



دانشگاه زابل

مدیریت تحصیلات تکمیلی

دانشکده کشاورزی

گروه مهندسی آب

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد گرایش آبیاری و زهکشی

حذف منگنز از محیط آبی توسط کربن فعال، زئولیت طبیعی و اصلاح شده در حضور یون‌های آهن، کروم و آلومینیوم

استاد راهنما

دکتر زمان شامحمدی حیدری

استاد مشاور

دکتر پرویز حقیقت جو

تهیه و تدوین

عادل اصفهانی

مهر ۱۳۸۹



المم عجل لولیک الفرج

تقدیم به محضر امام عصر، مهدی موعود عجل الله تعالی فرجه شریف که با آمدنش عدل و محبت در جهان حکم فرما خواهد شد.

و

تقدیم به برهاترین کنج های عالم

پدر عزیزم

استاد اولم، که وجود پر مهرش تکیه گاهم، روشنائی دلش فروغ راهم و دیای یکران صبرش آرامش وجودم است. عزیزم که محبت را به من آموخت و نهال وفاداری، اخلاص و گذشت را در دلم کاشت. با وجودش چون خورشیدی پر مهر بهواره به قلم روشنائی و گرمی بخشید و راهنا، تکیه گاه و مشوق اصلی من در راه تحصیل بوده است.

مادر مهربانم

یکنازی که بزرگوارانه و بی دریغ جان نهاد تا جان گیرم. سرچشمه عطف و الگوی سگیانی و زیباترین و پر مفهوم ترین منظر محبت است. عزیزم که سیای مهربان و پرکنشش بهواره قوتم بخشید تا که درت غمی، التهاب نیازی، سایش و فرسایشی مرا از رفیق باز ندارد. زندگی ام برایش همه رنج و وجودش برایم همه مهر بوده.

اگر توانایی تقدیم نام جهان را به پدر و مادر عزیزم داشتم جبران ذره ای از زحمات و محبت ایشان مقدور نبود.

تقدیم به خواهر و برادر عزیزم

آنان که به تامی، محبت و عاطفه هستند.

مرا برای پاس از زحماتشان نیست، مگر آرزوی سگوفاشدن بخطه به خطه غنچه های خوشبختی شان.

و تقدیم به

آنان که هنوز هم تکیه ای از آسمان در چشمانشان و جرعه ای از دریا در دستانشان و تجسمی زیبا از گل های سرخ در معبد نیلوفری دلهایشان به یادگار مانده است.

پاسکزاری

خداوند متعال را سپاس می گویم که به من شایستگی قدم نهادن در راه علم و خشدین شیرینی طعم حقایق را عطا فرمود. به شمر رسیدن این پایان نامه مرهون محکم و بهیاری دوستان و عزیزانی است که لازم می دانم در این جاز آنها تقدیر و تشکر نمایم. ولیس للانسان ماسعی.

سرپاس بر آستان حق تعالی می سایم که توفیق عطا فرمود تا این تحقیق را به اتمام برسانم و گامی هر چند کوچک در جهت تحقیق و پژوهش بردارم. تلاش حاصله همه ی سرورانی را که یاریم دافند و از لطفشان مستفیض شدم را ارج می نمم و از خداوند منان تمنای بهروزی برای ایشان دارم. اکنون بر خود لازم می دانم که از استاد بزرگوار و فرزانه ام جناب آقای دکتر زمان شامیری حیدری که در طول انجام این تحقیق از رهنمودهای علمی و علی ارزشمندشان بهره مند شدم صمیمانه پاسکزاری نمایم. همچنین از جناب آقای دکتر پرویز حصیقت جو به خاطر تجارب ارزنده شان تشکر می کنم. از جناب آقای دکتر محمود ضالمایلی نیا که زحمت داوری پایان نامه را بر عهده داشتند و نیز از جناب آقای دکتر فرزا حسن پور به عنوان ناینده تحصیلات تکمیلی تشکر می کنم.

در پایان از تمامی سروران عزیزم، خانم افسانه برخوردار (کارشناس آزمایشگاه شیمی تجزیه) و آقایان: بهیمن ناد، مسلم محمدری، بشیر آقا جانی و محمد اکبری کمال تشکر و قدردانی را دارم.

عادل اصغمانی

مهرماه یکم زار و صد و هشتاد و نه

حذف منگنز از محیط آبی توسط کربن فعال، زئولیت طبیعی و اصلاح شده در حضور یون‌های آهن، کروم و آلومینیوم

چکیده

ارتقاء سطح صنعتی شدن جوامع و افزایش شهرنشینی باعث بروز مشکلات جدید و متفاوت اکولوژیکی گردیده است. بنابراین حفظ محیط زیست از اهمیت بیشتری برخوردار می‌گردد. تخلیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین آب‌های سطحی را جهت مصارف آشامیدنی و کشاورزی نامناسب می‌سازد. در این تحقیق، از جاذب‌های کربن فعال، زئولیت طبیعی و اصلاح شده برای حذف یون‌های منگنز از محیط آبی در دو حالت تک عنصری و ترکیبی استفاده شد. زئولیت از معادن استان سمنان استخراج و مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا مشخصات فیزیکی و شیمیایی هر کدام از جاذب‌ها با استفاده از آزمون طیف FT-IR تعیین شد. برای زئولیت نیز بصورت جداگانه با استفاده از آزمون XRD و XRF مشخصات فیزیکی و شیمیایی تعیین شد. در ابتدا آزمایش‌های pH بر روی هر دو نوع محلول آبی در دمای آزمایشگاه، دور اختلاط ۱۵۰ دور در دقیقه، غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۶ ساعت و دامنه pH از ۳ تا ۸ برای هر سه جاذب انجام شد. pH بهینه محلول تک عنصری و ترکیبی برای کربن فعال، زئولیت طبیعی و اصلاح شده به ترتیب برابر با ۶، ۵ و ۵ تعیین شد. سپس آزمایش‌های مربوط به سینتیک جذب انجام شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش زمان تماس مقدار جذب منگنز افزایش می‌یابد و بعد از زمان تعادل تقریباً ثابت باقی می‌ماند. زمان تعادل برای هر سه جاذب تعیین شد و نتایج نشان داد کربن فعال و زئولیت اصلاح شده در هر دو محلول دارای زمان تعادل مساوی می‌باشند. حداکثر مقدار جذب منگنز برای کربن فعال، زئولیت طبیعی و اصلاح شده در غلظت ورودی ۲ میلی‌گرم بر لیتر در محلول تک عنصری، به ترتیب برابر با ۱/۹۵، ۱/۲۷ و ۱/۵ میلی‌گرم بر گرم و در محلول ترکیبی برابر با ۱/۵۴، ۱/۵۲ و ۱/۳۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مدل سینتیک هو و همکاران، لاگرگرن و اورامی بر داده‌های سینتیک هر سه جاذب برازش داده شد و مشاهده شد که در هر سه جاذب مدل اورامی و لاگرگرن داده‌های آزمایش را بهتر توصیف کردند. آزمایش‌های ایزوترم جذب در دمای آزمایشگاه و pH بهینه انجام شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که مدل ایزوترم فروندلیچ از برازش بهتری نسبت به مدل لانگمویر برخوردار است. در این تحقیق تاثیر آهن بر روی جذب منگنز نیز بصورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فقط در حالتی که غلظت آهن بیشتر از منگنز باشد مقدار جذب منگنز توسط زئولیت کاهش پیدا می‌کند. در ادامه با بررسی جذب سینتیک آهن و منگنز در محلول ترکیبی در غلظت‌های ۲، ۵، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مشخص شد که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب آهن (۸/۰۸) و منگنز (۷/۹۲۸) برای زئولیت طبیعی برابر است. این نتیجه نشان داد که هر جاذب برای هر عنصر دارای یک ظرفیت مشخص است که این به شعاع هیدراسیون هر عنصر مربوط می‌گردد. سطح ویژه هر جاذب با روش جذب متیلن بلو اندازه گیری شد و برای زئولیت طبیعی ۱۲/۵۸۱ و زئولیت اصلاح شده ۱۳/۴۵۳ متر مربع بر هر گرم بدست آمد. در انتها رابطه میان سطح ویژه جاذب‌ها و ظرفیت هر کدام تعیین شد و مشخص شد بین این دو مولفه رابطه معنی داری برقرار است.

کلید واژه: XRD، XRF، FT-IR، زئولیت سمنان، منگنز، آهن، سینتیک، ایزوترم، جذب سطحی

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- انتخاب ژئولیت برای حذف منگنز..... ۲
- ۱-۲- منگنز، بعنوان آلاینده منابع آب..... ۳
- ۱-۳- استانداردهای بهداشتی غلظت منگنز..... ۴
- ۱-۴- اهداف تحقیق..... ۴

فصل دوم: مروری بر منابع

- ۲-۱- اهمیت تصفیه پسابها..... ۷
- ۱-۱-۱- فاضلاب‌های صنعتی..... ۸
- ۱-۱-۲- فلزات سنگین..... ۸
- ۱-۱-۳- اثرات زیست محیطی فلزات سنگین..... ۸
- ۱-۱-۴- منگنز..... ۱۰
- ۲-۲- جذب سطحی..... ۱۱
- ۲-۲-۱- فرآیند جذب..... ۱۲
- ۲-۳- انواع جاذب‌ها..... ۱۲
- ۲-۳-۱- کربن فعال..... ۱۲
- ۱-۱-۳-۱- استفاده از کربن فعال در حذف فلزات سنگین..... ۱۳
- ۲-۳-۲- استفاده از ضایعات ارزان قیمت در تصفیه فاضلاب..... ۱۵
- ۲-۳-۳- استفاده از فرآورده‌های جنبی محصولات کشاورزی به عنوان جاذب..... ۱۵
- ۲-۳-۳-۱- جاذب‌های طبیعی در حذف فلزات سنگین..... ۱۶
- ۲-۳-۴- ژئولیت..... ۱۸
- ۲-۳-۴-۱- کاربرد ژئولیت در حذف فلزات سنگین و منگنز..... ۱۹
- ۲-۳-۴-۲- استفاده از ژئولیت در حذف فلزات سنگین..... ۲۲

فصل سوم: مواد و روش‌ها

- ۳-۱- روشهای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب..... ۲۶
- ۳-۱-۱- روش‌های شیمیایی حذف فلزات سنگین..... ۲۶
- ۳-۱-۲- روش‌های فیزیکی حذف فلزات سنگین..... ۲۷
- ۳-۱-۳- روش‌های بیولوژیکی حذف فلزات سنگین..... ۲۷
- ۳-۲- کربن فعال..... ۲۸
- ۳-۲-۱- ویژگی‌های کربن فعال..... ۲۹
- ۳-۳- ژئولیت..... ۳۰
- ۳-۳-۱- انواع ژئولیت‌ها..... ۳۱
- ۳-۳-۲- ساختار ژئولیت‌ها..... ۳۲
- ۳-۳-۳- ترکیب شیمیایی ژئولیت‌ها..... ۳۳
- ۳-۳-۴- کاربردهای ژئولیت..... ۳۳
- ۳-۴- خواص منگنز..... ۳۴
- ۳-۴-۱- اثرات منگنز..... ۳۵

۳۵	۱-۴-۳- اثرات فیزیولوژیکی منگنز.....
۳۵	۲-۴-۳- اثرات زیست محیطی منگنز.....
۳۵	۵-۳- تهیه جاذب‌ها.....
۳۵	۱-۵-۳- کربن فعال.....
۳۶	۲-۵-۳- تهیه جاذب زئولیت.....
۳۷	۳-۵-۳- تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی زئولیت سمنان.....
۳۷	۴-۵-۳- تعیین پیوندهای شیمیایی تشکیل دهنده جاذب‌ها.....
۳۷	۶-۳- تهیه محلول یون‌های فلزی.....
۳۸	۷-۳- تعیین pH بهینه جذب برای جاذب کربن فعال.....
۳۹	۸-۳- سطح ویژه جاذب.....
۴۰	۱-۸-۳- اندازه گیری سطح ویژه جاذب به روش جذب متیلن بلو.....
۴۰	۹-۳- آزمایش‌های ناپیوسته.....
۴۱	۱-۹-۳- آزمایش‌های جذب سینتیک.....
۴۲	۲-۹-۳- آزمایش‌های جذب ایزوترم.....
۴۳	۱۰-۳- فرآیند جذب سطحی.....
۴۵	۱۱-۲- عوامل مؤثر بر فرآیند جذب.....
۴۶	۱-۱۱-۳- تلاطم.....
۴۶	۲-۱۱-۳- اندازه ذرات جاذب.....
۴۶	۳-۱۱-۳- حلالیت ماده جذب شونده.....
۴۷	۴-۱۱-۳- اندازه مولکول‌های ماده جذب شونده.....
۴۷	۵-۱۱-۳- درجه اسیدی.....
۴۸	۶-۱۱-۳- دما.....
۴۸	۷-۱۱-۳- مدت زمان تماس.....
۴۹	۸-۱۱-۳- غلظت فلزات سنگین.....
۴۹	۹-۱۱-۳- مقدار جاذب.....
۴۹	۱۰-۱۱-۳- اثر عوامل دیگر در فرآیند جذب.....
۵۰	۱۲-۳- مدل‌های جذب.....
۵۰	۱-۱۲-۳- معادلات غیرتعادلی یا سینتیک.....
۵۰	۱-۱-۱۲-۳- مدل لاگرگرن.....
۵۱	۲-۱-۱۲-۳- مدل هو و همکاران.....
۵۲	۳-۱-۱۲-۳- مدل آورامی.....
۵۲	۲-۱۲-۳- معادلات تعادلی یا ایزوترم‌های جذب.....
۵۳	۱-۲-۱۲-۳- مدل ایزوترم لانگمویر.....
۵۵	۳-۲-۱۲-۳- مدل ایزوترم فروندلیچ.....
۵۷	۱۳-۳ ضریب نشر.....
۵۷	۱۴-۳ معیار ارزیابی مدل‌ها.....

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱- بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی زئولیت سمنان.....	۵۹
۴-۱-۱- نتایج آزمون XRD.....	۵۹
۴-۱-۲- بررسی پیوندهای شیمیایی تشکیل دهنده جاذبها با استفاده از آزمون FT-IR.....	۶۴
۴-۱-۲-۱- تحلیل آزمون FT-IR زئولیت طبیعی قبل از فرآیند جذب.....	۶۶
۴-۱-۲-۲- تحلیل آزمون FT-IR زئولیت طبیعی بعد از فرآیند جذب.....	۶۷
۴-۱-۲-۳- تحلیل آزمون FT-IR زئولیت اصلاح شده با کلرید سدیم.....	۶۸
۴-۱-۲-۴- تحلیل آزمون FT-IR کربن فعال پودری.....	۶۹
۴-۱-۳- سطح ویژه جاذبها با استفاده از روش جذب متیلن بلو.....	۷۱
۴-۲- اثر pH بر جذب منگنز.....	۷۴
۴-۲-۱- اثر pH بر مقدار جذب منگنز.....	۷۴
۴-۲-۱-۱- اثر pH بر مقدار جذب منگنز در محلول تک عنصری.....	۷۴
۴-۲-۱-۲- اثر pH بر مقدار جذب منگنز در محلول ترکیبی.....	۷۶
۴-۳- آزمایش های جذب سینتیک.....	۷۸
۴-۳-۱- تعیین زمان تعادل جذب منگنز در حالت تک عنصری.....	۷۸
۴-۳-۲- تعیین زمان تعادل جذب منگنز در محلول ترکیبی.....	۸۰
۴-۴- واسنجی مدل های جذب سینتیک.....	۸۱
۴-۴-۱- برازش مدل های سینتیک برای جاذب کربن فعال در محلول تک عنصری.....	۸۲
۴-۴-۲- برازش مدل های سینتیک برای جاذب زئولیت طبیعی در محلول تک عنصری.....	۸۳
۴-۴-۳- برازش مدل های سینتیک برای جاذب زئولیت اصلاح شده در محلول تک عنصری.....	۸۴
۴-۴-۴- برازش مدل های سینتیک برای جاذب کربن فعال در محلول ترکیبی.....	۸۵
۴-۴-۵- برازش مدل های سینتیک برای جاذب زئولیت طبیعی در محلول ترکیبی.....	۸۶
۴-۴-۶- برازش مدل های سینتیک برای جاذب زئولیت اصلاح شده در محلول ترکیبی.....	۸۷
۴-۵- ضریب نشر.....	۸۹
۴-۶- مطالعات جذب ایزوترم.....	۸۹
۴-۶-۱- مطالعات جذب ایزوترم برای غلظت ۲ میلیگرم بر لیتر برای هر دو محلول.....	۹۱
۴-۶-۱-۱- بررسی علل ضعف مدل لانگمویر در برازش دادهها در غلظت های کم.....	۹۲
۴-۶-۲- بررسی مدل های جذب ایزوترم برای غلظت ۱۰ میلیگرم بر لیتر.....	۹۵
۴-۶-۲-۱- مطالعات جذب ایزوترم توسط جاذب کربن فعال (محلول تک عنصری).....	۹۵
۴-۶-۲-۲- مطالعات جذب ایزوترم توسط جاذب زئولیت طبیعی (محلول تک عنصری).....	۹۶
۴-۶-۲-۳- مطالعات جذب ایزوترم توسط جاذب زئولیت اصلاح شده (محلول تک عنصری).....	۹۷
۴-۶-۲-۴- مطالعات جذب ایزوترم توسط جاذب کربن فعال (محلول ترکیبی).....	۹۸
۴-۶-۲-۵- مطالعات جذب ایزوترم توسط جاذب زئولیت طبیعی (محلول ترکیبی).....	۹۹
۴-۶-۲-۶- مطالعات جذب ایزوترم توسط جاذب زئولیت اصلاح شده (محلول ترکیبی).....	۱۰۰
۴-۶-۳- پارامتر R_L در مورد استفاده از مدل لانگمویر.....	۱۰۵
۴-۷- بررسی اثر رقابتی آهن بر روی جذب منگنز.....	۱۰۵
۴-۷-۱- آزمایش های سینتیک.....	۱۰۶

۱۱۰ ۲-۷-۴- آزمایش‌های ایزوترم
۱۱۰ ۸-۴- تعیین رابطه بین سطح ویژه و ظرفیت جاذب
۱۱۲ ۱۰-۴- نتایج کلی
۱۱۴ ۱۱-۴- پیشنهادها
۱۱۶ منابع



فصل اول

مقدمه

وقتی تأمین آب شیرین تجدید شونده، پاسخگوی نیازهای فعالیتهای کشاورزی، صنعتی و مصارف شهری نباشد، ناگزیر توجه بشر بسوی پیدا کردن گزینههای دیگر جلب خواهد شد که از آن جمله می‌توان به پسابهای تصفیه شده، فاضلاب شهری، آب دریای نمک زدایی شده و دیگر آبهای غیرمعارف اشاره کرد (Goosen and Shayya, 1990). منابع آبی جهان بالغ بر $1/4$ میلیارد کیلومتر مکعب می‌باشد که ۳۵ میلیون کیلومتر مکعب ($2/5$ درصد) آن را آبهای شیرین بصورت یخچال‌ها، ذخایر برف و یخ، آبهای زیرزمینی، دریاچه‌های آب شیرین و رودخانه‌ها تشکیل می‌دهد. از این مقدار فقط ۴۱ کیلومتر مکعب ($0/117$ درصد) پس از تبخیر باقی می‌ماند که ۳۳ تا ۳۴ درصد آن برای استحصال و استفاده در بخش‌های مختلف (شرب، کشاورزی و صنعت) مورد استفاده قرار می‌گیرد که ۷۰ درصد آن به مصرف کشاورزی اختصاص دارد (جهانی، ۱۳۷۳).

مصرف فعلی آب کشاورزی ایران به ۷۵ میلیارد مترمکعب در سال می‌رسد. با توجه به سطح زیر کشت آبی، به نظر می‌رسد سالانه در حدود پانزده هزار مترمکعب در هر هکتار مصرف می‌شود (بای بوردی، ۱۳۷۳). در این راستا می‌توان از مصرف آب‌های با کیفیت پایین یا غیر معارف بهره گرفت. هم‌اکنون بیش از ۳۰۰ هکتار از مزارع گندم، جو، یونجه و سورگوم اطراف تصفیه‌خانه زابل با پساب خروجی این تصفیه‌خانه آبیاری می‌گردد (حقیقت جو، ۱۳۷۲). آلودگی فاضلاب‌ها با یون‌های فلزات سنگین یکی از مشکلات بزرگ زیست محیطی می‌باشد (Ahmadi-Asbchin et al, 2008). پساب‌های صنعتی منبع وسیعی از انواع مختلف آلودگی فلزات در آب‌های طبیعی را تشکیل می‌دهند. روش‌های مختلفی برای تصفیه آب و فاضلاب وجود دارد. اکسایش، کاهش، ترسیب، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی و جذب توسط کربن فعال از جمله این روش‌ها می‌باشند (Madhava et al, 2006؛ جمالی ارمندی، ۱۳۸۷؛ Aydin et al, 2008).

مطالعه و کاربرد جاذب کربن فعال در تصفیه آب و فاضلاب از سال ۱۸۸۳ میلادی در آمریکا مورد استفاده قرار گرفته است. جاذب‌های دیگر اگر چه قابلیت کربن فعال را در جذب آلاینده‌ها ندارد ولی هزینه تهیه ناچیز آنها باعث توجه دانشمندان به استفاده از این مواد شده است (شامحمدی حیدری، ۱۳۸۶).

اخیراً برخی از ضایعات کشاورزی مانند برگ درخت سرخس، خاک اره، پوسته شلتوک، کاه گندم، چوب ذرت و غیره به طور گسترده‌ای برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (Zheng *et al*, 2008).

استفاده از زئولیت‌های طبیعی و اصلاح شده در حال حاضر بعلت قابلیت خوب آنها در جذب فلزات سنگین و همچنین هزینه کم استخراج و تولید مورد توجه محققین قرار گرفته است (Hadjivanov *et al*, 2010).

۱-۱- انتخاب زئولیت برای حذف منگنز

بطور طبیعی زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های هیدراته با ظرفیت تبادل کاتیونی بالا هستند (Kuleyin, 2007). جذب آرسنیک با زئولیت‌های طبیعی به طور وسیعی در سال‌های اخیر به علت ارزان بودن و فراوانی آنها در طبیعت، مطالعه شده است (Dousova *et al*, 2006; Haton *et al*, 2007). زئولیت‌های طبیعی در مناطق مختلف جهان وجود دارند و با توجه به مقدار آلومینیوم موجود در آنها ظرفیت تبادل یونی آنها تغییر می‌کند (Chutia *et al*, 2009). زئولیت‌ها جاذب‌های مناسبی هستند که می‌توانند به آسانی کاتیون‌های فلزی با بارهای مثبت را جذب کنند (Que and Zheng, 2009). ظرفیت تبادل یونی بالا، سطح ویژه وسیع و قیمت ارزان زئولیت‌ها باعث استفاده گسترده از آنها به عنوان جاذب فلزات سنگین گردیده است (Ahmaruzzaman, 2008). زئولیت‌ها، کانی‌های معدنی متخلخل با مواد اولیه شامل سیلیس (Si^{4+}) و آلومینیوم (Al^{3+}) بوده که بر روی سطح خارجی خود دارای بار منفی می‌باشند و با کاتیون‌های موجود در زمین (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} و Mg^{2+}) خنثی می‌گردند (Doula, 2006; Erdem *et al*, 2004). گفتنی است که زئولیت از سنگ‌های معدنی موجود در ایران است که به مقدار زیاد و با هزینه بسیار کم در دسترس می‌-

باشد، حرمک زاهدان، گرمسار سمنان، معادن فیروزکوه و سوادکوه در استان تهران و مازندران از جمله نقاطی هستند که می‌توانند تامین کننده این جاذب ارزان قیمت باشند.

۱-۲- منگنز، بعنوان آلاینده منابع آب

فلز منگنز معمولاً در آبهای سطحی و زیر زمینی بصورت یون دو ظرفیتی یافت شده و می‌تواند عاملی برای آلودگی این منابع باشد. یون منگنز در حال حاضر در پساب بسیاری از کارخانه‌های صنعتی از قبیل کارخانه‌های تولیدکننده باتری خشک، شیشه و سرامیک، رنگ سازی، کبریت سازی و مواد اولیه نقاشی بصورت پیرولوسیت (MnO_2) اصلاح شده، کارخانه‌های تولید ورقه‌های گالوانیزه و بعنوان کاتالیزر در صنایع پتروشیمی یافت می‌گردد (Meena et al, 2008; Pandy and Seth, 1985؛ نوروزی فر و همکاران، ۱۳۸۷). حرکت آب از میان سنگ‌های حاوی این فلز نیز می‌تواند باعث انتقال آن به آب‌های زیرزمینی گردد (Roccaro et al, 2007). در بررسی‌های به عمل آمده بر روی کیفیت زه‌آب‌های خروجی از زهکش‌ها و فاضلاب شهری منطقه سیستان مشخص شد میزان منگنز، آهن، سرب، نیکل و روی بیشتر از حد مجاز می‌باشد. نتایج نشان داد میزان منگنز در آب شرب شهری در زمان صبح نیز در حدود ۱/۵۵ میلی‌گرم بر لیتر است که از حد استاندارد بیشتر می‌باشد. همچنین نتایج مطالعات شامحمدی حیدری در سال ۱۳۸۶ نشان می‌دهد که غلظت منگنز و آهن در پساب خروجی از کارخانه کاغذ سازی پارس در استان خوزستان، بترتیب ۲/۷۷ و ۴/۱۸۰ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. در جدول (۱-۱) غلظت برخی از عناصر سنگین موجود در زهکش‌ها، و فاضلاب شهر زابل ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود غلظت برخی از عناصر موجود از حد استاندارد بیشتر می‌باشد. آهن و کروم و آلومینیوم نیز به علت آلاینده‌گی، همراهی منگنز در اکثر پساب‌ها انتخاب شدند.

جدول ۱-۱ غلظت برخی عناصر موجود در پسابهای شهرستان زابل

غلظت عناصر (میلیگرم بر لیتر)	نیکل	منگنز	آهن	روی
فاضلاب شهری (آبیاری مزارع)	۱/۵۴	۰/۸۷	۳/۸۶	۰/۷۹
گودال دفع فاضلاب	۳/۱۲۹	۱/۵۸	۴/۹۱	۱/۲۳
زهکش‌های مزارع	۱/۳۲۴	۱/۲۳	۲/۹۴	۰/۱۳۱

۳-۱- استانداردهای بهداشتی غلظت منگنز

سازمان بهداشت جهانی (WHO^۱) حداکثر غلظت قابل قبول منگنز در آب آشامیدنی را برابر با ۱ میلی-گرم در لیتر توصیه کرده است (Bartram and Ballanco, 1996).

در کشور برزیل بیشترین مقدار استاندارد منگنز موجود در آب‌های آشامیدنی ۰/۱ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شده است و بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده امریکا مقدار مجاز منگنز در آب شرب ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر تعیین شده است (Taffarel and Rubio, 2009). استاندارد کیفی آب آشامیدنی در ایران نیز مقدار مجاز منگنز را در آب آشامیدنی، مصارف صنعتی و کشاورزی بترتیب ۰/۵، ۱-۲ و ۱ میلیگرم بر لیتر تعیین کرده است (استاندارد کیفیت آب آشامیدنی، ۱۳۷۱).

۴-۱- اهداف تحقیق

هدف اصلی از انجام این تحقیق، ارائه راه‌کاری برای کاهش یون منگنز از پساب‌ها و تعیین قابلیت‌های زئولیت ایرانی بعنوان جاذب ارزان قیمت، در تصفیه پساب‌ها است.


^۱ - World Health Organization

اهداف دیگر این تحقیق که بصورت زیر نمایش داده شده است:



مقایسه فرآیند جذب منگنز از محلول آبی توسط جاذب‌های کربن فعال و زئولیت کلینوپتیلولایت^۱ موضوع اصلی پایان نامه حاضر می‌باشد. بنظر می‌رسد استفاده از زئولیت طبیعی به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف منگنز از محلول آبی در مقایسه با جاذب کربن فعال موثر واقع گردد، این مسئله بخصوص در غلظت‌های پایین مشهود می‌باشد. در این رابطه پارامترهای مرتبط با فرآیند جذب نظیر زمان تماس مناسب و pH بهینه مورد بررسی قرار گرفت، مدل‌های لاگرگرن، هو وهمکاران و اورامی بر نتایج آزمایش‌های جذب سینتیک برآزش داده شد و ضرایب مدل‌ها بدست آمد و مدل ارجح انتخاب گردید. مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ نیز بر داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب ایزوترم در غلظت ۲ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برآزش داده شدند. با استفاده از روش جذب متیلن بلو^۲ سطوح جاذب‌ها تعیین شد و رابطه میان سطح ویژه جاذب‌ها ظرفیتشان بدست آمد. نهایتاً با توجه به نتایج بدست آمده پیشنهادهای لازم در این مورد ارائه گردید.

1 . Clinoptilolite
2 . Methylen Blue



فصل دوم
مروری بر منابع

با توجه به افزایش جمعیت و توسعه شهرنشینی و به دنبال آن رشد صنایع و تکنولوژی، امروزه پساب صنایع به ویژه صنایع شیمیایی که از حجم بسیار بالایی هم برخوردار است، سلامت محیط زیست را به مخاطره انداخته است. از این رو حذف آلاینده‌ها از پساب صنایع شیمیایی و قابل استفاده نمودن آب آن، هم باعث کمک به حفظ محیط زیست می‌شود و هم در این برهه از زمان که با کمبود ذخایر آبی مواجه هستیم و آب‌های سطحی و زیرزمینی دیگر تکافوی نیازهای موجود را نمی‌دهد، به رفع این نیاز بشری کمک می‌کند و از این رهگذر تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر کاهش هزینه‌های اولیه دارد. لذا با در نظر گرفتن نیازهای تکنولوژی مدرن، علاوه بر استفاده از آب‌های سطحی و سفره‌های زیرزمینی استفاده مجدد از آب‌های استفاده شده کاملاً محسوس است. بر این اساس تحقیقات گسترده‌ای بر روی پساب‌های شهری و صنعتی انجام شده تا امکان بازیافت مجدد آنها صورت پذیرد (نیک روان شلمانی، ۱۳۸۲).

۱-۲- اهمیت تصفیه پساب‌ها

با وجود این که استفاده از فاضلاب‌ها از دیرباز جایگاه ویژه‌ای در کشاورزی داشته، امروزه به دلیل تغییر کیفی فاضلاب و ورود آلاینده‌هایی نظیر پساب‌های صنعتی، شوینده‌ها و مواد سمی، به تدریج جایگاه آن در بهبود خواص و باروری خاک کاهش یافته، تا جایی که به عنوان یک آلاینده خاک مطرح گردیده و سبب بهم زدن اکوسیستم‌های طبیعی می‌گردد (سمنار شاد، ۱۳۷۸).

بنابراین، به دلیل اجرای تدابیر مختلف برای توسعه و بهره‌برداری از منابع آب جدید، به خصوص در بخش کشاورزی، فاضلاب‌های تصفیه شده صنعتی، شهری و کشاورزی می‌توانند به عنوان منابع بالقوه آب مورد توجه و مصرف قرار گیرند (اسدی، ۱۳۸۱).

۱-۱-۲- فاضلاب‌های صنعتی

فاضلاب‌های صنعتی عموماً حاوی ترکیبات و مواد سمی مضر و نامطلوبی از قبیل حلال‌ها، سیانیدها، مواد آلی و معدنی معلق، روغن و گریس و فلزات سنگین می‌باشند که اگر میزان هر یک از این اجزاء از حد مجاز بیشتر شوند، مواد آلاینده نامیده می‌شوند (معلم، ۱۳۷۷). ظهور بیماری ایتائی- ایتائی در ژاپن به علت ورود فاضلاب‌های حاوی کادمیم به کشتزارهای برنج، ایجاد بیماری میناماتا در همین کشور در اثر آلودگی آب خلیج میناماتا به فاضلاب حاوی جیوه که باعث مرگ افراد زیادی شد. مرگ میلیون‌ها آبزی در رودخانه زرچوب گیلان به علت آلوده شدن به فاضلاب حاوی سیانور ناشی از صنایع الکترونیکی نمونه این حوادث خطرناک است (سیاحتی اردکانی، ۱۳۷۸).

۲-۱-۲- فلزات سنگین

فلزات سنگین عمدتاً به گروهی از فلزات اطلاق می‌گردد که چگالی آنها بیش از ۶ گرم بر سانتیمتر مکعب باشد. این عبارت معمولاً به عناصری از قبیل کادمیوم (Cd)، کروم (Cr)، مس (Cu)، جیوه (Hg)، منگنز (Mn)، نیکل (Ni)، سرب (Pb)، روی (Zn)، وانادیم (V)، آهن (Fe) و فلزات دیگر که معمولاً در ارتباط با مسایل آلودگی و سمی قرار دارند اطلاق می‌گردد (بیانی کلاگری، ۱۳۸۰).

۳-۱-۲- اثرات زیست محیطی فلزات سنگین

فلزات سنگین در بیشتر نقاط دنیا در غلظت‌های متفاوت به عنوان آلوده کننده محیط زیست مطرح بوده و از طریق تخلیه پساب‌های صنعتی، مصرف سوخت، تخلیه فاضلاب‌های شهری، مصرف لجن حاصل از تصفیه فاضلاب، به محیط وارد می‌شوند (صبحی، ۱۳۷۷).

امروزه از فلزات سنگین در بسیاری از صنایع و تکنولوژی‌های مهم استفاده می‌شوند. در نتایجی این فعالیت‌ها و تولید پساب‌های صنعتی آلوده، مواد زاید و مضر برای سلامتی انسان و محیط زیست در محیط گسترده می‌شود (Dursun, 2006).

علاوه بر آسیب های زیست محیطی و مضراتی که برای این آلودگی ها می توان متصور بود، سم این عناصر خطرانی را نیز برای سایر موجودات زنده نیز می تواند در برداشته باشد. آسم شدید و تاول پوستی نارسایی کبد و دستگاه گوارشی، پارکینسون و اختلالات سیستم عصبی نیز از آثار سم این فلزات بر روی بدن موجودات زنده می باشد (Roccaro et al, 2007; Dal Bosco et al, 2006).

با توجه به اثرات زیان آور تخلیه پساب های حاوی فلزات سنگین به محیط زیست و موجودات زنده، استانداردهای خروجی فاضلاب ها از طرف سازمان های حفاظت محیط زیست و EPA^۱، جهت تخلیه فاضلاب های صنعتی به منابع مختلف ارائه شده است (سازمان حفاظت محیط زیست، ۱۳۷۳).

جدول (۱-۲) مقادیر حداکثر میزان غلظت مجاز مواد آلوده کننده جهت تخلیه فاضلاب های صنعتی بر منابع مختلف را که توسط سازمان محیط زیست - معاونت تحقیقاتی - دفتر محیط زیست انسانی در سال ۱۳۷۳ ارائه شده، نشان می دهد (توکلی، ۱۳۷۸). در همین راستا، حد مجاز عناصر کمیاب در پساب تصفیه شده فاضلاب ها بر پایه تأثیر کوتاه مدت و دراز مدت کیفیت آب آبیاری به طریق سطحی توسط سازمان FAO در سال ۱۹۷۸ گزارش شده است که در جدول (۲-۲) آمده است (Assano, 1998).

جدول ۱-۲ حد مجاز آلاینده ها در پساب های شهری و صنعتی جهت تخلیه در پذیرنده های گوناگون (توکلی، ۱۳۷۸)

مصارف کشاورزی و آبیاری (mg/l)	تخلیه به چاه (mg/l)	تخلیه به آب های سطحی (mg/l)	مواد آلوده کننده
۱	۱	۰/۵	کروم
۳	۳	۳	آهن
۱	۱	۱	منگنز
۲۰۰	۶۰	۶۰	COD
۸/۵ - ۶	۹ - ۵	۸/۵ - ۶/۵	pH

جدول ۲-۲ حدود مجاز عناصر شیمیایی بر حسب میلی گرم بر لیتر در پساب‌های تصفیه شده فاضلاب‌ها برای آبیاری به روش

سطحی (Assano, 1998)

نام عنصر	کاربرد درازمدت *	کاربرد کوتاه‌مدت **
آلومنیوم	۵	۲۰
کروم	۰/۱	۱
آهن	۵	۲۰
منگنز	۰/۲	۱۰

* برای مصارف مستمر در انواع خاک‌ها

** برای کاربرد تا بیست سال در خاک‌های ریز بافت با واکنش pH خنثی تا قلیایی

۴-۱-۲- منگنز

منگنز از ماقبل تاریخ مورد استفاده بوده است. رنگهایی که از رنگدانه‌های دی‌اکسید منگنز ساخته شده‌اند، به ۱۷۰۰ قبل از میلاد برمی‌گردند. مصریان و رومیان، از ترکیبات این عنصر در شیشه‌سازی، چه برای رنگ‌آمیزی آن و چه برای از بین بردن رنگ آن استفاده می‌کردند. منگنز که می‌توان آنرا در کانی‌های آهن یافت، توسط اسپارته‌ها بکار می‌رفت. بعضی افراد بر این باورند که سختی استثنائی فولاد اسپارتان، ناشی از تولید ناخواسته یک آلیاژ آهن - منگنز می‌باشد. در قرن ۱۷، ابتدا "Glauber" شیمیدان آلمانی، یک معرف آزمایشگاهی سودمند به نام پرمنگنات را تولید نمود. تا اواسط قرن ۱۸، از اکسید منگنز برای تولید کلر استفاده می‌شد. برای اولین بار "Scheele" شیمیدان سوئدی متوجه شد که منگنز یک عنصر است و همکارش "J. G. Gah" در سال ۱۷۷۴ با کاهش دی‌اکسید منگنز کربن، موفق به تهیه نوع خالص این عنصر گشت. تقریباً در آغاز قرن ۱۹، دانشمندان استفاده از منگنز را در فولادسازی مورد بررسی قرار دادند که آن زمان، حقوق انحصاری برای کاربردهای آن واگذار شد. در سال ۱۸۱۶ متوجه شدند، افزودن منگنز به آهن بدون تغییر در میزان شکنندگی آن، باعث استحکام بیشتر آهن می‌شود. در اثر استفاده روز افزون این عنصر در صنعت و تخلیه پساب‌های حاوی منگنز به محیط زیست به مرور این عنصر به آلاینده محیط زیست تبدیل گردید (Lide, 2010).