

بررسی امکان استفاده از فرایندهای غشایی جهت حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی

محسن عباسی، محمد فارسی، عبدالحسین جهانمیری*

شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، بخش مهندسی شیمی

پیام نگار: jahanmir@shirazu.ac.ir

چکیده

با توجه به توسعه فناوری به دلیل نیاز به تولید انرژی، مشکلات زیست‌محیطی، گسترش فاضلاب‌های فلزات سنگین و بیماری‌های خطرناک ناشی از این فاضلاب‌ها روز به روز بیشتر احساس می‌شود. با گسترش فرایندهای غشایی در تصفیه فاضلاب‌های مختلف، بحث امکان استفاده از فرایندهای غشایی و یا ترکیب فرایندهای غشایی با دیگر فرایندهای تصفیه فاضلاب، جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین مطرح شده است. در این مقاله تحقیقات صورت گرفته در زمینه تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین توسط فرایندهای غشایی و ترکیب فرایندهای غشایی با دیگر فرایندهای تصفیه این فاضلاب‌ها ارائه شده است. نتایج تحقیقات صورت گرفته در این زمینه نشان می‌دهد که فرایندهای غشایی به خوبی می‌توانند در فرایندهای ترکیبی تصفیه فاضلاب‌های فلزات سنگین به کار روند. فرایندهای غشایی باعث کاهش شدید غلظت فلزات در فاضلاب و افزایش کیفیت آب تولید شده در فرایند تصفیه می‌شوند. کیفیت فاضلاب‌های تصفیه شده با فرایندهای غشایی و ترکیبی غشایی جهت تخلیه به محیط زیست به خوبی با استانداردهای زیست محیطی مطابقت می‌کند.

کلمات کلیدی: تصفیه فاضلاب‌های صنعتی، فلزات سنگین، فرایندهای غشایی

۱- مقدمه

سمیت فلزات در شرایط مختلف فرق می‌کند و تابع عواملی مانند غلظت، شرایط محیطی، مدت تماس، سایر عوامل فیزیکی، شیمیایی و زیست‌شناختی است. فلزات سنگین نه تنها آب‌های قابل مصرف انسان و موجودات را به شدت آلوده می‌سازند، بلکه موجب آلوده شدن شدید خاک نیز می‌شوند که در مواردی در اثر آلودگی فلزی زمین‌های حاصلخیز ارزش خود را برای کشاورزی از دست می‌دهند [۱]. همچنین فلزات سنگین در صورت تخلیه در محیط زیست، قادرند مسافتی را به طور عمودی در خاک طی کنند و آب‌های زیرزمینی را نیز آلوده سازند [۲]. از مهمترین آلودگی‌های

فلزات سنگین در حالت‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف و در غلظت‌های متفاوت به عنوان آلاینده محیط زیست مطرح بوده و از طریق تخلیه فاضلاب‌های صنعتی، مصرف سوخت، تخلیه فاضلاب‌های شهری و مصرف لجن حاصل از تصفیه فاضلاب به عنوان بارورکننده زمین، به محیط زیست وارد می‌شوند و برای انسان‌ها و دیگر موجودات زنده محیط زیست اثرات زیان‌آوری را به دنبال دارند. فلزاتی مانند آرسنیک، کادمیم، سرب، جیوه به دلیل تجمع در بدن انسانها و موجودات زنده مشخصاً خطرناک‌اند. میزان

مختلف و قابلیت آن‌ها جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین پرتوزا مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین

فرایندهای ترسیب شیمیایی، ته‌نشینی، جذب سطحی، شناورسازی، تبخیر حرارتی، تبادل یون و روش‌های زیست‌شناختی از مهمترین فرایندهای متداول در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین می‌باشند [۹، ۱۱]. این فرایندها دارای مزایا و معایبی هستند که سبب می‌شود اکثراً به صورت ترکیبی در تصفیه فاضلاب به کار روند [۱۲]. چهار فرایند اصلی تبخیر حرارتی، ترسیب شیمیایی، تبادل یون و جذب سطحی که کاربرد اساسی در تصفیه فاضلاب پرتوزا دارند و با ضریب آلودگی‌زدایی^۵ مقایسه می‌شوند، در ادامه، شرح داده می‌شوند.

$$\text{کل فعالیت خوراک} \\ \text{کل فعالیت جریان تصفیه شده} = \text{ضریب آلودگی زدایی (DF)}$$

۳- تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین به روش تبخیر حرارتی

برای رفع آلودگی پرتوزا از فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین، شاید ساده‌ترین روش، تبخیر باشد، ولی این فرایند تنها در مورد فاضلاب‌های حاوی فلزات غیر فرار عملی است [۹]. در عمل، فرایند تبخیر با موفقیت برای تصفیه فاضلاب‌های فلزات پرتوزا به کار رفته است. ضریب آلودگی‌زدایی^۴ ۱۰ تا ۱۰^۶ در این فرایند مشاهده شده است [۱۳، ۱۴].

با وجود مصرف انرژی زیاد به دلیل عمل تغییر فاز، از تبخیر برای تصفیه فاضلاب‌های HLW استفاده می‌شود. در طراحی سیستم‌های تبخیر، عواملی مثل ضریب آلودگی‌زدایی، مشخصات فاضلاب، کف‌کردن و فشار سیستم تبخیر، تأثیرگذار هستند [۱۵]. فرایند تبخیر دارای ضریب آلودگی‌زدایی بالایی است ولی در مقایسه با دیگر فرایندهای تصفیه فاضلاب‌های پرتوزا، به دلیل هزینه عملیاتی زیاد، اقتصادی نیست [۹-۱۵].

خطرناک محیط زیست، آلودگی ناشی از پرتوزایی این فلزات است. مواد پرتوزا خصوصیات منحصر به فردی نظیر تجزیه خود به خودی، تولید خود به خودی گرما، تابش مستقل از حالت فیزیکی و قابلیت نفوذ در مواد و ایجاد اثرات تدریجی مخرب روی سلامتی انسان و محیط زیست دارند. این نوع آلودگی محیط زیست، ممکن است ناشی از عواملی مثل تابش‌های اتمی (پرتوهای یون‌زا)، فاضلاب کارخانه‌هایی که از انرژی هسته‌ای استفاده می‌کنند (مانند نیروگاه‌های برق اتمی)، به کارگیری سلاح‌های اتمی در جنگ‌ها و یا ناشی از انجام آزمایش‌های اتمی و هسته‌ای باشد [۳]. بر خلاف مواد شیمیایی که تأثیر آنی روی اندام‌های حسی دارند، مواد پرتوزا اثرات تدریجی مخرب روی بدن می‌گذارند.

تابش‌های پرتوزا به این دلیل که توانایی یونش مواد زیست‌شناختی را در صورت نفوذ به داخل آنها دارند، بر روی موجودات زنده تأثیرات مخرب می‌گذارند. گزارش کمیسیون انرژی اتمی آمریکا حاکی از این است که فاضلاب‌های پرتوزا آهسته راه خود را به درون آب‌های زیرزمینی می‌گشایند و تمام یا قسمتی از خلصت پرتوزایی خود را به طور شیمیایی یا فیزیکی در خاک باقی می‌گذارند [۵-۱].

فاضلاب‌های پرتوزا ممکن است حاوی فلزات سنگین حاصل از معدن کاری، آسیاب، استخراج با حلال سنگ‌های معدنی و یا مواد پرتوزا حاصل از فرایند شکافت هسته‌ای در راکتور باشند. مهمترین فلزات سنگین پرتوزا ایزوتوپ‌های ^{110}Ag ، ^{134}Cs ، ^{65}Zn ، ^{137}Cs ، ^{60}Co ، ^{131}I ، ^{125}I ، ^{192}Ir ، ^{133}Ba ، ^{226}Ra می‌باشند [۶]. فاضلاب‌های فلزات سنگین پرتوزا در مواردی مثل نوع و غلظت مواد پرتوزا، pH، غلظت اجزای غیر پرتوزا با هم تفاوت اساسی دارند. فاضلاب‌های پرتوزا بر حسب غلظت مواد پرتوزا در آن‌ها توسط آژانس انرژی اتمی (IAEA) به سه دسته فاضلاب‌های LLW، ILW و HLW^۱ تقسیم‌بندی شده‌اند [۶]. واحد جهانی پرتوزایی، Becquerel (Bq) است که فعالیت حاصل از واپاشی یک هسته پرتوزا در واحد زمان می‌باشد. روش‌های رفع آلودگی فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین می‌تواند به صورت فرایندهای فیزیکی، مکانیکی یا شیمیایی باشد. انتخاب نوع فرایند تصفیه فاضلاب، به خواص فیزیکی، شیمیایی و پرتوشناختی فاضلاب بستگی دارد [۸-۱]. در این مقاله فرایندهای

1. International Atomic Energy Agency
2. Low-level liquid waste
3. Intermediate-level liquid waste
4. High-level liquid waste

5. Decomposition Factor

۴- تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین به روش ترسیب شیمیایی

هدف اصلی در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین به روش ترسیب شیمیایی، تبدیل فلزات به توده‌های لجن نامحلول قابل جداسازی از جریان مایع است که باعث کاهش مقدار فعالیت جریان فاضلاب قابل تخلیه به محیط زیست می‌شود [۱۶، ۱۷]. اساس این روش، نامحلول بودن برخی از نمک‌های فلزات سنگین پرتوزا در آب است. ضریب آلودگی‌زدایی ۱۰۰-۱۰ در این فرایند، قابل دسترسی است. فرایندهای ترسیب متعددی جهت جداسازی فلزات سنگین به کار می‌روند که رایج‌ترین آن‌ها فرایند مخلوط سود و اکسید کلسیم، ترسیب فسفات و ترسیب هیدروکسید است [۱۴، ۱۸]. ترسیب شیمیایی ۲۰ تا ۵۰ مرتبه، در مقایسه با تبخیر حرارتی، ارزان‌تر تمام می‌شود [۱۹].

۵- حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی به روش تبادل یون

فرایند تبادل یون یک روش شیمیایی مناسب برای حذف فلزات سمی و پرتوزا در فاضلاب‌هاست [۲۰]. این روش، زمانی که غلظت فلزات پرتوزا کم است، بسیار متداول می‌باشد و چندان پرهزینه هم نیست [۲۱، ۲۲]. به طور کلی ضریب آلودگی‌زدایی ۱۰ تا ۱۰۰۰ در این فرایند قابل دسترسی است [۲۳]. به کمک رزین‌های مخصوص و با توجه به نوع عنصر آلوده‌کننده فاضلاب، تصفیه انجام می‌گیرد. در رزین‌های تبادل یونی، مشکل انسداد بستر رزین‌ها روی می‌دهد و هزینه احیاء و تعویض رزین‌ها زیاد است [۲۴-۲۵].

۶- تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین به روش جذب سطحی

جذب سطحی در صورتی اقتصادی و موثر است که جریان فاضلاب حاوی فلزات سنگین مورد تصفیه دارای محتوای ناخالصی یکنواخت باشد و غلظت ناخالصی مورد نظر زیاد نباشد [۲۶]. فاضلاب‌های بسیار ناهمگن را به ندرت می‌توان به صورت رضایت بخش مورد تصفیه قرار داد، زیرا آلاینده‌های پرتوزا موجود در فاضلاب، دارای قابلیت‌های جذب متفاوت می‌باشند [۲۷، ۲۸]. ژئولیت‌ها و کربن فعال از مهمترین جاذب‌ها هستند که در فرایند تصفیه فاضلاب‌های

پرتوزا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ضریب آلودگی‌زدایی بالا در این فرایند، قابل دسترسی است ولی فرایند تمیز کردن جاذب‌ها سبب تولید فاضلاب ثانوی پرتوزا می‌شود [۲۹-۳۱].

۷- حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی توسط فرایندهای غشایی

فرایندهای غشایی به دلیل داشتن مزایایی نظیر کم‌هزینه و ساده بودن، نیاز به فضای اندک، نیاز به مصرف انرژی و امکان دستیابی به ضریب آلودگی‌زدایی بالا، در فرایندهای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین مطرح می‌شوند [۳۲]. فرایندهای ریزصاف کردن، فراصاف کردن، اسمز معکوس، تقطیر غشایی، الکترودیالیز و غشای مایع برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین پرتوزای LLW و ILW مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳۳-۳۶]. نتایج تحقیقات گوناگون در مورد کاربرد این فرایندها جهت تصفیه این فاضلاب در ادامه شرح داده می‌شوند.

۸- تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین پرتوزا توسط فرایندهای ریزصاف کردن و فراصاف کردن

فرایندهای ریزصاف کردن و فراصاف کردن بیشتر، به عنوان پیش-تصفیه فرایند اسمز معکوس در تصفیه فاضلاب‌های سمی و پرتوزا به کار می‌روند [۳۷-۳۹]. برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین توسط فرایندهای ریزصاف کردن و فراصاف کردن، پایداری غشاء در برابر اشعه پرتوزا و تولید حداقل فاضلاب ثانوی جهت رفع گرفتگی آن، نقش اساسی دارند [۴۰، ۴۱].

نخستین تحقیق در این رابطه در سال ۱۹۸۸ با استفاده از غشاءهای زیرکونیم بر پایه کربن، و آلومین بر پایه آلومینیم برای تصفیه فاضلاب پرتوزای LLW ساطع‌کننده پرتوهای α ، β و γ انجام گرفته است. بهترین نتایج برای حذف پرتوهای α در pH مساوی ۴/۵ بوده است. ضریب آلودگی‌زدایی، ۵ برابر بیشتر از تصفیه توسط فرایند ترسیب بوده است. مشاهده شده است که غشاءهای سرامیکی نمی‌توانند در معرض پرتوهای شدید γ قرار گیرند زیرا تخریب می‌شوند [۴۲]. غشاءهای سرامیکی فراصاف کردن برای جداسازی نمک‌های پرتوزای سدیم از فاضلاب‌های هسته‌ای مخزن دپارتمان انرژی ایالات متحده به خوبی به کار رفته‌اند و نتایج تحقیق، رضایت-

تنهایی ۷۰٪ جداسازی ید پرتوزا را به دنبال داشته است. استفاده از فرایند فراصاف کردن به عنوان پیش تصفیه اسمز معکوس، سبب افزایش درصد جداسازی ید به ۹۷٪، کاهش گرفتگی غشای اسمز معکوس و افزایش عمر مفید آن شده است [۴۷]. ترزنادل^۵ با استفاده از فرایند ترکیبی فراصاف کردن با غشاهای سرامیکی تجاری و فرایند ترسیب، موفق به تصفیه یک فاضلاب حاوی فلزات سنگین پرتوزا شده است [۴۸]. مشخصات این فاضلاب در جدول (۱) نشان داده شده است.

از مواد کمپلکس کننده پلی آکریلیک اسید و نمک‌های آن جهت فرایند ترسیب استفاده شده است. بسته به غلظت عامل کمپلکس کننده و اندازه حفرات غشاء، ضریب آلودگی زدایی ۱ تا ۱۰۰ مشاهده شده است. در جدول (۲) درصد جداسازی عناصر اصلی پرتوزا در فاضلاب ارائه شده است.

بخش اعلام شده است [۴۳، ۴۴]. غشاهای ریزصاف کردن سرامیکی تحت فشار و دور بالا با موفقیت برای جداسازی کلوییدها و سوسپانسیون‌ها به کار رفته‌اند. این فرایند جهت حذف فلزات سنگین با غلظت‌های گوناگون توصیه شده است [۴۵].

نتایج تحقیق کاربرد فرایند ریزصاف کردن در جداسازی اجزای جامد نامحلول^۱ فاضلاب پرتوزای مرکز مهندسی و فناوری هسته‌ای ایداهوی^۲ آمریکا موفقیت‌آمیز گزارش شده است. درصد جداسازی اجزای جامد در فاضلاب حاوی ۲/۴۴٪ وزنی جامد، ۹۹/۱۴٪ بوده است. در این تحقیق، گزارش شده است که فشار و سرعت جریان عرضی به شدت روی شار تراوشی^۳ تأثیر می‌گذارند [۴۶].

به منظور جداسازی ایزوتوپ پرتوزای ید^۴ در مقیاس نیمه صنعتی، از فرایند فراصاف کردن به عنوان پیش تصفیه اسمز معکوس استفاده شده و عملکرد هر دو فرایند به تنهایی نیز در تصفیه فاضلاب مورد مقایسه قرار گرفته است. استفاده از فرایند فراصاف کردن به

جدول ۱- مشخصات فاضلاب حاوی فلزات سنگین جهت تصفیه توسط فرایند ترکیبی فراصاف کردن و ترسیب [۴۸]

مشخصات شیمیایی و پرتو شیمیایی فاضلاب					
	K - ۲۸	Na - ۲۷۴		K - ۲۸	Na - ۲۷۴
Cu < ۰/۰۳	Fe - ۰/۶۰	Mn < ۰/۰۵	Cu < ۰/۰۳	Fe - ۰/۶۰	Mn < ۰/۰۵
Mg - ۱۶/۱۸	Ca - ۴۳/۳۵	Pb < ۰/۰۱	Mg - ۱۶/۱۸	Ca - ۴۳/۳۵	Pb < ۰/۰۱
	Au < ۰/۱	Cr < ۰/۰۵		Au < ۰/۱	Cr < ۰/۰۵
NO ₃ ⁻ - ۳/۸۳	F ⁻ - ۱/۵۸	Cl ⁻ - ۱۷۷/۵	NO ₃ ⁻ - ۳/۸۳	F ⁻ - ۱/۵۸	Cl ⁻ - ۱۷۷/۵
PO ₄ ³⁻ - ۵/۳۷	SO ₄ ²⁻ - ۱۹۵	NO ₂ ⁻ - ۱/۶۷	PO ₄ ³⁻ - ۵/۳۷	SO ₄ ²⁻ - ۱۹۵	NO ₂ ⁻ - ۱/۶۷
	کربن آلی - ۱۲۰	SiO ₂ - ۲۵/۷ (حل نشده)		کربن آلی - ۱۲۰	SiO ₂ - ۲۵/۷ (حل نشده)
	۵/۷				pH
	51Cr, 124Sb - (۰/۰۱)		60Co - (۷/۱)		ترکیب
	- 144Ce, 152Eu (۰/۴۴)		- 137Cs (۱۳۹/۴۹)		پرتوشیمیایی
	- 241Am (۱/۶۸)		154Eu (۰/۰۶۵)		(kBq/dm ³)

1. Undissolved solids (UDS)
2. Idaho Nuclear Technology and Engineering Center (INTEC)
3. Permeate
4. ¹²⁵I
5. Trznadel

جدول ۲- درصد جداسازی فلزات فاضلاب پرتوزا توسط فرایند ترکیبی فراصاف کردن و ترسیب [۴۸]

فلز	درصد جداسازی
Mn	۹۴
Fe	۹۹
Cu	۹۹
Pb	۸۷
⁵¹ Cr	۷۵
⁶⁰ Co	۹۴

نتایج نهایی این تحقیق که نشان دهنده موفقیت آمیز بودن فرایند تصفیه است، در جدول (۳) قابل مشاهده است. در تحقیق دیگری در مقیاس نیمه صنعتی جهت تصفیه فاضلاب پرتوزا توسط فرایند ترکیبی فراصاف کردن و ترسیب مشاهده شده است که جرم مولکولی و غلظت عامل رسوب دهنده، بر روی حذف فلزات سنگین پرتوزای فاضلاب، تأثیر زیادی دارند [۴۹].

در مورد تأثیر pH بر روی تصفیه همین فاضلاب توسط فرایند ترکیبی فراصاف کردن و ترسیب مشاهده شده است که با افزایش pH از ۳ تا ۵ ضریب آلودگی زدایی افزایش می‌یابد ولی با افزایش pH از ۵ تا ۱۰ ضریب آلودگی زدایی کمتر می‌شود [۵۰].

۹- تصفیه فاضلاب‌های پرتوزا حاوی فلزات سنگین توسط فرایند اسمز معکوس

فرایند اسمز معکوس جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین پرتوزا، هنگامی که ضرایب کاهش حجم^۱ و آلودگی زدایی بالایی مورد نیاز باشد ایده آل است. از مهمترین مسائل در انتخاب غشاء، مقاومت در برابر تابش پرتوزاست که در میان غشاهای پلیمری استات سلولوز بیشترین مقاومت را دارد. غشاهای سرامیکی نیز همگی مقاومت تابش بالایی دارند. برای جلوگیری از گرفتگی غشاء احتیاج به عملیات تمیزکاری است که منجر به تولید ۱٪ فاضلاب ثانوی می‌شود [۴۴، ۵۱، ۵۲]. ضریب کاهش حجم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{حجم باقیمانده پرتوزا} = \frac{\text{حجم خوراک پرتوزا}}{\text{حجم خوراک پرتوزا}} \times \text{ضریب کاهش حجم (VRF)}$$

جدول ۳- غلظت فلزات در فاضلاب پرتوزا و فاضلاب تصفیه شده توسط فرایند ترکیبی فراصاف کردن و ترسیب [۴۸]

غلظت مجاز در فاضلاب تخلیه شده (mg/dm ³)	محصول (mg/dm ³)	خوراک (mg/dm ³)	فلز
—	۷/۶ ± ۰/۴	۱۱/۷ ± ۰/۶	Mg
—	۴۲/۷ ± ۲/۱	۹۵/۸ ± ۴/۸	Ca
—	< ۰/۰۳	< ۰/۰۳	Sr
۱۰	< ۰/۰۳	< ۰/۰۳	Ba
—	۰/۷۱ ± ۰/۰۲	۱۱/۹ ± ۰/۴	Mn
۱۰	۹/۱۰ ± ۰/۱۸	۶۸۵ ± ۱۴	Fe
۰/۵	۰/۰۸ ± ۰/۰۰۲	۲۴/۱ ± ۰/۷	Cu
۰/۵	< ۰/۱	۰/۷۵ ± ۰/۰۳	Pb
۰/۵ (۳+) و ۰/۲ (۶+)	۱/۵۸ ± ۰/۰۵	۶/۲ ± ۰/۲	Cr
—	۱/۲۲ ± ۰/۰۴	۷/۸۴ ± ۰/۲۴	Co

1. Volume Reduction Factor

۱۰- تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین توسط فرایند تقطیر غشایی

فرایند تقطیر غشایی^۱ نیاز به فشار بالا ندارد و در دما و فشار پایین می‌تواند کار کند [۵۵]. هزینه‌های سرمایه‌گذاری فرایند تقطیر غشایی کمتر از اسمز معکوس است ولی مصرف انرژی و قیمت غشاء در آن بیشتر است. استفاده از گرمای قابل بازیابی در سیستم خنک‌کننده راکتور هسته‌ای، نقش قابل توجهی در مصرف انرژی برای تأمین گرمای مورد نیاز فرایند تقطیر غشایی دارد و فرایند تقطیر غشایی را به عنوان یک روش اقتصادی معرفی می‌کند. ضریب آلودگی‌زدایی در این فرایند به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. بالاترین مزیت تقطیر غشایی، دستیابی به ضریب آلودگی‌زدایی بالا در یک مرحله و عدم نیاز به روش‌های خالص‌سازی تکمیلی است [۵۶، ۵۷].

در سال ۱۹۷۰ در کانادا به منظور تصفیه 28000 m^3 فاضلاب پرتوزا در سال، از فرایند اسمز معکوس دو مرحله‌ای استفاده شده است [۵۳]. با استفاده از فرایند اسمز معکوس در مقیاس نیمه صنعتی به منظور جداسازی ید پرتوزا، ۹۷٪ جداسازی ید پرتوزا از فاضلاب حاصل شده است [۴۷]. جهت حذف فلزات سنگین پرتوزا از فاضلاب در مقیاس نیمه‌صنعتی در لهستان، از فرایند اسمز معکوس سه مرحله‌ای توسط غشای پلی-آمید استفاده شده است [۵۴]. مشخصات فاضلاب هسته‌ای مورد نظر در جدول (۴) قابل مشاهده است. نتایج تحقیق بسیار رضایت بخش بود به گونه‌ای که در پایان تصفیه، ضریب آلودگی‌زدایی در حدود ۲۱۰۰۰ به دست آمد. در جدول (۵) مشخصات فاضلاب تصفیه شده پس از هر مرحله فرایند اسمز معکوس آورده شده است.

جدول ۴- مشخصات فاضلاب پرتوزا جهت تصفیه توسط فرایند اسمز معکوس سه مرحله‌ای [۵۴]

مشخصات فاضلاب هسته‌ای			
Cu - ۱۵	Fe - ۱/۵	Mn - ۰/۳	ترکیب شیمیایی (mg/dm^3)
Cr - ۰/۰۶	Ca - ۷۶	Pb - ۰/۰۲	
K - ۲۳	Na - ۱۲۳/۵	Sr - ۱۴	
Cl - ۵۵/۲	NO_3 - ۰/۱۱	Cs - ۳/۵	
SO_4 - ۲۴۳/۳	NH_3 - ۷۰/۵	SiO_2 - ۲۶	
پاک کننده ها - ۸۰ - ۳۰		PO_4 - ۵/۶	
۳ - ۹			
Co - 60	Zn - 65	Cr - 51	عناصر پرتوزای فاضلاب
Sr - 90	J - 125	Nb - 95	
Ru - 106	Cs - 137	La - 140	
Ce - 141	Ba - 133	Ba - 140	
۱۰ ^۵			
سولفات	نیترات	کلرید	شکل‌های شیمیایی ایزوتوپ‌های پرتوزا
۵			شوری (g/dm^3)

1. Membrane Distillation

جدول ۵- مشخصات فاضلاب پرتوزای تصفیه شده در هر مرحله از فرایند اسمز معکوس سه مرحله‌ای [۵۴]

کل واحد	مرحله سوم اسمز معکوس	مرحله دوم اسمز معکوس	مرحله اول اسمز معکوس	عوامل
-	۰/۵	۱/۶	۱/۸	شدت جریان خوراک (m^3/h)
-	۰/۳	۱/۲	۱/۳	شدت جریان محصول (m^3/h)
-	۰/۲	۰/۴	۰/۵	شدت جریان آب نمک (m^3/h)
-	۲۳۵۰	۱۵۲۰	۶۵۵	شوری خوراک (ppm)
-	۹	۱۳	۳/۱	شوری محصول (ppm)
-	۵۸۰۰	۵۱۰۰	۲۳۳۰	شوری آب نمک (ppm)
-	۳۵۸۰۰۰	۸۴۰	۱۰۰۰۰۰	فعالیت ویژه خوراک (تابش کننده β و γ) (Bq/dm^3)
-	۱۴۰۰	۴/۶	۵۲۰	فعالیت ویژه محصول (تابش کننده β و γ) (Bq/dm^3)
-	۸۹۰۰۰۰	۳۲۲۰	۳۵۸۲۰۰	فعالیت ویژه آب نمک (تابش کننده β و γ) (Bq/dm^3)
۲۱۷۴۰	۲۵۶	۱۸۲	۱۹۲	ضریب آلودگی زدایی (Bq/dm^3)

عبوردهنده یونی می‌باشد که مانع عبور یون‌ها با بار همنام می‌شود [۵۸،۵۹]. در مؤسسه تحقیقات انرژی هسته‌ای ژاپن، فرایند الکترودیالیز برای جداسازی یون‌های پرتوزای فاضلاب‌های LLW و ILW با استفاده از نمک‌های غیرفعال به عنوان حامل یون‌های پرتوزا مورد آزمایش قرار گرفته که نتایج رضایت‌بخشی مشاهده شده است [۶۰].

۱۲- تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین پرتوزا توسط غشای مایع

تحقیقات اخیر، امکان استفاده از سیستم غشای مایع نگهداشته شده (SLM)^۱ را برای جداسازی Cs و Sr و لاتانیومها و اکتینیدها از جریان فاضلاب حاوی فلزات سنگین نشان داده است. برتری بازیابی اورانیم از اسید فسفریک با استفاده از غشای مایع امولسیون (ELM)^۲ به عنوان یک فرایند اقتصادی و مؤثر در مقایسه با فرایند استخراج با حلال نشان داده شده است [۶۱].

ترزنادل و همکارانش جهت تصفیه یک فاضلاب حاوی فلزات سنگین پرتوزای LLW در مقیاس نیمه‌صنعتی از فرایند تقطیرغشایی توسط غشای پلیمری PTFE با حفرات $0.2 \mu m$ و تخلخل ۸۰٪ استفاده کرده‌اند. بیشترین شدت جریان تراوشی در بالاترین دما و سرعت جریان عرضی خوراک حاصل شده است. نتایج رضایت‌بخش این تحقیق، در جدول (۶) مشاهده می‌شود.

با ترکیب فرایند تقطیر غشایی با تبخیر و یا اسمز معکوس جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین می‌توان به ضریب آلودگی-زدایی بالا و حداقل مصرف انرژی دست یافت. این گونه فرایندهای ترکیبی در دست بررسی هستند [۵۶].

۱۱- تصفیه فاضلاب‌های پرتوزا توسط فرایند الکترودیالیز

فرایند الکترودیالیز جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین پرتوزا هنوز در مرحله آزمایش قرار دارد و تحقیقات زیادی در مورد آن صورت نگرفته است. اساس فرایند الکترودیالیز، هدایت یون‌ها تحت تأثیر گرادیان پتانسیل الکتریکی از میان یک غشای

1. Supported Liquid Membrane
2. Emulsion Liquid Membrane

جدول ۶- مشخصات فاضلاب پرتوزا قبل و بعد از تصفیه توسط تقطیر غشایی [۵۶]

یون	غلظت در خوراک (mg/dm ³)	غلظت در محصول (mg/dm ³)	درصد جداسازی
Na ⁺	۱۰۶۰/۶	۳/۲۶۹	۹۹/۶۹
NH ₄ ⁺	۲۰۷/۱	۱۴/۵۸۴	۹۲/۹۶
NO ₃ ⁻	۱۸۳۲/۹	۰/۰۶۵	۹۹/۹۹
Cl ⁻	۷۴۴/۲	۱/۴۸۵	۹۹/۸
Ca ²⁺	۸۷/۲	۲/۳۷۵	۹۷/۲۸
رادبوایزو توپ	فعالیت خوراک (Bq/dm ³)	فعالیت محصول (Bq/dm ³)	ضریب آلودگی زدایی (DF)
¹⁴⁰ La	۰/۶۵۳	بسیار ناچیز	∞ →
¹³³ Ba	۲۹۹۰	بسیار ناچیز	∞ →
¹⁷⁰ Tm	۵۲۶	بسیار ناچیز	∞ →
¹¹⁴ In	۸۶/۲	بسیار ناچیز	∞ →
¹⁹² Ir	۷۳/۳	بسیار ناچیز	∞ →
¹¹⁰ Ag	۱۰/۴	بسیار ناچیز	∞ →
⁶⁵ Zn	۳۳۹۰	بسیار ناچیز	∞ →
¹³⁴ Cs	۷/۸۴	بسیار ناچیز	∞ →
¹³⁷ Cs	۲۹/۵	۰/۶۷۳	۴۳/۸
⁶⁰ Co	۴۵۱۰	۱/۰۴	۴۳۳۶/۵

تبخیر حرارتی، ترسیب شیمیایی، تبادل یون و جذب سطحی می‌باشند.

اخیراً فرایندهای غشایی به دلیل داشتن مزایایی نظیر کم‌هزینه و ساده بودن، عدم نیاز به فضای زیاد، دارای بازدهی بالا از نظر مصرف انرژی و امکان دستیابی به ضریب آلودگی زدایی بالا، در فرایندهای تصفیه فاضلاب‌های پرتوزا مطرح شده‌اند. جهت تصفیه این فاضلاب‌ها توسط فرایندهای ریزصاف کردن و فراصاف کردن، پایداری غشاء در برابر اشعه پرتوزا و تولید حداقل فاضلاب ثانوی نقش اساسی دارند. بالاترین مزیت تقطیر غشایی دستیابی به ضریب آلودگی زدایی بالا در یک مرحله و عدم نیاز به روش‌های خالص‌سازی تکمیلی است. ضریب آلودگی زدایی در این فرایند، به سمت بی‌نهایت میل می‌کند.

فرایند الکترودیالیز جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین

در یک تحقیق دیگر، با استفاده از غشای مایع نگهداشته شده، عنصر پرتوزای Ce از یک فاضلاب پرتوزای شبیه‌سازی شده، با موفقیت حذف شده است. در این سیستم نوع حامل، نگه‌دارنده و حلال، تغییرات دما و غلظت اولیه یون پرتوزا، نقش اساسی در فرایند تصفیه داشته‌اند. ماده CMPO^۱ به عنوان حامل، نتیجه قابل قبولی ارائه داده و پلی پروپیلن و تفلون به عنوان غشاء، نتایج رضایت بخشی را نشان داده اند [۶۲].

۱۲- نتیجه‌گیری

آلودگی پرتوزا از آلودگی‌های خطرناک محیط زیست است که ناشی از وجود فلزات سنگین پرتوزا در فاضلاب‌های مختلف می‌باشد. چهار فرایند اصلی متداول تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین پرتوزا،

1. Carbaomoyl methyl phosphin oxiel

- [10] O. Chaalal, M. R. Islam, "Integrated management of radioactive strontium contamination in aqueous stream systems", *Journal of Environmental Management* 61, 51–59, (2001).
- [11] A. Pathak, M.G. Dastidar, T.R. Sreekrishnan, "Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review", *Journal of Environmental Management* 90, 2343–2353, (2009).
- [12] I. Plecas, S. Dimovic, I. Smiciklas "Influence of bentonite and zeolite in cementation of dry radioactive evaporator concentrates", *Applied Clay Science* 43, 9–12, (2009).
- [13] B. McAuley, J. Kunkel, S.E. Manahan, "A new process for drying and gasification of sewage sludge". *Water Engineering and Management*, 18–23, (2001).
- [14] L. Pikkov, J. Kallas, T. Ruutmann, E. Rikmann, "Characteristics of activated carbon produced from biosludge and its use in wastewater post-treatment". *Environmental Technology* 22, 229–236, (2001).
- [15] A.G. Chmielewski, M. Harasimowicz, G. Zakrzewska-Trznadel, "Purification of radioactive wastes by low temperature evaporation", *Separation Science Technology* 32(1–4), 709–720, (1997).
- [16] A.E. Osmanlioglu, "Immobilization of radioactive waste by cementation with purified kaolin clay". *Journal of Waste Management* 22, 481–483, (2002).
- [17] J.B. Heredia, J.S. Martín, "Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent", *Journal of Hazardous Materials* 165, 1215–1218, (2009).
- [18] K. Shakir, M. Sohsah, M. Soliman "Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation", *Separation and Purification Technology* 54, 373–381, (2007).
- [19] J.M. Arnal, E. Campayo, J. L. Garcia, I. I. Clar, M. A. Miranda and M. S. Fernandez, "Concentration of radioactive waste solutions of iodine (125I) from radio immune analysis (RIA) using membrane techniques", *Desalination* 119, 185, (1998).
- [20] J. Narbbut, A. Bilewicz, B. Baratos, "Composite ion exchangers for radiocesium removal from nuclear reactor wastes, in: Proceedings of an International Symposium on Management of low and Intermediate Level Radioactive Wastes", 16–20 May 1988, Stochhlm, IAEA, Vienna, (1989).
- [21] K. Terada, H. Hayakawa, K. Swada, and T. Kiba, "Silica gel as a support for inorganic ion-exchangers for the determination of cesium-137 in natural waters", *Talanta*, 17(10), 955-963, (1970).
- [22] T.S. Anirudhan, P.G. Radhakrishnan, Improved performance of a biomaterial-based cation exchanger for the adsorption of uranium (VI) from water and nuclear industry wastewater, *Journal of Environmental Radioactivity* 100, 250–257, (2009).

پرتوزا هنوز در مرحله آزمایش قرار دارد و تحقیقات زیادی در مورد آن صورت نگرفته است. تحقیقات جدید، امکان استفاده از غشای مایع در تصفیه فاضلاب‌های فلزات سنگین را نیز نشان داده است. در پایان، باید اشاره شود که با توجه به نتایج تحقیقات ارائه شده در این مقاله، فرایندهای غشایی باعث کاهش شدید پرتوزایی فاضلاب و افزایش ضریب آلودگی‌زدایی فرایند تصفیه فاضلاب های حاوی فلزات سنگین پرتوزا می‌شوند. کیفیت فاضلاب‌های تصفیه‌شده توسط فرایندهای غشایی و ترکیبی جهت تخلیه در محیط زیست به خوبی با استانداردهای زیست محیطی مطابقت می‌کند.

مراجع

- [1] Muller, Karl Robert, "Chemical waste Handling and Treatment" 2nd Edition Wiley, p. 21-32, (1985).
- [2] H. W. Fischer, S. Ulbrich, D. Pittauerova, B. Hettwig, "Medical radioisotopes in the environment – following the pathway from patient to river sediment", *Journal of Environmental Radioactivity* 100, 1079–1085, (2009).
- [3] International Atomic Energy Agency, "Treatment of Low and Intermediate Level Liquid Radioactive Waste", Technical Report Series No. 236, IAEA, Vienna, 62, (1983).
- [4] International Atomic Energy Agency, "Conditioning of Low and Intermediate Level Radioactive Waste", Technical Report Series No.222, IAEA, Vienna, 14, (1983).
- [5] IAEA (International Atomic Energy Agency). "Non-electric applications of nuclear energy", In: Proceedings of an Advisory Group meeting held in Jakarta, Indonesia, 21–23 November 1995. IAEA-TECDOC-923, IAEA, Vienna, p. 332, (1997).
- [6] IAEA (International Atomic Energy Agency). Nuclear heat applications: design aspects and operating experience. In: Proceedings of Four Technical Meetings Held Between December 1995 and April 1998, IAEA-TECDOC-1056. IAEA, Vienna, p. 364, (1998).
- [7] IAEA, "IAEA Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material", TS-R-1; Edition. International Atomic Energy Agency, Vienna, (2005).
- [8] رضا نیکبخت، " بررسی فرایندهای تصفیه پسماندهای هسته ای با تکیه بر روش‌های غشایی"، سمینار کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، آبان (۱۳۸۲).
- [9] K. Raj, K.K. Prasad, N.K. Bansal, "Radioactive waste management practices in India" *Nuclear Engineering and Design* 236, 914–930, (2006).

- [23] T. P. Valsala, A. Joseph and R. G. Yeotikar, "Separation of palladium from high level waste using metal ferrocyanide loaded resins", Proc.: Nuclear and Radiochemistry Symposium (NUCAR-2005), Guru Nanak Dev university, Amritsar, India, Mar. 15-18, 373-374, (2005).
- [24] T.P. Valsala, S.C. Roy, J.G. Shah, J. Gabriel, K. Raj, V. Venugopal, "Removal of radioactive caesium from low level radioactive waste (LLW) streams using cobalt ferrocyanide impregnated organic anion exchanger", Journal of Hazardous Materials 166, 1148-1153, (2009).
- [25] A. Malekpoura, M.R. Millani, M. Kheirkhah, "Synthesis and characterization of a NaA zeolite membrane and its applications for desalination of radioactive solutions", Desalination 225, 199-208, (2008).
- [26] H. Inoue, M. Kagoshima, "Removal of 125I from radioactive experimental waste with an anion exchange paper membrane", Applied Radiation and Isotopes 52, 1407-1412, (2000).
- [27] H. Faghihian, M.G. Marageh, H. Kazemian, "The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺ from municipal wastewater", Applied Radiation and Isotopes 50, 655-660, (1999).
- [28] E.H. Borai, R. Harjulab, L. malinenb, A. Paajanenb, "Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals", Journal of Hazardous Materials 172, 416-422, (2009).
- [29] A. Guerrero, S. Goni, V.R. Allegro, "Durability of class C fly ash belite cement in simulated sodium chloride radioactive liquid waste: Influence of temperature", Journal of Hazardous Materials 162, 1099-1102, (2009).
- [30] A. E. Osmanlioglu, "Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste", Applied Radiation and Isotopes 65, 17-20, (2007).
- [31] Y. Watanabe, T. Ikoma, Y. Suetsugu, H. Yamada, K. Tamura, Y. Komatsu, J. Tanaka, Y. Moriyoshi, "The densification of zeolite/apatite composites using a pulse electric current sintering method: A long-term assurance material for the disposal of radioactive waste", Journal of the European Ceramic Society 26, 481-486, (2006).
- [32] M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Second edition, pp.1-21, (2002).
- [33] S.P. Nunes, K.V. Peinemann, "Membrane Technology in the Chemical Industry", Wiley-VCH Verlag GmbH, pp.15-29, (2001).
- [34] M. Kako, Y. Nakadaira, J.M. Arnal, E. Campayo, J. L. Garcia, I. I. Clar, M. A. Miranda and M. S. Fernandez, "Concentration of radioactive waste solutions of iodine (125I) from radio immune analysis (RIA) using membrane techniques", Desalination, 119, 185, (1998).
- [35] IAEA, "Advances in technologies for treatment of low and intermediate level radioactive liquid wastes", Technical Report Series No. 370, IAEA, Vienna, (1994).
- [36] C. Astruc, C. Baumgartner, S. Bonneau and L. Viricel, "Filtration in nuclear power plants", Euromembrane 99, Leuven, Belgium, (1999)
- [37] C. Fersi, M. Dhahbi, "Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and or nanofiltration for water reuse", Desalination 222, 263-271, (2008).
- [38] S.K. S. Gupta, J.A. Slade and W.S. Tulk, "Liquid radioactive waste processing with crossflow microfiltration and spiral wound reverse osmosis", Report AECL- 11270, Chalk River, Ontario, (1995).
- [39] Commission of the European Communities, Research and development on radioactive Waste management and Storage, 3rd Annual Progress Report 1982 of the European Community Programme 1980-1984, Harwood Academic Publishers, New York, (1982).
- [40] R. Barnier, S. Caminade, L. Loudenot, M. Maurel, F. Courtois, "Ultrafiltration treatment of laundry liquid wastes from a nuclear research centre", Conference on Waste Management, Kyoto, (1989)
- [41] E.W. Hooper, R.M. Sellers, "Activity removal from liquid streams by seeded ultrafiltration, Waste Management", Proceedings Symposium, vol. 1, University of Arizona, Tucson, p. 749, (1991)
- [42] I.W. Cumming, A.D. Turner, "Optimization of a UF pilot plant for the treatment of radioactive waste", in: Proceedings of the Conference on Future Industrial Prospects of Membrane Process, Brussels, Belgium, p. 163, (1988).
- [43] D.E. Kurath, et al., "Preconceptual Design of Salt Splitting Process using Ceramic Membranes, prepared for US Department of Energy", under Contract DE-AC06-76RLO 1830, PNNL-11454, January, (1997).
- [44] D.E. Kurath, G.W. Hollenberg, "Salt splitting using ceramic membranes", Separation Science Technology. 32 (1-4), 557-572, (1997).
- [45] D.J. Stepan, T.A. Moe, M.E. Collings, Task 9—Centrifugal Membrane Filtration, Semi-annual Report, DOE/MC/ 31388-5500, Energy and Environmental Research Center, University of North Dacota, April 1-September 30, (1996).
- [46] N.R. Mann, T.A. Todd, "Crossflow filtration testing of INEEL radioactive and non-radioactive waste slurries", Chemical Engineering Journal 80, 237-244, (2000).
- [47] J.M. Arnal, J.M.C. Esteban, J.L. Garclaa, M.S. Fernandez, I.I. Clar, I.A. Miranda, "Declassification of radioactive waste solutions of iodine (I125) from radioimmune analysis (RIA) using membrane techniques", Desalination 129, 101-105, (2000).
- [48] G. Z. Trznadel, "Radioactive solutions treatment by hybrid Complexation – UF/NF process", Journal of Membrane Science 225, 25-39, (2003).

- [49] G.Z. Trznadel, M. Harasimowicz, "Removal of radionuclides by membrane permeation combined with complexation", *Desalination* 144, 207-212, (2002).
- [50] G.Z. Trznadel, M. Harasimowicz, " Application of ceramic membranes for hazardous wastes processing: pilot plant experiments with radioactive solutions", *Desalination* 162, 191-199, (2004).
- [51] S.K.S. Gupta, L.P. Buckley, S. Rimpelainen and A.Y. Tremblay, "Liquid radwaste processing with spiral-wound reverse osmosis ", *Proc.WM '96 Conf., Tucson, AZ, 1996 WM Symposia Inc, Tucson, AZ, USA, (1996).*
- [52] L.P. Buckley, S.K.S Gupta and J.A. Slade "Treatment of low-level radioactive waste liquid by reverse osmosis", *Proc. ICEM '95 Conf, Berlin, Germany, 1995 (American Society of Mechanical Engineers, New York, USA), 1015, (1995).*
- [53] W.T. Bourns, L.P. Buckley and K.A. Burrill: Development of techniques for radwaste systems in CANDU power stations. *Proc. Onsite Management of Power Reactor Wastes Symp, Zurich, Switzerland, 1979 (OECD, Paris, France), 309-330, (1979).*
- [54] G. Z. Trznadel, M. Harasimowicz, A. G. Chmielewski, " Membrane processes in nuclear technology-application for liquid radioactive waste treatment", *Separation and Purification Technology* 22-23, 617-625, (2001).
- [55] M. Tomaszewska, M. Gryta, A.W. Morawski, "Study of concentration of acids by membrane distillation", *Journal of Membrane Science* 102, 113, (1995).
- [56] G.Z. Trznadel, M. Harasimowicz, A.G. Chmielewski, "Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation", *Journal of Membrane Science* 163, 257-264, (1999).
- [57] G.Z Trznadel, M. Harasimowicz, A. G. Chmielewski, " Membrane processes in nuclear technology-application for liquid radioactive waste treatment", *Separation and Purification Technology* 22-23, 617-625, (2001).
- [58] H. Inoue, "Radioactive iodine and chloride transport across a paper membrane bearing trim ethyl hydroxyl propylammonium anion exchange groups", *Journal of Membrane Science* 222, 53-57, (2003).
- [59] H. Inoue, " Transport of 125I and 36Cl across an anion-exchange paper membrane", *Applied Radiation and Isotopes* 56, 659-665, (2002).
- [60] H. Inoue, M. Kagoshima, M. Yamasaki, Y. Honda, "Radioactive iodine waste treatment using electro dialysis with an anion exchange paper membrane", *Applied Radiation and Isotopes* 61, 1189-1193, (2004).
- [61] P.S. Kulkarni, "Studies on membrane, stability and recovery of U from aqueous solution using a liquid emulsion membrane process", *hydrometallurgy* 64, 49-58, (2000).
- [62] M. Teramoto, "Treatment of simulated low level radioactive wastewater by supported liquid membrane", *Separation and purification technology*, 18, 57-69, (2000).