کاربرد تکنولوژی غشایی در تصفیه پساب صنایع آبکاری

جهاد دانشگاهی صنعتی اصفهان

مهندس محمد جعفر طاهرزاده

تکنولوژی غشائی راه حلی در حال توسعه درامر تصفیه پسآب صنایع آبکاری است . در این صنایع طی انجام بیش از یکصد نوع فرآیند مختلف ،آب مصرف میگردد. پسآب حاصل از این فرآیندها و فرآیندهای مشابهی نظیر صنایع اتومبیل سازی و صنایع تولید تخته های رنگی حاوی یونهای مختلفی میباشد که در جدول (۱) آمده است .

در اکثر این فرآیندها مواد آلی مختلفی نیز نظیر معرفهای شلاته (مانند EDTA) و مواد تمیز کننده ای مانند فرمالدئید ، ساکارین و . . . وجود دارند. مسئله اصلی در این پسآبها شرایط فیزیکی و شیمیائی حاکم بر آنهاست . pH بین صفر تا ۱۴ متغیربوده واغلب دمای محیط بسیاربالا میباشد. اختلاط پسآبها در فاز شستشو صورت میگیرد. مواد آلی بعضا" وارد واکنش شده و مواد ناشناخته پلیمری را در این محیط نامتجانس بوجود میآورند. در این مقاله مختصری از طبیعت غشاها تشریح شده و پس از آن به مصارف آنها در جداسازی پرداخته خواهد شد .

و اما یك غشاء چیست ؟ باتوجه به تکنولوژی جدید غشاهای مایع ، پاسخ به این سئوال مشکل تر میگردد. برای این پاسخ ، به تعریف Stratmann توجه میکنیم که میگوید : " یك غشاءعبارتست ازمرز جدائی بین دو فاز که ذرات مختلف بصورت انتخابی ازآن عبور میکنند" .

بطور کلی سه نوع غشاء وجود دارد :

الف : غشاهای دفعی (Exclusion) که اجازهٔ عبور به حلال میدهند ولی از عبور جامدات و ذرات حل شده جلوگیری میکنند. مثال هائی از اینگونه غشاها ، اسمزمعکوس (RO) اولترافیلتراسیون (UF) و میکروفیلتراسیون (MF) است .

ب : غشاهای مبدل یونی که برای الکترودیالیز (ED) ، دیالیز Donnan و تبدیل یونی مورد استفاده قرار میگیرند.

ج : غشاهای مایع که جدیدترین نوع غشاها بوده و به دو دسته غشاهای مایع امولیسیونی (ELM) یا غشاهای مایع Immobolized (ILM) تقسیم میشوند.

یك طراح سیستم تصفیه باید سه مسئله اصلی را بررسی کند. این سه مسئله عبارتند از فلاکس کم، فولینگ (Fouling) و مقاومتهای شیمیائی و بیولوژیکی . جداسازی به کمك غشاء از قانون Murphy تبعیت میکند ، یعنی افزایش قدرت انتخابگری با کاهش فلاکس همراه است . پس هر چه جداسازی با ابعاد کوچکتر صورت گیرد، فلاکس

کاهش می یابد . ازطرف دیگر برای تصفیه فاضلابهای صنعتی نیاز به فلاکس بالاامری اجتناب ناپذیر است . مسئله دوم هنگامی بروز میکند که ذرات یا مولکولها وارد سوراخهای غشاء شده و به اطراف یا به سطح آن می چسبند و در هر دو حالت فلاکس کاهش یافته و گاهی قدرت انتخابگری غشاء نیز تغییر میکند. مسئلهٔ سوم توانائی غشاء در مقابل شوکهای شیمیائی و بیولوژیکی است . یك غشائی که باید چند سال در سرویس باشد ، باید از موادی تشکیل شده باشد که در مقابل pH های کم یا زیاد یا اکسیدانهای قوی براحتی مقاومت کند.

غشاهای دفعی

در پدیدهٔ اسمز، یك حلال خالص یا رقیق از غشاءنیمه تراوا عبور کرده و وارد محلول غلیظ تر میشود . برای انجام عمل عکس یعنی حرکت آب از سمت محلول غلیظ به محلول رقیق (یا خالص) باید فشاری بالاتر از فشار اسمزی به محلول وارد شود ، بدین ترتیب با استفاده از روش اسمز معکوس(RO) میتوان از محلولهای غلیظ آب خالص را تهیه نمود.

اسمز معکوس یك پدیدهٔ غشائی واقعی است. اندازه سوراخهای غشاءاز یك تا ۱۰ آنگستروم بوده و از عبور مولکولهای با جرم مولکولی بزرگتر از ۳۰۰ جلوگیری میکند . اولین و بزرگترین کاربرد این مکانیزم در نمك زدائی آب است . نخستین غشاء مناسب برای این امر در سال 1960 توسط Loeb و Sourirajan از جنس استات سلولز (CA) و به شکل مدور طراحی و ساخته شد که قادر بود فلاکس مناسبی را در نمك زدائی از خود عبور دهد. اندکی پس از آن ، شرکت Dupont غشاهای مشابهی را از جنس پلی آمیدهای آروماتیکی (PA) و به شکل فیبرهای متخلخل تولید نمود. پس از آن مدلهای حلزونی توسطWestmoreland وBray طراحی و ساخته شد.

در حال حاضر غشاها سه گونه اند : CA ، PA آروماتیکی و (TFC) Thin - film composite. ازنظر شکل نیز سه نوع مختلف دردسترس میباشدکه عبارتند از لوله ای ، فیبر متخلخل و حلزونی،غشاهای (CA)به مرور زمان تخریب شده و در حملههای بیولوژیکی مسموم شده و در اختلاف pH های بزرگتر از ۷/۵ منهدم میشوند. ضمنا" مقداری از خوراك را نیز بصورت نشتی از خود عبور میدهند. غشاهای PA درpH هائی با دامنه تغییرات بیشترکار میکنند ولی درمقابل آب کلردار مقاومتی نداشته ودچار فولینگ میشوند. غشاهایTFCکه از استرهای سلولز و پلی سولفونها ساخته شده اند ، مقاومت خوبیدر مقابل مواد شیمیائی دارند. (جداول شماره ۱ و ۲)

پدیدهٔ فولینگ در انواع غشاها در شرایط مختلفی مخصوصا" در تصفیه پسآبها بروز میکند . برای مثال میزان دفع کروم شش ظرفیتی در شرایط عادی مناسب است ، اما اگر مقداری از هیدریدهای آلومینیم به آن اضافه شود ، رسوب ایجاد شده و فولینگ اتفاق میافتد.

اسمز معکوس تکنیك تثبیت شده ای در تصفیه پسآب صنایع آبکاری است . این تکنیك برای بازیابی برنج ، کروم شش ظرفیتی ، مس ، نیکل و روی بکار میرود. هدف این سیستمها حذف کامل پسآب و برگرداندن آب خالص و تغلیظ شده به پروسس میباشد، که در بعضی از موارد موفقیت کامل حاصل شده است .

هریك از غشاهای فوق الذکر ، در شرایط مختلفی بکار میروند. ولی عملا" نمیتوان یکی از آنهارا برای انواع آبکاری توصیه نمود . جدول شماره ۲ خلاصه ای از سیستمهای تصفیه پسآب را در این صنعت بدست میدهد. دراکثر این سیستمها عملیات پیش تصفیه با اولترافیلترهای ۵ میکرومتر لازم است .

Cations	Anions	Organics
$Cr^{3+,6+}$	$Cr_2O_7^{2-}$	Brighteners
$Cu^{1+,2+}$	CrO_4^{2-}	Cleaners
$Ni^{2+,3+}$	CN^{1-}	Chelating agents
$Sn^{2+,4+}$	SO_4^{2-}	Detergents
$Pb^{2+,4+}$	BF_4^{1-}	
$Au^{1+,3+}$	Cl^{1-}	
Ag^{1+}	$S_2O_8^{2-}$	
Zn^{2+}	$P_2O_7^{4-}$	
NH_4^{1+}		
Cd^{2+}		

جدول ۱ ـ ناخالصیهای احتمالی موجود درپساب صنایع آبکاری

Bath	Membrane	Configuration	No. of Installations	Zero discharge
Bright nickel	Cellulose acetate	Spiral wound	150	Yes
Nickel sulfamate				
Watts nickel				
Copper sulfate	Polyamide	Hollow fiber	12	No
	Cellulose triacetate	Spiral wound		
	Thin-film composite			
Zinc sulfate	Thin-film composite	Spiral wound	1	90%Recovery
Brass cyanide	Polyamide	Hollow fiber	5	90%Recovery
	Cellulose triacetate			
Copper cyanide	Polyamide	Hollow fiber	2	90%Recovery
Hexavalent chromium	Thin-film composite	Spiral wound	Under investigation	

Source: P. Cartwright, Plating and Surface Finishing, April 1984.

جدول ۲ ـ تأسیسات اسمز معکوس درصنایع آبکاری

اولترافیلتراسیون نیز یك تکنولوژی غشائی است که ازنظر جایگاه مابین RO و MFقراردارد. غشاهای UFمعمولا" با اندازه ذراتی که دفع میکنند تعریف میشوند و دارای سوراخهایی با اندازه های گوناگون میباشند . در تعاریف معمولا" نقطه جداسازی MF وUF ، اندازه مولکولهای ۱۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ است . معمولا" غشاهای UFقادر به جداسازی مولکولهای با ابعاد ۳۰۰ تا ۳۰۰۰۰ هستند.

اولین پیشرفت اساسی در غشاهای UF ،در همان زمان تولید غشاهای CA توسط Sourirajan و Loeb صورت گرفت و تاکنون با دوام ترین این غشاها قادر به مقاومت در مقابل آب C 80 است .

غشاهایUF برخلاف ROاز مواد پلیمری مختلفی ساخته شده و در شرایط مختلف شیمیائی وبیولوژیکی مقاوم هستند . از نظر شکل نیز عمدتا" در چهار دستهٔ تخت ، لوله ای ، فیبر متخلخل و حلزونی قرار دارند.

در این سیستمها معمولا" نرخ فلاکس مناسب است ولیکن هنگامی که محلول حاوی ماکرومولکولها باشد، دو مسئلهٔ اساسی پدیدار میشود. هنگامی که ماکرومولکولها به دیوارهٔ سوراخهای غشاء میچسبند، فولینگ بوجود آمده و قطر سوراخها کاهش یافته و پلاریزاسیون شدیدی واقع شده و ماکرومولکولها روی سطح غشاء تجزیه میشوند. گاهی اوقات نیز ژل تشکیل شده و باعث مقاومت در مقابل جریان میشود.

از آنجائی که مولکولهای با جرم مولکولی کمتر از ۳۰۰ براحتی از اینگونه غشاها عبورمیکنندااختلاف فشار اسمزی زیادی در این سیستمها وجود ندارد و معمولا" در فشارهای ۵ ـ ۱ آتمسفر کار میکنند .

اولترافیلتراسیون یك تكنولوژی شناخته شده‌ای در صنایع آبكاری و بطور كلی سیستمهای تصفیه پسآب است . در صنایع آبكاری اولترافیلترهای ۵ میكرومتری بعنوان پیش فیلتر واحد RO بكارمیروند. این سیستمها بگونه ای طراحی میشوند تا قابلیت حذف رسوبات شیمیایی فلزات سنگینی كه بوسیله انعقاد و رسوب دهی وزنی جدا نمیشوند را داراباشد.

غشاهای دینامیكی نیز كه از مواد معدنی ساخته میشود، دسته سوم غشاهای دفعی را تشكیل میدهند. محدوده جداسازی این غشاها بین RO و UFقرار دارد. بعلت عدم توسعهٔ اینگونه غشاها در صنعت تصفیه پسآب،از ذكر جزئیات آن خودداری میشود.

غشاهای مبدل یونی

در الكترودیالیز یك میدان الكتریكی ، برای جداسازی یونها درغشاء مورد استفاده قرار میگیرد. تاریخ پیدایش این فرآیند به سال ۱۹۳۰ بازمیگردد ولی مصارف صنعتی آن اخیرا" بوجود آمده است. شكل صنعتی این غشاها شامل سیستمی است كه در آن یك جفت غشاءمبدل كاتیونی و آنیونی قرار گرفته است . در یك سرغشاء، آند ودرسردیگرآن كاتد قرار دارد. آنیونها بسمت آند حركت میكنند ولی یك غشاء انتخابگر كاتیونی برسر راه آن قرار گرفته و فقط به بعضی از آنها اجازهٔ عبور میدهد (و برعكس) .

بدین ترتیب در نتیجهٔ عبور محلول از یك سری از این غشاها، غلظت یونها كاهش می یابد. جنس این غشاها از كوپلیمرهای دی وینیل بنزن - استایرن با یك گروه تعویض یونی متصل به حلقه بنزنی است .

غشاهای مبدل كاتیونی معمولا" دارای گروه سولفونات و غشاهای مبدل آنیونی دارای گروههای آنیون چهار ظرفیتی برای تعویض یونی است .

عمده ترین محدودیت الكترودیالیز و دیگر تكنیكهای مبدل یونی این است كه فقط در مورد جداسازی یونها و مولكولهای قابل یونیزه شدن بكار میروند. پدیدهٔ فولینگ در ED یك مشكل اساسی‌به خصوص برای مبدلهای انیونی میباشد. این پدیده ظاهرا" با تغییرات pH موضعی در طرفی كه محلول غلیظ قراردارد‌بوجود میآید. این فولینگ باعث افزایش افت ولتاژ در سیستم و در نتیجه اتلاف انرژی میگردد.

فولینگ وپلاریزاسیون غلظتی با معكوس كردن پلاریزاسیون اصلاح میشود. در این روش طرف غلیظ را رقیق و طرف رقیق را غلیظ میكنند. الكترودیالیز مصارف زیادی در زمینه های مختلف ابكاری دارد بطوریكه فقط یك كمپانی چهل عدد از این دستگاهها را مورد استفاده قرار داده است . ED درتأسیسات تصفیه پسآب ابكاری بعد از RO و UF قرار میگیرد.

در دیالیز Donnan فقط از یك غشاء كه میتواند اجازه عبور به كاتیون یا انیون را بدهد استفاده میشود. در این تكنیك هیچ نیروی خارجی مانند ED و RO وجود ندارد. نیروی محركه این سیستم اختلاف اكتیویته یونها در دو طرف غشاء است برای مثال در ساده ترین سیستم ، یك نمك فلزی حل شده در خوراك یك غشاء‌عبور دهندهٔ كاتیون و اسید تغلیظ شده در طرف دیگر جریان قراردارد.یونهای هیدروژن از سمت محلول اسیدی بسمت خوراك نفوذ میكنند و برای تعادل بار الكتریكی یونهای مثبت فلزی در جهت عكس حركت میكنند.

مسئله اصلی در این نوع دیالیز ، عبور فلاكس كم از دورن‌غشاء است و بدین خاطر تاكنون استفاده صنعتی از این تكنولوژی در تصفیه پسآب بعمل نیامده است .

غشاهای مایع

این نوع غشاها ابتدا توسط Norman در سال ۱۹۶۸ ابداع گردیده در این سیستمها یك فیلم نازك مایع بعنوان منطقهٔ نفوذ بین فازآلوده و فاز تمیز عمل میكند . در این سیستم برخلاف غشاهای دفعی ذرات وارد‌غشاء‌میشوند (اما حل نمیشوند) . این غشاها ممكن است درمحلی مستقر و یا بصورت شناور باشند. هنگامیكه این‌غشاء روی محل جامدی قرار گرفته باشد، غشاءمایعImmobolized (ILM)نامیده میشود.

انتقال بدرون غشاءمایع معمولا" بواسطهٔ معرفهای شیمیایی كه با ذرات فعل و انفعالاتی انجام میدهند میباشد . برای مثال یونهای فلزی ، با هیدروژن جا - بجا شده و باغشاء جفت میشوند.

تبدیل یونی معمولا" در یك طرف غشاء انجام شده و باید پس از مدتی‌غشاء را به كمك تعویض یون هیدروژن با یونهای فلزی شارژ نمود.

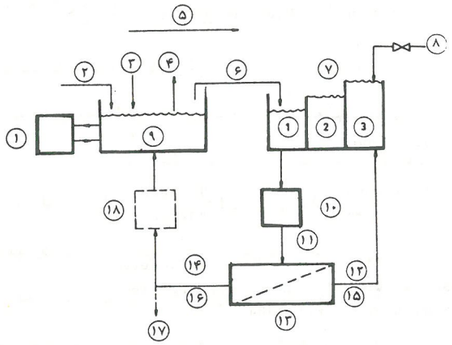
نتیجه گیری

سیستمهای تصفیه صنایع آبكاری دارای سه مبحث عمده است : ۱ - تهیه اب با كیفیت مناسب جهت بازگرداندن در فرآیند. ۲ - بازگرداندن فلزات. ۳ - كاهش حجم و در صورت امكان حذف لجن .

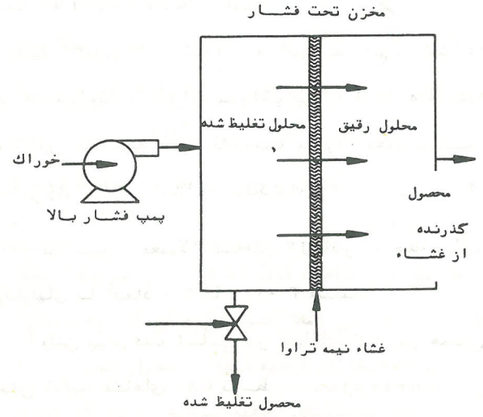
در كشور آمریكا در بیش از ۲۰۰ واحد آبكاری ، ازRO، UF وED برای رسیدن به این اهداف ، استفاده صنعتی گردیده است .

سیستمهای غشائی گاهی اوقات بعنوان جزئی از واحد تصفیه پسآب مطرح میشوند . مخصوصا" هنگامیكه این سیستمها قدرت كافی در بی آب كردن

۱ ـ مخزن تمیزكاری
۲ ـ ورود قطعات
۳ ـ موادشیمیائی آبكاری
۴ ـ تبخیر
۵ ـ جهت حركت قطعات
۶ ـ خروجی قطعات
۷ ـ شستشوی مختلف الجهت
۸ ـ آب اضافه شوندهجهت جبران تبخیر
۹ ـ مخزن آبكاری
۱۰ ـ تخلیص (فیلتراسیون)
۱۱ـ آب شستشو(خوراك)
۱۲ ـ آب تخلیص شده
۱۳ ـ واحد تغلیظ اسمزمعكوس
۱۴ ـ محلول تغلیظ شده ازمواد شیمیائی آبكاری
۱۵ ـ محصول گذرنده از غشاء
۱۶ ـ محصول تغلیظ شده
۱۷ ـ جریان ناخالص خروجی از سیستم
۱۸ ـ واحد تبخیر (درصورت نیاز)



طرح یك سیستم اسمزمعكوس كه برای تصفیه فاضلاب آبكاریها مورداستفاده قرارمیگیرد.



طرح شماتیك یك واحد اسمزمعكوس

یونهای فلزی تغلیظ شده را ندارند ، از دستگاههای تبخیر استفاده میشود . گاهی اوقات نیز از سیستم رسوب دهی و واحد UF بصورت مکمل یکدیگر استفاده میشود .

آب شستشوی واحدهای آبکاری نیکل و مس راحت تر از بقیه تصفیه میشوند و مشکل ترین سیستم تصفیه مربوط به آبکاری کروماتها میباشد .

ازنظر اقتصادی بحث کلی را نمیتوان در این زمینه ها مطرح نمود . زیرا هزینه یك واحد غشائی بستگی به نوع و دبی جریان و پیش تصفیه های مربوطه دارد ، ولی بطور کلی این واحدها به چهار صورت باعث صرفه جوئی درهزینه ها میشوند که عبارتند از : بازگرداندن فلزات ـ استفاده مجدد از آب تصفیه شده ـ حذف یا کاهش حجم فاضلاب ـ حذف یا کاهش هزینهٔ دفع لجن .

نرخ بازگشت سرمایهٔ این واحدها متغیر بوده ولی براساس گزارشهای موجود کمتر از ۲ سال خواهدبود . یك کارخانه نیز ادعا کرده است که این سرمایه را طی ۵/۳ ماه برگشت داده است .

درمقالات آتی سعی خواهد شد ارزیابی اقتصادی این سیستمها نیز ارائه گردد □

References

1) Werschulz P. , Chemtech , 1986(Dec), 740.

2) Heller etal. , Anal. Chem. 1983, 55, 5551A.

3) Strathman H. , J. Membr. Sci, 1981, 9, 121.

4) Lonsdale H.K., J. Membr. Sci, 1982, 10, 81.

5) Cartwright P. , Prod. Fin. 1984(May).

6) Cartwright P. , Plat. Surf. Fin. 1984(April).

7) Leeper S.A. etal. " Membrane Technology and Application : An Assessment " DE-AC07-7610 01570, Dep. Of Energy : Washington, D.C. 1984.

8) Jonsson A.S., Tragardh G.,Des 77, 1990, 135.

9) Mac Neil J.C., CRC Crit. Rev. Envir Contrll., 1988,18(2),91.