گرم در لیتر )	بالاتر از حد مجاز	تخلیه به آبهای سطحی mg/lit	تخلیه چاه جاذب mg/lit	مصارف کشاورزی و آبیاری mg/lit	قیمت (ریال)
۱	PH	۹/۳۴		۶/۵-۸/۵	۹-۵	۶-۸/۵	۸۷۸۴
۲	COD	۲۹		۱۰۰	۱۰۰	۲۰۰	۸۷۸۴۶
۳	BOD <sub>5</sub>	۱۱		۵۰	۵۰	۱۰۰	۵۸۵۶۴
۴	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	۰/۲۰۲		۶	۶	-	۱۱۷۱۲
۵	هدایت الکتریکی	۱۴۲۸		-	-	-	۷۳۲۰
۶	شوری	۰/۵		-	-	-	۳۹۹۳۰
۷	قلیائیت	۳۴۰/۴		-	-	-	۱۱۷۱۲
۸	قلیائیت فنلی	۱۲۴		-	-	-	۱۱۷۱۲
۹	Cd	Trace		۰/۱	۰/۱	۰/۰۵	۳۹۲۸۲
۱۰	Cr	۰/۷۸۸		۲	۲	۲	۳۹۲۸۲
۱۱	Cu	۰/۰۱۶۶		۱	۱	۰/۲	۳۹۲۸۲
۱۲	Fe	۱/۱۲۲		۳	۳	۳	۳۹۲۸۲
۱۳	Zn	۰/۰۰۲		۲	۲	۲	۳۹۲۸۲
۱۴	Ni	۰/۰۱۴۵		۲	۲	۲	۳۹۲۸۲
۱۵	TDS	۱۰۲۶		۵	۵	-	۱۹۹۶۵
۱۶	NO <sub>3</sub>	۰/۴۵۵		۵۰	۱۰	-	۱۱۷۱۲
۱۷	TSS	۵/۱		۳۰	۵	۱۰	۱۹۹۶۵
۱۸	Ca	۲۴/۰۴		۷۵	-	-	۱۱۷۱۲
۱۹	Mg	۲۴/۳۱		۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۱۷۱۲
۲۰	سختی	۱۶۰		-	-	-	۱۱۷۱۲
۲۱	DO	۲/۵۴		۲	-	۲	۱۱۷۱۲
۲۲	SS	۱/۰۱		۵	-	-	۸۷۸۴
۲۳	کدورت	۸۸		۵۰	-	۵۰	۸۷۸۴
۲۴	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	۰/۰۷۶		۲/۵	۱	-	۱۱۷۱۲
۲۵	O&G	۳۷/۴۴		۱۰	۱۰	۱۰	۷۳۲۰۵
۲۶	سولفات	۱۱۶/۱		۴۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۱۴۶۴۱
۲۷	دمای آب	۲۵/۵		تبصره ۳	-	-	۶۶۵۵
۲۸	دمای هوا	۲۶		تبصره ۳	-	-	۶۶۵۵
مبلغ آزمایش ۶۴۲۱۹۸							

نمونه برداران: خاوند کار - دانشور  
کارشناسان آنالیز کننده: دانشور - قناعی - خاوند کار - کاظمیان - غدیری - میرروشندل  
مسئول آزمایشگاه: اعظم السادات میرروشندل

جدول (۳-۵) آنالیز مربوط به نمونه برداری از پساب کارخانه‌ی پگاه

 <p>سازمان حفاظت محیط زیست اداره کل حفاظت محیط زیست استان گیلان</p>	<p>جدول آزمایش فاضلاب</p>
---	---------------------------

منبع پذیرنده فاضلاب: آبهای سطحی  
زمان نمونه برداری: ۹۰/۴/۲۰

درخواست کننده: آب منطقه‌ای  
محل نمونه برداری: پگاه

ردیف	فاکتور آلاینده	مقدار ( میلی گرم در لیتر )	بالاتر از حد مجاز	تخلیه به آبهای سطحی mg/lit *	تخلیه چاه جاذب mg/lit	مصارف کشاورزی و آبیاری mg/lit	قیمت (ریال)
۱	PH	۸/۲۸		۶/۵-۸/۵	۹-۵	۶-۸/۵	۸۷۸۴
۲	COD	۸۰		۱۰۰	۱۰۰	۲۰۰	۸۷۸۴۶
۳	BOD <sub>5</sub>	۲۰		۵۰	۵۰	۱۰۰	۵۸۵۶۴
۴	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	۰/۵۳۳		۶	۶	-	۱۱۷۱۲
۵	هدایت الکتریکی	۹۹۷		-	-	-	۷۳۲۰
۶	شوری	۰/۳		-	-	-	۳۹۹۳۰
۷	قلیائیت	۳۴۰		-	-	-	۱۱۷۱۲
۸	اسیدیته	۴		-	-	-	۱۱۷۱۲
۹	Cd	Trace		۰/۱	۰/۱	۰/۰۵	۲۹۲۸۲
۱۰	Cr	۰/۰۰۱		۲	۲	۲	۲۹۲۸۲
۱۱	Cu	۰/۱۲۵		۱	۱	۰/۲	۲۹۲۸۲
۱۲	Fe	۰/۵۹۲		۳	۳	۳	۲۹۲۸۲
۱۳	Zn	۰/۰۱۱۱		۲	۲	۲	۲۹۲۸۲
۱۴	Ni	۰/۰۰۲		۲	۲	۲	۲۹۲۸۲
۱۵	TDS	۷۱۷		۵۰	۵۰	۱۰	۱۹۹۶۵
۱۶	NO <sub>3</sub>	۰/۶۶۵		۳۰	۳۰	۱۰	۱۹۹۶۵
۱۷	TSS	۱		۷۵	۷۵	-	۱۱۷۱۲
۱۸	Ca	۴۸/۰۹		۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۱۷۱۲
۱۹	Mg	۲۹/۱۷		-	-	-	۱۱۷۱۲
۲۰	سختی	۲۴۰		۲	۲	۲	۱۱۷۱۲
۲۱	DO	۶/۰۸		۰	۰	۰	۸۷۸۴
۲۲	SS	۲۵۰		۲/۵	۲/۵	۲/۵	۸۷۸۴
۲۳	کدورت	۰/۰۸۳		۱۰	۱۰	۱۰	۷۳۲۰۵
۲۴	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	۹۱/۲۴		۴۰۰	۴۰۰	۴۰۰	۱۴۶۴۱
۲۵	O&G	۸۶/۱		تبصره ۳	تبصره ۳	-	۶۶۵۵
۲۶	سولفات	۲۷		تبصره ۳	تبصره ۳	-	۶۶۵۵
۲۷	دمای آب	۲۶					
۲۸	دمای هوا						
مبلغ آزمایش ۶۴۲۱۹۸							

نمونه برداران: خاوند کار - دانشور

کارشناسان آنالیز کننده: دانشور - قناعی - خاوند کار - کاظمیان - غدیری - میرروشندل

مسئول آزمایشگاه: اعظم السادات میرروشندل

#### ۵-۶- حذف آلاینده‌ها از سایت‌های نمونه‌برداری شده با استفاده از نانوذرات

۵-۶-۱- استفاده از نانو کامپوزیت بنتونیت-مگنتیت برای حذف فلزات سنگین سایت‌های نمونه‌گیری شده

در این مرحله از محلول کامپوزیتی بنتونیت-مگنتیت برای جذب سطحی هم دمای یونهای  $Cu^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$ ،  $Cr^{3+}$  و  $Ni^{2+}$  استفاده شد. برای این منظور  $50\text{ ml}$  از محلول کامپوزیت فوق با  $50\text{ ml}$  از پساب نمونه برداری شدت از سایت‌های مختلف مخلوط شدند. واکنش جذب سطحی برای هر کدام از یونها در مدت زمان ۲۴ ساعت و در دمای ۲۸ درجه سانتیگراد انجام شد.  $pH$  محیط در تمامی واکنش‌ها بروی میزان  $pH$  آنالیز انجام شده تنظیم شد. غلظت فلزات در انتهای هر واکنش توسط دستگاه  $ICP$  اندازه‌گیری شد. نتایج استفاده از نانو کامپوزیت‌های بنتونیت-مگنتیت در حذف فلزات سنگین پساب‌های مناطق نمونه‌برداری شده به صورت زیر گزارش شد:

جدول (۴-۵) اثر نانو کامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن بر روی فلزات سنگین نمونه‌گیری شده از رودخانه

پیربازار

نوع آلاینده	غلظت اولیه $mg/lit$	غلظت نهایی $mg/lit$	$pH$ آزمایش
<i>Cd</i>	<i>Trace</i>	اندازه‌گیری نشد	7.87
<i>Ni</i>	0.001	0.00034	7.87
<i>Cr</i>	0.147	0.00047	7.87
<i>Zn</i>	0.001	0.000352	7.87
<i>Cu</i>	0.0355	0.000202	7.87

جدول (۵-۵) اثر نانو کامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن بر روی فلزات سنگین نمونه‌گیری شده از کارخانه

فرآوری قطعات خودرو

نوع آلاینده	غلظت اولیه $mg/lit$	غلظت نهایی $mg/lit$	$pH$ آزمایش
<i>Cd</i>	<i>trace</i>	اندازه‌گیری نشد	9.34



9.34	0.00023	0.0145	Ni
9.34	0.00072	0.788	Cr
9.34	0.00001	0.002	Zn
9.34	0.00031	0.0166	Cu

جدول (۵-۶) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن بر روی فلزات سنگین نمونه گیری شده از کارخانه‌ی

پگاه

نوع آلاینده	غلظت اولیه mg/lit	غلظت نهایی mg/lit	pH آزمایش
Cd	Trace	اندازه گیری نشد	8.28
Ni	0.002	0.00012	8.28
Cr	0.001	0.000035	8.28
Zn	0.0111	0.00014	8.28
Cu	0.125	0.00017	8.28

بررسی اثر نانوکامپوزیت‌های بنتونیت-مگنتیت بر کاهش فلزات سنگین نشان داد که یون‌هایی با ظرفیت بالاتر درصد کاهش بیشتری (Cr) را نسبت به بقیه‌ی فلزات سنگین با بار کمتر (Cu, Ni, Zn) نشان می‌دهد. ولی به طور کلی استفاده از نانوکامپوزیت‌های بنتونیت-مگنتیت در کاهش فلزات سنگین بسیار موثر بوده و با توجه به حضور یستر بنتونیت برای مصارف کاربردی قابل ارائه می‌باشد. لازم به ذکر است که pH کاری در حذف آلاینده‌ها توسط نانوکامپوزیت‌های بنتونیت-مگنتیت بسیار موثر بوده به طوری که واکنش‌های کاهش در pH های پایین‌تر کارایی بالاتری را از خود نشان می‌دهند.

#### ۵-۶-۲- بررسی توانایی حذف نیترات توسط نانوذرات اکسید تیتانیوم

برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی ۱ گرم کاتالیست به ۵۰۰ میلی لیتر نمونه‌ی تهیه شده از سایت رودخانه‌ی پیربازار، پساب کارخانه‌ی فرآوری قطعات خودرو، و پساب کارخانه پگاه افزوده شد و

با همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه مورد اختلاط قرار گرفت. زمان انجام واکنش ۴ ساعت در نظر گرفته شد. در این حالت با توجه به حضور درصد پایینی از مور *UV* موجود در نور خورشید تاثیر چندانی در کاهش نیترات نمونه‌ها مشاهده نشد. که به صورت زیر گزارش شد. لازم به ذکر است که آنالیزهای انجام شده برای اندازه‌گیری میزان نیترات با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی انجام شد.

جدول (۷-۵) اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر میزان نیترات نمونه گیری شده از رودخانه پیربازار

نوع آلاینده	غلظت اولیه <i>mg/lit</i>	غلظت نهایی <i>mg/lit</i>	<i>pH</i> آزمایش
نیترات	0.309	0.298	7.87

جدول (۸-۵) اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر میزان نیترات نمونه گیری شده از کارخانه‌ی فرآوری و ساخت

قطعات خودرو

نوع آلاینده	غلظت اولیه <i>mg/lit</i>	غلظت نهایی <i>mg/lit</i>	<i>pH</i> آزمایش
نیترات	0.455	0.435	9.34

جدول (۹-۵) اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر میزان نیترات نمونه گیری شده از کارخانه‌ی پگاه

نوع آلاینده	غلظت اولیه <i>mg/lit</i>	غلظت نهایی <i>mg/lit</i>	<i>pH</i> آزمایش
نیترات	0.625	0.598	8.28

از این حالت می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به نیاز بالای دی اکسید تیتانیوم به نور *UV* و عدم حضور شدت کافی و همچنین توانایی پایین در کاهش نیترات توسط خواص فوتوکاتالیستی، این روش، روش مناسبی برای حذف نیترات موجود در پساب نمی‌باشد.

### ۵-۶-۳- حذف نیترات از سایت‌های نمونه‌برداری شده با استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت

#### صفر

برای حذف نیترات موجود در پساب‌های نمونه‌گیری شده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر و اندازه-۲۵ نانومتری خریداری شده از شرکت *Degussa* استفاده شد. بدین ترتیب که ۲ گرم از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر به  $50\text{ ml}$  از پساب نمونه‌برداری شده اضافه شده و خوب هم زده می‌شود و نتایج پس از ۲ ساعت مورد آنالیز قرار می‌گیرند. نتایج حاصل از استفاده نانوذرات آهن با ظرفیت صفر برای حذف میزان نیترات پساب‌های نمونه‌برداری شده به صورت زیر گزارش شد. لازم به ذکر است که آنالیزهای انجام شده برای اندازه‌گیری میزان نیترات با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی انجام شد.

جدول (۵-۱۰) اثر نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر میزان نیترات نمونه‌گیری شده از رودخانه پیربازار

نوع آلاینده	غلظت اولیه <i>mg/lit</i>	غلظت نهایی <i>mg/lit</i>	<i>pH</i> آزمایش
نیترات	0.309	0.0035	7.87

جدول (۵-۱۱) اثر نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر میزان نیترات نمونه‌گیری شده از کارخانه‌ی فرآوری و

ساخت قطعات خودرو

نوع آلاینده	غلظت اولیه <i>mg/lit</i>	غلظت نهایی <i>mg/lit</i>	<i>pH</i> آزمایش
نیترات	0.455	0.0085	9.34

جدول (۵-۱۲) اثر نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر میزان نیترات نمونه‌گیری شده از کارخانه‌ی پگاه

نوع آلاینده	غلظت اولیه <i>mg/lit</i>	غلظت نهایی <i>mg/lit</i>	<i>pH</i> آزمایش
نیترات	0.625	0.0095	8.28

همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، نانوذرات آهن با توجه به قدرت احیایی بسیار بالا توانایی حذف بسیاری از آلاینده‌ها را دارند که از جمله‌ی آنها می‌توان به نیترات، فسفات، تری کلرو اتیلن، و غیره اشاره کرد. با توجه به نتایج حاصل از استفاده‌ی نانوذرات آهن در حذف نیترات از رودخانه‌ی پیربازار و

پساب‌های کارخانه‌های فرآوری قطعات خودرو و پگاه می‌توان به این نتیجه رسید که در  $pH$  های پساب‌های موجود، نانوذرات آهن با ظرفیت صفر به علت سطح ویژه‌ی بسیار بالا و قدرت احیایی بالای آن برای حذف نیترات موثر بوده و قابل استفاده برای سایت‌های مشابه نیز می‌باشد. همانطور که در نتایج نیز مشاهده شده است نانوذرات آهن با ظرفیت صفر در  $pH$  های پایین تر توانایی بالاتری را در کاهش نیترات موجود در پساب‌ها نشان می‌دهند.

#### ۵-۶-۴- حذف نیترات و فلزات سنگین از سایت‌های نمونه‌برداری شده با استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر و نانوکامپوزیت بنتونیت و اکسید آهن

به منظور بررسی اثر همزمان نانوذرات آهن با ظرفیت صفر و نانوکامپوزیت بنتونیت - مگنتیت، از اضافه نمودن همزمان نانوذرات آهن با ظرفیت صفر و نانوکامپوزیت بنتونیت - مگنتیت به پساب‌های نمونه‌برداری شده از هر سه سایت استفاده شد.

برای این منظور  $50\text{ ml}$  از محلول کامپوزیتی را به همراه  $2$  گرم از نانوذرات آهن ظرفیت صفر به  $50\text{ ml}$  از پساب نمونه‌برداری شده اضافه کرده و پس از مخلوط کردن کامل به مدت  $12$  ساعت نگهداری سپس آنالیزهای مورد نیاز انجام می‌شود که به صورت زیر می‌باشد.

جدول (۵-۱۳) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر روی فلزات سنگین

نمونه گیری شده از رودخانه‌ی پیربازار

نوع آلاینده	غلظت اولیه $mg/lit$	غلظت نهایی $mg/lit$	$pH$ آزمایش
نیترات	0.309	0.00065	7.87
<i>Cd</i>	<i>Trace</i>	اندازه گیری نشد	7.87
<i>Ni</i>	0.001	0.000012	7.87
<i>Cr</i>	0.147	0.00039	7.87
<i>Zn</i>	0.001	0.000126	7.87
<i>Cu</i>	0.0355	0.000104	7.87

جدول (۵-۱۴) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر روی فلزات سنگین

نمونه گیری شده از کارخانه فرآوری قطعات خودرو

نوع آلاینده	غلظت اولیه <i>mg/lit</i>	غلظت نهایی <i>mg/lit</i>	<i>pH</i> آزمایش
نیترات	0.455	0.0085	9.34
<i>Cd</i>	<i>trace</i>	اندازه گیری نشد	9.34
<i>Ni</i>	0.0145	0.00001	9.34
<i>Cr</i>	0.788	0.00035	9.34
<i>Zn</i>	0.002	0.00001	9.34
<i>Cu</i>	0.0166	0.00013	9.34

جدول (۵-۱۵) اثر نانوکامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بر روی فلزات سنگین

نمونه گیری شده از کارخانه پگاه

نوع آلاینده	غلظت اولیه <i>mg/lit</i>	غلظت نهایی <i>mg/lit</i>	<i>pH</i> آزمایش
نیترات	0.625	0.0095	8.28
<i>Cd</i>	<i>Trace</i>	اندازه گیری نشد	8.28
<i>Ni</i>	0.002	0.000028	8.28
<i>Cr</i>	0.001	0.000012	8.28
<i>Zn</i>	0.0111	0.00005	8.28
<i>Cu</i>	0.125	0.00008	8.28

همانطور که در آنالیزهای انجام شده بعد از اضافه نمودن نانوذرات آهن با ظرفیت صفر و نانوکامپوزیت‌های بنتونیت-مگنتیت بر کاهش فلزات سنگین و نیترات نشان داده شده است، ترکیب نانوکامپوزیت و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر توانایی بالایی را در حذف همزمان فلزات سنگین و میزان نیترات نشان دادند. در این حالت نیز یون‌هایی با ظرفیت بالاتر درصد کاهش بیشتری (*Cr*) را نسبت به بقیه‌ی فلزات سنگین با بار کمتر (*Cu, Ni, Zn*) نشان دادند. بنابراین می‌توان از ترکیب این نانوکامپوزیت و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر برای حذف همزمان نیترات و فلزات سنگین استفاده نمود.

## فصل ۶

استفاده از پساب‌های تصفیه شده در مصارف کشاورزی و

بهداشتی

## ۶-۱- استفاده از پساب برای سیستمهای آبیاری کشاورزی

گسترش سریع مناطق شهری در جهان باعث افزایش تقاضای آب برای مصارف خانگی و افزایش پساب ها که بالقوه می توانند برای مصارف کشاورزی استفاده شوند، شده است. بازیافت پساب می تواند مزایای زیادی داشته باشد. این امر می تواند نیاز به استخراج آب از منابع زیر زمینی را کاهش داده و در مناطقی که نیاز خانگی و کشاورزی با هم در تعارض هستند مشکل کمبود آب را تخفیف دهد و باعث تغذیه و پر شدن لایه های آبدار در دراز مدت شود. علاوه بر این ممکن است در پساب های شهری عناصر غذایی مورد نیاز گیاه وجود داشته باشند و ضمن افزایش محصولات کشاورزی، نیاز به کود را کاهش دهند.

با شدیدتر شدن کمبود آب، قیمت آب و محصولات زراعی که نیازمند آب هستند افزایش خواهد یافت. با بازیافت پساب نظامهای شهری، نیاز به آب شیرین کاهش می یابد و امکان پایین آمدن قیمت آب و محصولات زراعی فراهم می شود.

با این وجود استفاده از پسابها در نظامهای کشاورزی هزینه هایی در بر دارد. آبی که دارای زباله، مواد آلوده کننده نمکها و ریز موجودات بالقوه خطرناک می باشد را باید قبل از استفاده به عنوان آب آبیاری، فرآوری و تصفیه نمود.

اگر هزینه های این فرآوری خیلی زیاد باشد، امکان استفاده مجدد از پساب حداقل تا زمانی که قیمت آب کمتر از هزینه های فرآوری پساب هاست، توجه اقتصادی نداشته باشد. هزینه نگهداری و انتقال پساب ها از سیستم شهری به مزارع نیز می تواند زیاد و بنابراین عامل جلوگیری کننده از گسترش استفاده از پسابها باشد.

برخی کشورها اکنون از پساب های شهری در کشاورزی استفاده می کنند . اسرائیل سالانه حدود ۱/۹ میلیارد متر مکعب (۲۶۰ متر مکعب برای هر نفر) پساب فراوری شده برای آبیاری محصولات زراعی استفاده می کند. برآورد می شود که در چهل سال آینده بیشتر مزارع اسرائیل با استفاده از پساب سیستمهای شهری آبیاری شوند (هارووی، ۱۹۹۷).

به احتمال زیاد در آینده و با ادامه ی گسترش مناطق شهری و تلاش کشاورزان برای افزایش تولیدات کشاورزی جهت تغذیه جمعیت روبه رشد جهان، شاهد افزایش استفاده از پساب شهری در کشاورزی و به ویژه در مناطق خشک جهان خواهیم بود.

افزایش روزافزون جمعیت شهری همگام با گسترش فعالیتهای کشاورزی و صنعتی در جهت افزایش تأمین مواد غذایی از یک سو و حفظ منابع آب و محیط زیست ، لزوم استفاده از منابع عظیم و رو به رشد ، استفاده و بهره برداری از پساب تصفیه شده در مناطق خشک و نیمه خشک و در مناطقی که با کمبود شدید آب مواجه می باشند را محرز می سازد .

با عنایت به حاکم بودن اقلیم خشک و نیمه خشک در کشور و فشارهای شدید وارد شده بر منابع آب تجدیدنپذیر در نتیجه وقوع خشکسالی چند ساله و توسعه روزافزون شهرنشینی ، امروزه استفاده بهینه از تمامی منابع آبی در دسترس از جمله فاضلابهای شهری و خانگی مورد توجه قرار گرفته است . استفاده از فاضلابهای شهری و آب خاک در امر آبیاری و تولید محصولات کشاورزی و فضای سبز به عنوان منبعی عظیم و سرشار از آب و عناصر کودی موردنیاز گیاه ، از دیرباز در بسیاری از نقاط دنیا رواج داشته است .



در ایران که از جمله کشورهای خشک و نیمه خشک دنیا محسوب می شود ، میزان مصرف آب در بخش کشاورزی بالاترین درصد را در بین کلیه مصارف به خود اختصاص داده و در بسیاری از نقاط کشور ، کمبود آب به آنچنان وضعیت حاد و بحرانی رسیده است که برنامه ریزان و مدیران منابع آب را مجبور ساخته تا در برنامه ریزی های توسعه ، به کلیه منابع متعارف و غیرمتعارف آب (استفاده از پساب شهری و آب خام) توجه نمایند .

در این راستا باید به جغرافیای طبیعی و اقلیم منطقه بخصوص اقلیم کشاورزی ، بهره گیری از پروفیل و ساختار کیفی خاک و شناسایی گونه های گیاهی و بومی ، همچنین اثرات زیست محیطی ، اجتماعی و بهداشتی و طرح و اجرای پایلوت نمونه در شهرمورد نظر و انجام آزمایشات خاک و پساب قبل و بعد از اجرای پایلوت به مرحله اجرا درآید . بر اساس مطالعات انجام شده در شهرها و استان های دیگر (زابل، زاهدان....) نتایج حاصله نشان داده است که امکان استفاده وجود داشته و تغییر چشمگیر و قابل قبولی در کیفیت خاک و رشد و نمو گیاهان انتخابی داشته است .

بر اساس نتایج بررسیهای انجام شده در زمینه استفاده از فاضلاب تصفیه شده ، برای آبیاری کشاورزی و فضای سبز در کشورهای مختلف دنیا با شرایط اقلیمی و منطقه ای متفاوت می توان گفت : این امر با توجه به عوامل مؤثر محیطی و مشخصه های کمی و کیفی پساب مورد استفاده ممکن بوده و به ویژه در مناطقی که با مشکل بحران کمبود آب مواجه می باشند ، توصیه می گردد .

با توجه به نتایج بررسی های مربوط به مشخصات خاک استان ، گیاهان بومی استان ، نیازهای پوشش گیاهی و عوامل مؤثر بر ایجاد اینگونه فضاهای سبز می توان گفت که گیاهان بومی مناسبی جهت استفاده

وسیع به عنوان پوشش گیاهی فضاهاى سبز موجود بوده و با ایجاد امکانات حداقل تأمین آب مورد نیاز آنها می توان در سطح وسیع از آنها استفاده نمود .

با توجه به نتایج حاصله از پایلوت های اجرا شده در شهرهای دیگر که در آنها گونه های مختلف گیاهان بومی کشت و با استفاده از پساب تصفیه خانه و آب خام مورد آبیاری قرار گرفتند مشخص گردید که استفاده از پساب یا آب خام در اکثر موارد باعث رشد مناسب گیاهان مورد بررسی گردیده و تأثیری منفی بر اختصاصات خاک نداشته است حتی نتایج آزمایش های کیفی خاک پس از پایلوت نشان دهنده روند بهبود و اصلاح کیفی خاک می باشد .

با استفاده از پساب های تصفیه شده ، می توان به نتایج زیر دست یافت :

۱- افزایش فضاهاى سبز شهری

۲- استفاده بهینه از پسابهای تصفیه شده و فروش پساب حاصل از تصفیه خانه

۳- تزریق مصنوعی سفره آب زیرزمینی و افزایش سطح آب و در نهایت استفاده از مخزن ذخیره سفره های آب زیرزمینی امروزه استفاده مجدد از فاضلاب تصفیه شده شهری به عنوان یکی از منابع غیرمتعارف آب برای توسعه کشاورزی در نواحی خشک مورد توجه قرار گرفته است . این در حالی است که آبیاری درازمدت با پساب فاضلاب باعث بروز برخی آلودگی های زیست محیطی می گردد، از جمله این محدودیت ها عبارتند از مخاطرات بهداشتی برای کشاورزان و مصرف کنندگان محصولات غذایی، تجمع عناصر سنگین در خاک و گیاه، آلودگی آب های زیرزمینی و شور سدیمی شدن خاک اشاره کرد .

بنابراین به منظور استفاده پایدار از پساب فاضلاب، بایستی راهکارهای مدیریتی مناسب جهت رفع یا کاهش مشکلات مذکور به کار برد. برخی از این راهکارها عبارتند از: تصفیه فاضلاب، حفاظت بهداشتی در حین استفاده از فاضلاب، تبیت عناصر سنگین در خاک، آب شویی نمک در خاک، استفاده از آهک، انتخاب گیاهان مناسب و فرآوری محصولات غذایی ..

#### ۶-۱-۱- تصفیه برای آبیاری محصولات کشاورزی همراه با احیاء و استفاده مجدد از آنها

با توجه به قوانین و شرایط محلی درجاتی از تصفیه فاضلاب مورد نیاز است تا خروجی فاضلاب جهت تولیدات کشاورزی مناسب باشد تصفیه اختصاصی برای پذیرش در کشاورزی استفاده می شود. در تشخیص کمیت تصفیه فاضلاب برای تولیدات کشاورزی کمیت شامل تامین کیفیت بهداشتی و محیطی، کیفیت آب مورد نیاز کشاورزی، آب مورد نیاز جهت ذخیره برای آبیاری و سیستم انتقال (به منظور اجتناب از ایجاد بو و طعم و گرفتگی لوله ها بستگی دارد) می شود (-EPA198 فدراسیون کنترل آلودگی آب ۱۹۸۳)

ضدعفونی پساب تصفیه شده اغلب به وسیله کلر زنی انجام می شود. کلر یک ضدعفونی کننده اقتصادی است. اما با مواد آلی در پساب فاضلاب واکنش نشان می دهد تا تشکیل ترکیبات آلی کلرزنی شده ای بدهد که مربوط به مصرف دوباره فاضلاب تصفیه شده قابل شرب می شود.

مناسب ترین مورد مصرف فاضلاب شهری تصفیه شده در آبیاری کشاورزی است. این کار دارای مزایای زیادی است و لی نیاز به آنالیزهای متعدد تاثیرات آن روی مردم و خاکها و محصولات کشاورزی و تعریف فرآیند تصفیه صحیح برای دست یابی به تراز کیفی مناسب، دارد. مهمترین مزیت استفاده از فاضلاب ها در مصارف آبیاری این است که بسیاری از مواد موجود در فاضلاب می تواند بر

روی گیاهان به عنوان مواد مغذی باشد که در غیر اینصورت احتمال دارند آب رودخانه ها را آلوده کنند و باز از طرف دیگر این مزیت را دارند که کودهای شیمیایی کمتری مورد نیاز است. درجه شوری فاضلاب و ترکیبات سمی آلی و غیر آلی معمولا آنقدر بالا نیست که از استفاده آن برای مقاصد آبیاری جلوگیری می کند .

با وجود این کنترل حضور این مواد لازم می باشد . فاضلاب باید دارای غلظت مواد معلق پایینی باشد به تراز مناسبی از ارگانیزمهای بیماری زا دست یابد . فرآیند گندزدایی و حذف مواد معلق دارای اهمیت خاصی است ضروری است که جامدات معلق به طور موثری به منظور اطمینان از این که فاضلاب به خوبی گندزدایی شده است، حذف گردند. حذف فسفر زمانی که لازم شود، وجود عملیات اضافی مثل ترسیب و دفع و لجنهای شیمیایی اجتناب ناپذیر است .

توجه به مشکل کمبود آب در کشور ما، تامین آب در حال حاضر از اهمیت فراوانی برخوردار است. در چنین شرایطی استفاده مجدد از فاضلاب تصفیه شده می تواند به عنوان یکی از راه های غلبه بر مشکل کم آبی تلقی شود. بر اساس تحقیقاتی که بر روی پساب تصفیه خانه فاضلاب چند شهر ، صورت گرفت، شاخص های کیفی پساب خروجی تصفیه خانه فاضلاب نظیر  $BOD_5$ ،  $COD$ ،  $TSS$  و کلیفرم کل بصورت هفتگی و ماهانه اندازه گیری و مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. میانگین آزمایش ها و آنالیزهای انجام شده بر روی فاضلاب خروجی نشان می دهد که کیفیت فاضلاب تصفیه شده در مقایسه با استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست ایران برای استفاده مجدد در مصارف کشاورزی از نظر کلیه پارامترها به جز  $MPN$  مطابقت دارد. لذا در صورت استفاده مجدد از پساب برای فضای سبز و کشاورزی باید کاهش آلودگی میکروبی در حد استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست ایران و یا رهنمود سازمان بهداشت جهانی مورد توجه قرار گیرد.

## فصل ۷

### نتیجه‌گیری و ارائه پیشنهادات

کیفیت و کمیت آب چه به صورت منابع آبهای زیر زمینی یا سطحی بسیار مورد توجه مسئولان و دانشمندان می‌باشد که تا کنون مطالعات گسترده‌ی زیادی در این زمینه صورت گرفته است. در این طرح با توجه به شرایط محیطی و منطقه‌ای گیلان و همچنین آلاینده‌های موجود در منطقه به بررسی وضعیت موجود پرداخته شده با توجه به جغرافیای منطقه و همچنین صنایع موجود به بررسی راهکار و کنترل آلاینده‌های توزیع شده در سطح منطقه پرداخته و در نهایت با توجه به دانش گروه نانو فناوری واحد جهاد دانشگاهی تربیت مدرس به انتخاب روش و طراحی آزمایش پرداخته بر حسب نیاز نانوذرات مورد نیاز سنتز یا خریداری شدند. در این طرح نانوکامپوزیت بنتونیت-مگنتیت و نانوذرات اکسید تیتانیوم سنتز شده و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر خریداری شدند.

با انجام آنالیزهای مورد نیاز همانطور که در جداول بررسی نشان داده شده است، نانوذرات اکسید تیتانیوم به دلیل شدت نور  $UV$  کم موجود در محیط فعالیت بالایی را در زمینه‌ی کاهش نیترات در رودخانه‌ها و پساب‌های کارخانه‌های فرآوری قطعات خودرو و پگاه نشان ندادند. بنابراین با توجه به میزان بازده بسیار پایین آن در شرایط موجود استفاده از این نانوذرات در کاهش نیترات توصیه نمی‌شود.

نتایج استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر در کاهش میزان نیترات نمونه‌های تهیه شده از سایت‌های انتخاب شده نشان داد که نانوذرات آهن با ظرفیت صفر به واسطه سطح ویژه‌ی بسیار بالای آن و همچنین توانایی بالا در کاهش آلاینده‌های موجود از جمله نیترات می‌توانند بسیار مورد توجه بوده و برای مصارف خاص خود مورد استفاده قرار گیرند. نانوذرات آهن با ظرفیت صفر با توجه به کاربردهای گسترده در حذف آلاینده‌ها در دنیا نیز بسیار مورد توجه بوده و در حال حاضر در حذف آلاینده‌های آب‌های زیر زمینی بسیار مورد توجه می‌باشد. فلذا در مناطقی که میزان نیترات بالا باشد می‌توان از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر با در نظر گرفتن شرایط احتیاطی استفاده نمود.

همانطور که نتایج ترکیب نانوذرات آهن با ظرفیت صفر و نانوکامپوزیت‌های بنتونیت-مگنتیت بر کاهش فلزات سنگین و نیترات در حداول ارائه شده است، ترکیب نانوکامپوزیت و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر توانایی بالایی را در حذف همزمان فلزات سنگین و میزان نیترات ارائه دادند. این تست برای ارزیابی کارایی همزمان نانوذرات آهن با ظرفیت صفر و نانوکامپوزیت‌های بنتونیت-مگنتیت انجام

شد تا در مناطقی که میزان نیترات بالا و فلزات سنگین قابل توجی داشته باشند، برای حذف توسط نانوذرات مورد ارزیابی قرار گیرند. بنابراین با توجه به نتایج حاصل می‌توان از ترکیب این نانوکامپوزیت و نانوذرات آهن با ظرفیت صفر برای حذف همزمان نیترات و فلزات سنگین استفاده نمود. در مناطقی که میزان غلظت آلاینده‌هایی از جمله نیترات و فلزات سنگین بالا باشد می‌توان این نانوذرات را با توجه به تمهیدات احتیاطی و بهداشتی برای حذف آلاینده‌های مدنظر به کار برد.

با توجه به فعالیت شدید نانوذرات موجود، پیشنهاد می‌شود که این نانوذرات یا به صورت کامپوزیتی یا به صورت تثبیت شده بر روی بستری مورد استفاده قرار گیرند تا علاوه بر حل مشکل نگرانی از حضور نانوذرات در آب، امکان بازیابی نانوذرات نیز فراهم شده و بازده بالایی را از این نانوذرات به دست آورد.

بدین ترتیب می‌توان با استفاده از نانوذرات آنالیز شده بسیاری از پساب‌های کارخانه‌جات از جمله سایت‌های مورد ارزیابی را برای مصارف کشاورزی و مشابه را مورد استفاده قرار داد و بر حسب ایمنی و روش انتخاب شده حتی برای مصارف مجدد کارخانه و یا مراکز دیگر از این پساب‌ها استفاده نمود. لازم به ذکر است که حتی در صورت عدم استفاده مجدد این پساب‌ها به راحتی و با اطمینان کامل می‌توانند به آب‌های سطحی یا مراکز متصل به آب‌های زیر زمینی رها کرد.

## مراجع

- [1]. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. Hu, J., Chen, G. and Lo, I. M. C. 39, 2005, *Water Res*, pp. 4528-4536.
- [2]. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. J. Hu, I. M. C. Lo, G. Chen. s.l. : *Separation and Purification Technology*, 2007, Vol. 56. 249–256.
- [3]. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg<sup>2+</sup> from water. s.l. : *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, Vol. 345. 234–240.
- [4]. Batch Removal of Aqueous Cu<sup>2+</sup> Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron: A Study of the Capacity and Mechanism of Uptake. D. Karabelli, C.Uzum, T. Shahwan, A. E. Eroglu, T. B. Scott, K. R. Hallam, I. Lieberwirth. s.l. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, Vol. 47. 4758–476.
- [5]. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. A. Rahmani, H. Zavvar Mousavi, M. Fazli. s.l. : *Desalination*, 2010, Vol. 253. 94–100.
- [6]. adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant. A.F. Ngomsik, A. Bee, J.M. Siaugue, V.Cabuil, G. Cote. s.l. : *Water Research*, 2006, Vol. 40. 1848 – 1856.
- [7]. *Industrial and Hazardous Waste Treatment*. Dusingupta A., Nemerrow N.L. USA : International Thomson Publishing Inc, 1991.
- [8]. 1388, پایان نامه کارشناسی ارشد-قادری
- [9]. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*.354 (1991) 56-58.
- [10]. R.B. Rakhi, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, Field emission from carbon nanotubes on a graphitized carbon fabric, *Carbon*.46 (2008) 1656-1663.
- [11]. D.H. Lin, B.S. Xing, Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: Role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7254–7259.



[12]. R.Q. Long, R. Yang, *Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal*, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2058–2059.

[13]. Y. Cai, G. Jiang, J. Liu, Q. Zhou, *Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol*, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2517–2521.

[14]. Y.H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, D. Wu, *Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes*, *Carbon* 41 (2003) 1057–1062.

[15]. Y.H. Li, J. Ding, Z. Luan, Z. Di, Y. Zhu, C. Xu, D. Wu, B. Wei, *Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes*, *Carbon* 41 (2003) 2787–2792.

[16]. F. Fornasieroa, H.G. Parkb, J.K. Holta, M. Stadermanna, C.P. Grigoropoulosc, A. Noy, O. Bakajin, *Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores*, *PNAS* 105 (2008) 17250-17255.

[17]. A.K. Mishra, T.A. Doss, S. Ramaprabhu. *Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes*, *Chemical Engineering Journal*, Accepted manuscript 2010.

[18]. R. Arasteh, M. Masoumi, A.M. Rashidi, L. Moradi, V. Samimi, S.T. Mostafavi. *Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions*, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 4447-4455.

[19]. M. Zhao, Z. Tang, P. Liu. *Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite*, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 43-51.

[20]. N. F. Zainudin, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Characteristics of supported nano-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol*, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 299–306.

[21]. M. Vinita, R. P. J. Dorathi, K. Palanivelu, *Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by photo Fenton's like method using nano heterogeneous catalytic ferric ion*, *Solar Energy* (2010) In press.

[22]. A. Matilainen, M. Sillanpää, *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes*, *Chemosphere* 80 (2010) 351–365.

[23]. . Meng, Z. Juan, *Wastewater treatment by photocatalytic oxidation of Nano-ZnO, Global Environmental Policy in Japan* 12 (2008) 1-9.

[24]. K. Watlington, *Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment, National Network for Environmental Management Studies Fellow North Carolina State University for U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emerg.*

[25]. S. Ahmed, M.G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, *Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, Desalination* 261 (2010) 3–18.

[26]. Z. Meng, Z. Juan, *Wastewater treatment by photocatalytic oxidation of Nano-ZnO, Global Environmental Policy in Japan* 12 (2008) 1-9.

[27]. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. Catal. Today* (2009) 147 1–59.

[28]. T. Ben-Moshe, I. Dror, B. Berkowitz, *Oxidation of organic pollutants in aqueous solutions by nanosized copper oxide catalysts, Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2009) 207–211.

[29]. K.-H. Shin, D. K. Cha, *Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron, Chemosphere* 72 (2008) 257–262.

[30]. J. Zhang, J. Zhuang, L. Gao, Y. Zhang, N. Gu, J. Feng, D. Yang, J. Zhu, X. Yan, *Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles, Chemosphere* 73 (2008) 1524–1528.

[31]. T. Pradeep, Anshup, *Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review, Thin Solid Films* 517 (2009) 6441–6478.

[32]. S. Choe, Y.Y. Chang, K.Y. Hwang, J. Khim, *Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, Chemosphere* 41 (2000) 1307–1311.

[33]. V. Rocher, A. Beea, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, *Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin, Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 434–439.

[34]. A. A. Atia, A. M. Donia, W. A. Al-Amrani, Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 55–62.

[35]. K.L. Lin, J.Y. Pan, Y.W. Chen, R.M. Cheng, X.C. Xu, Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 231–240.

[36]. W. Wei, R. Sun, J. Cui, Z. Wei, Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite, *Desalination* (2010) In press.

[37]. Hu, J., Chen, G. and Lo, I. M. C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res.* 39 (2005) 4528-4536.

[38]. . Wang, S.Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu, Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2010) Accepted Manuscript.

[39]. S. S. Banerjee, D. H. Chen, Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 792–799.

[40]. B. R. White, B. T. Stackhouse, J. A. Holcombe, Magnetic-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II), *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 848–853.

[41]. S.H. Huang, D.H. Chen, Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 174–179.

[42]. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg<sup>2+</sup> from water, *Journal of Colloid and Interface Science* 345 (2010) 234–240.

[43]. C.T. Yavuz, J.T.Mayo,W.W. Yu, A. Prakash, J.C. Falkner, S. Yean, L. Cong, H.J. Shipley, A. Kan, M. Tomson, D. Natelson, V.L. Colvin, Low-field magnetic separation of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals, *Science* 314 (2006) 964–967.

[44]. D.A. Clifford, G.L. Ghurye, Metal-oxide adsorption, ion exchange, and coagulation-microfiltration for arsenic removal from water, in: W.T. Frankenberger Jr. (Ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, Inc., New York (2002) pp. 217–245.

[45]. American Water Works Association (AWWA), *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. McGraw-Hill, New York, 1990.

[46]. J.R.C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.

[47]. D.F. Flick, H.F. Kraybill and J.M. Dmitroff, *Environ. Res.*, 4(2) (1971) 71–85.

[48]. C.B. Ernhart, *Reprod. Toxicol.*, 6(1) (1992) 9–19.

[49]. C.B. Ernhart, *Reprod. Toxicol.*, 6(1) (1992) 21–40.

[50]. K.S. Kasprzak, F.W. Sunderman and K. Salnikow, *Mutat. Res.*, 533(1–2) (2003) 67–97.

[51]. C. Lu and H. Chiu, *Chem. Eng. Sci.*, 61(4) (2006) 1138–1145.

[52]. C. Lu, H. Chiu and C. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(8) (2006) 2850–2855.

[53]. S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka and D.D. Adrian, *Wat. Res.*, 33(11) (1999) 2469–2479.

[54]. V.C. Srivastava, I.D. Mall and I.M. Mishra, *Chem. Eng. J.*, 132 (1–3) (2007) 267–278.

[55]. S. Babel and T.A. Kurniawan, *J. Hazard. Mater.*, 97(1–4) (2003) 219–243.

[56]. T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W. Lo and S. Babel, *Sci. Total Environ.*, 366 (2–3) (2006) 409–426.

[57]. G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus and P. Avouris, *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and applications*. Springer, Berlin, 2001.

[58]. P.A. Gauden, A.P. Terzyk, G. Rychlicki, P. Kowalczyk, K. Lota, E. Raymundo-Pinero, E. Frackowiak and F. Beguin, *Chem. Phys. Lett.*, 421 (4–6) (2006) 409–414.

[59]. X. Peng, Y. Li, Z. Luan, Z. Di, H. Wang, B. Tian and Z. Jia, *Chem. Phys. Lett.*, 376(1–2) (2003) 154–158.

[60]. C. Lu, Y. Chung and K. Chang, *Wat. Res.*, 39(6) (2005) 1183–1189.

[61]. K. Yang, X. Wang, L. Zhu and B. Xing, *Environ. Sci. Technol.*, 40(18) (2006) 5804–5810.

- [62]. Y. Li, S. Wang, X. Zhang, J. Wei, C. Xu, Z. Luan and D. Wu, *Mater. Res. Bull.*, 38(3) (2003) 469–476.
- [63]. C. Lu and C. Liu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81 (2006) 1932–1940.
- [64]. . Li, S. Wang, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, Z. Luan, D. Wu and B. Wei, *Chem. Phys. Lett.*, 357(3–4) (2002) 263–266.
- [65]. Y. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu and D. Wu, *Carbon*, 41(5) (2003) 1057–1062.
- [66]. Y. Li, J. Ding, Z. Luan, Z. Di, Y. Zhu, C. Xu, D. Wu and B. Wei, *Carbon*, 41(4) (2003) 2787–2792.
- [67]. Y. Li, Z. Di, J. Ding, D. Wu, Z. Luan and Y. Zhu, *Wat. Res.*, 39(4) (2005) 605–609.
- [68]. YY.H. Li, Y. Zhu, Y. Zhao, D. Wu and Z. Luan, *Diamond Relat. Mater.*, 15 (2006) 90–.
- [69]. E. Raymundo-Pinero, T. Cacciaguerra, A. Simon and F. Beguin, *Chem. Phys. Lett.*, 412(1–3) (2005) 184–189.
- [70]. E. Raymundo-Pinero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano and F. Beguin, *Carbon*, 43(4) (2005) 786–795.
- [71]. M. Perez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzon, A. Guerrero-Ruiz and I. Rodriguez-Ramos, *J. Catal.*, 224 (2004) 197–205.
- [72]. . Ryoo, S.H. Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 103(37) (1999) 7743–7746.
- [73]. S. Han, K. Sohn and T. Hyeon, *Chem. Mater.*, 12(11) (2000) 3337–3341.
- [74]. B. Xiao and K.M. Thomas, *Langmuir*, 21(9) (2005) 3892–3902.
- [75]. J.P. Ruparelia, S.P. Dutttagupta, A.K. Chatterjee, S. Mukherji, *Desalination* 232 (2008) 145–156.
- [76]. M. I. Kandah, J. Meunier, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 283–288.
- [77]. D. Karabelli, C.Uzum, T. Shahwan, A. E. Eroglu, T. B. Scott, K. R. Hallam, I. Lieberwirth, *Batch Removal of Aqueous Cu<sup>2+</sup> Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent*

*Iron: A Study of the Capacity and Mechanism of Uptake, Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4758–476.

[78]. M. Dickinson, T. B. Scott, *The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent, Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 171–179.

[79]. Q. Wang, H. Qian, Y. Yang, Z. Zhang, C. Naman, X. Xu, *Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles, Journal of Contaminant Hydrology* 114 (2010) 35–42.

[80]. C. Uzuma, T. Shahwan, A. E. Eroglu, I. Lieberwirth, T. B. Scott, K. R. Hallam, *Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co<sup>2+</sup> ions under various experimental conditions, Chemical Engineering Journal* xxx (2008) xxx–xxx.

[81]. Huang, C., Chung, Y.C., Liou, M.-R., *Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer Journal of Hazardous Materials* 45 (1996) 265–277.

[82]. A. G. Boricha, Z.V.P. Murthy, *Preparation of N,O-carboxymethyl chitosan/cellulose acetate blend nanofiltration membrane and testing its performance in treating industrial wastewater, Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 393–400.

[83]. A. Hafiane, D. Lemordant, M. Dhahbi, *Removal of hexavalent chromium by nanofiltration, Desalination* 130 (2000) 305–312.

[84]. .G. Boricha, Z.V.P. Murthy, *Preparation and performance of N,Ocarboxymethyl chitosan-polyether sulfone composite nanofiltration membrane in the separation of nickel ions from aqueous solutions, Journal of Applied Polymer Science* 110 (2008) 3596–3605.

[85]. G.T. Ballet, L. Gzara, A. Hafiane, M. Dhahbi, *Transport coefficients and cadmium salt rejection in nanofiltration membrane, Desalination* 167 (2004) 369–376.

[86]. A. Jawor, E. V. Hoek, *Removing Cadmium Ions from Water via Nanoparticle-Enhanced Ultrafiltration, Environmental Science and Technology* 44 (2010) 2570–2576.

[87]. J.H. Choi, S.D. Kim, S.H. Noh, S.J. Oh, W.J. Kim, *Adsorption behaviors of nano-sized ETS-10 and Al-substituted-ETAS-10 in removing heavy metal ions, Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>, Microporous and Mesoporous Materials* 87 (2006) 163–169.

[88]. A. Rahmani, H. Zavvar Mousavi, M. Fazli, *Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals*, *Desalination* 253 (2010) 94–100.

[89]. X. Huanga, X. Liaoa, B. Shi, *Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO<sub>2</sub>) as an effective adsorbent of Cr(III) in aqueous solutions*, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 33–39.

[90]. J. Dong, Z. Xu, F. Wang, *Engineering and characterization of mesoporous silica-coated magnetic particles for mercury removal from industrial effluents*, *Applied Surface Science* 254 (2008) 3522–3530.

[91]. M. Anbia, N. Mohammadi, K. Mohammadi, *Fast and efficient mesoporous adsorbents for the separation of toxic compounds from aqueous media*, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 965–972.

[92]. J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu, *Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as novel adsorbent for aqueous heavy metals removal*, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2010) Accepted Manuscript.

[93]. J. Fuliu, Z. Shanzhao, G. Binjiang, *Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water*, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 6949–6954.

[94]. W. Yantasee et al, *Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles*, *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 5114-5119.

[95]. C.Z. Huang, B. Hu, *Silica-coated magnetic nanoparticles modified with gammamercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, CuHg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determinati.*

[96]. P. I. Girginova, A. L. Daniel-da-Silva, C. B. Lopes, P. Figueira, M. Otero, V.S. Amaral, E. Pereira, T. Trindade, *Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg<sup>2+</sup> from water*, *Journal of Colloid and Interface Science* 345 (2010) 234–240.