

دیواره های جاذب تراوا در تصفیه لکه آلاینده های موجود در آب زیرزمینی

* دکتر اکبر باغوند
** مهندس محمدتقی جعفرزاده

چکیده

آلاینده های بسیار آبگریز را می توان براحتی از محلول های آبی جذب سطحی کرد. از آنجا که در بسیاری از این ترکیبات، میزان جذب با افزایش میزان کربن آلی موجود افزایش می یابد، مواد طبیعی نظیر زغال ها و پوسته های بیتومینه را می توان به عنوان دیواره های جاذب تراوا به کار برد. این مسئله تنها در صورتی قابل اجراست که عمل جذب به حالت تعادل رسیده باشد که معمولاً در مورد تصفیه آبهای زیرزمینی اتفاق نمی افتد. در بین مواد جامد طبیعی، کربن فعال گرانوله دارای ظرفیت جذب بالا و سینتیک جذب سریعی است. نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد که کاربرد کربن فعال گرانوله، نظیر F100 برای حذف در جای هیدروکربن های معطر چند حلقه ای از آب زیرزمینی مناطق حوالی پالایشگاه های گاز قدیمی روش موثر و مقرون به صرفه ای است. در مورد ترکیباتی که کمتر جذب می شوند، نظیر بنزن، تولوئن و زایلین ترکیبی از جذب سطحی و تجزیه بیولوژیکی ضروری است.

کلید واژه

آب زیرزمینی، تصفیه، دیواره های جاذب تراوا، آلاینده های آلی آبگریز، کربن فعال گرانوله.

تاریخ دریافت: ۸۱/۴/۲۳

تاریخ پذیرش: ۸۲/۳/۱۰

* استادیار دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران.

** کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، شرکت ملی صنایع پتروشیمی.

سرآغاز

در این مقاله مبانی جذب و نتایج حاصل از یک مطالعه آزمایشگاهی مربوط به حذف در جای آلاینده های آبرگیز (PAH) از آب زیرزمینی در محل یک پالایشگاه قدیمی گاز ارائه شده است. انواع مختلف کربن فعال گرانوله در آزمایش های ناپیوسته به کار رفته است تا ایزوترم ها و سینتیک های جذب PAH های انتخاب شده تعیین شوند. آزمایش های بلند مدت ستون نیز با آب زیرزمینی آلوده محل انجام شده تا جذب PAH بر روی GAC و نمونه های پوسته بیتومینه طبیعی مورد ارزیابی و بررسی قرار گیرد.

پیش زمینه

جذب / کاهندگی

کاهش آلاینده ها در یک دیواره جاذب را می توان براساس ضریب جذب K_d محاسبه کرد:

$$R_d = 1 + K_d \frac{\rho}{n}$$

که در این فرمول:

ρ = دانسیته توده، n = تخلخل فیلتر (در بسترهای فشرده هر دو مقدار در دامنه محدودی قرار می گیرند)، R_d را می توان به عنوان میزان حجم حفره ای که می تواند قبل از وقوع نقطه شکست پر شود، تفسیر کرد و K_d عبارت است از نسبت غلظت آلاینده جذب شده به غلظت آلاینده در فاز مایع. اگر جذب به صورت غیر خطی باشد (بیشتر در مورد آلاینده های آبرگیز و جاذب هایی مانند کربن فعال گرانوله، این گونه است)، K_d را می توان با تقریب خوبی از ایزوترم جذب فرندلیچ محاسبه کرد:

$$K_d = C_s / C_w = K_{Fr} C_w^{1/n-1}$$

که در این فرمول:

$$C_s = \text{غلظت ماده جامد}$$

$$C_w = \text{غلظت آلاینده در محلول}$$

$$K_{Fr} = \text{ضریب جذب فرندلیچ}$$

توان $1/n$ معمولاً کوچکتر از یک است که در نتیجه آن مقدار K_d با افزایش غلظت آلاینده کاهش می یابد.

معمولاً میزان جذب سطحی آلاینده های آلی آبرگیز از محلول های آبی، با کاهش حلالیت ترکیب یا افزایش ضریب جزئی اتانول به آب (K_{ow}) و افزایش میزان کربن آلی جامدات آبخوان افزایش می یابد. مواد طبیعی دارای کربن آلی زیاد مانند زغال ها و پوسته های بیتومینه باعث کاهش عمده آلاینده های آلی از آبهای زیرزمینی می شوند. این گونه مواد دارای ظرفیت جذب زیاد را می توان در دیواره های تراوا برای حذف در جای آلاینده های بسیار آبرگیز موجود در آب زیرزمینی، برای مثال برای PAH که یک مشکل متداول در مناطق حوالی پالایشگاه های قدیمی گاز هستند به کار برد. روش موثرتر عبارت است از استفاده از چاهک های حاوی کربن فعال گرانوله که برای تصفیه خارج از محل آبهای زیرزمینی، آب آشامیدنی و فاضلاب به کار می رود. در مقیاس صنعتی، ترکیبی از فیلترهای افقی حاوی کربن فعال گرانوله و فیلتراسیون شنی کند (Bauer et al., 1994) به طور موفقیت آمیزی برای حذف بلند مدت آفت کش ها از آب رودخانه تایمز به کار رفته است. بمنظور استفاده موفق از دیواره های تراوا، باید مشخصات تراوایی و جذب مواد چاهک جذب (جاذب) بهینه شود. شایان ذکر است که تراوایی و همچنین شدت جذب به اندازه ذرات جاذب بستگی دارد، و تراوایی با افزایش ابعاد ذرات افزایش یافته و شدت جذب با افزایش توان دوم ابعاد ذرات کاهش می یابد.

به طور کلی سیستم کارآمد و اقتصادی تصفیه آب زیرزمینی به روش در جا باید دارای خصوصیات زیر باشد:

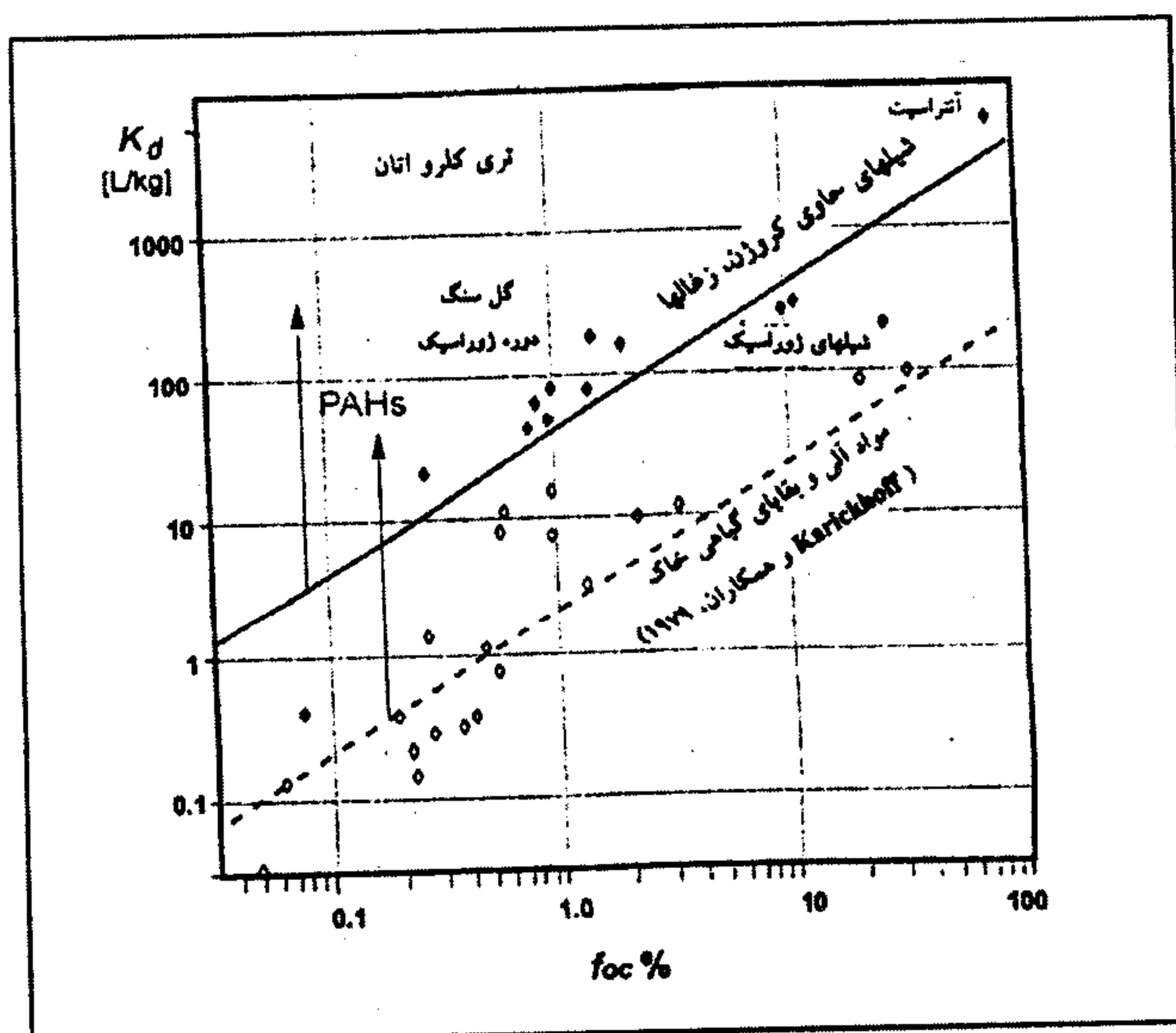
- ۱- زمان مورد نیاز برای احیای مجدد آن طولانی باشد (۳ تا ۱۰ سال). بنابراین جاذب های با ظرفیت بالا، یا استفاده از جذب توام با تجزیه بیولوژیکی ترکیبات آلاینده ای که خاصیت جذب شوندگی کمتر دارند، مورد نیاز است
- ۲- داشتن تراوایی نسبتاً بالا در مقایسه با آبخوان به منظور جلوگیری از شیب هیدرولیکی زیاد
- ۳- داشتن سینتیک جذب سریع به منظور دستیابی به ضرایب کاهندگی بالا حتی در سرعت بالای آب زیرزمینی
- ۴- عدم کاهش تراوایی یا «گرفتگی شیمیایی / بیولوژیکی» جاذب در اثر جذب رقابتی ماده آلی محلول یا رشد بیوفیلم که باعث گرفتگی حفره های جاذب می شود (اگرچه تجزیه بیولوژیکی آلاینده ها برای دیواره جاذب + تصفیه بیولوژیک بسیار مناسب خواهد بود).

جاذب های طبیعی

K_d را برای اغلب ترکیبات آبریز و جاذب های طبیعی، می توان براساس میزان کربن آلی موجود مواد (f_{oc}) مواد (شکل شماره ۱) و ضریب جذب نرمال شده کربن (K_{oc}) ترکیبات آلی خاص، برآورد کرد ($K_d = K_{oc} f_{oc}$). سطوح معدنی دخالت معنی داری در جذب مواد آلی حاوی کربن ندارند. K_{oc} به ضریب نسبی اکتانول به آب (K_{ow}) بستگی دارد که برای مواد آلی خاک براساس فرمول ارائه شده توسط کریشوف (Karickhoff et al., 1979) محاسبه می شود.

$$K_d = K_{oc} f_{oc} = 0.62 f_{oc} K_{ow}$$

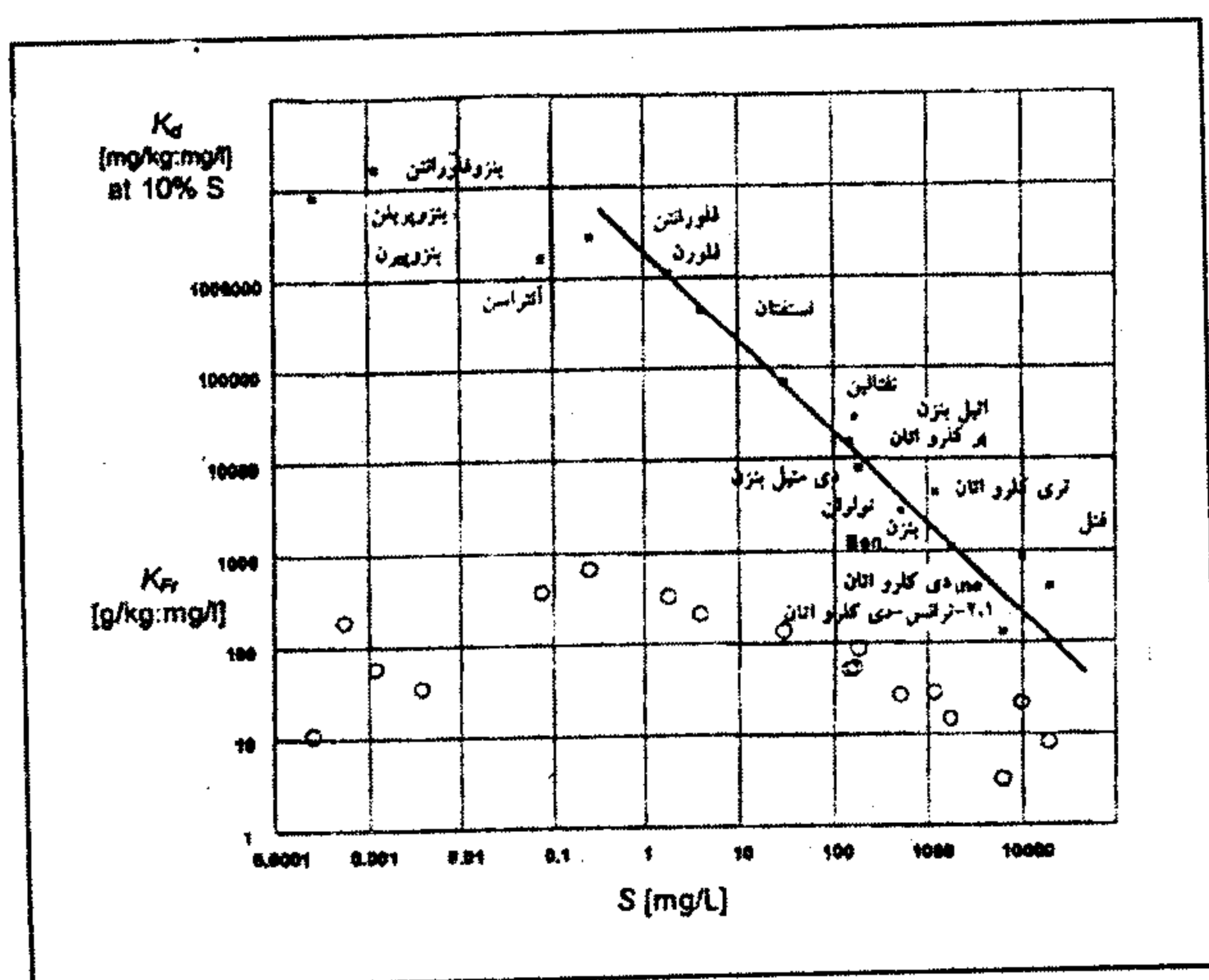
Humins نیز ارتباط تجربی مشابهی را برای K_{oc} - K_{ow} در مواد آلی خاک ارائه نموده است. مطابق شکل شماره (۱) K_{oc} برای مواد آلی قدیمی نظیر زغال سنگ و مواد فسیلی، می تواند تا حدود ۳۰ برابر سایر مواد آلی خاک باشد (Grathwohl, 1990). بنابراین افزودن مقدار کمی (حدود ۱۰ درصد) از جاذب با K_{oc} بالا، نتایج قابل توجهی در جذب آلاینده های آلی آبریز خواهد داشت.



شکل شماره (۱): ضرایب جذب اندازه گیری شده برای نری کلرواتان در مقابل میزان کربن آلی (f_{oc}) نمونه های جامد طبیعی، رسوبات و زغال.

جذب توسط کربن فعال

ظرفیت جذب ترکیبات آلی با کربن فعال بسیار بیشتر از ترکیبات آلی طبیعی است. شکل شماره (۲) نتایج تحقیقات صورت گرفته در زمینه جذب ترکیبات آلی مختلف توسط کربن فعال (F300) را نشان می دهد. ضرایب توزیع (K_d) در یک محلول آبی ۱۰ درصد از روی ایزوترم های جذب فرندلیچ ($K_{Fr}, 1/n$) محاسبه می شود. برای ترکیبات با حلالیت بالا ($S > 1 \text{ mg/l}$) ارتباط خطی معکوس بین K_d و S مشاهده شده است (خطوط پر در شکل شماره ۲). چون دانسیته و تخلخل گرانول کربن فعال نزدیک ۰/۵ می باشد، بنابراین K_d در یک دیواره تراوای کربن فعال گرانوله تقریباً برابر R_d است.



شکل شماره (۲): ضرایب جذب فرندلیچ (K_{Fr} : علائم توخالی) برای کربن فعال گرانولی F300 و ضرایب توزیع (K_d : علائم مربعی توپر)

سینتیک های جذب و تراوایی

اطلاعات ارائه شده در شکل های شماره (۱) و (۲) برای جذب در حالت تعادل معتبر بوده و با توجه به اینکه زمان ماند، یا زمان تماس در جذب تراوا ممکن است خیلی کوتاهتر از زمان لازم برای رسیدن به حالت تعادل باشد، استفاده از این اطلاعات باید با احتیاط همراه باشد. جذب آلاینده روی کربن فعال گرانوله طی فرایند نفوذ توسط منافذ ریزی صورت می گیرد. برای ذرات کوچک دارای نسبت سطح به حجم بالا تعادل سریع به دست می آید، ولی این ذرات به واسطه تخلخل کمتر، از تراوایی پایینی برخوردارند. تراوایی با توان دوم شعاع ذرات کربن فعال و فضاها بین ذره ای، به طور تقریبی افزایش می یابد. با توجه به اینکه تخلخل دانه های کربن فعال جاذب کم است (بین ۰/۴

علائم توخالی: مواد آلی جوان از نظر زمین شناسی واقع در سطح فوقانی خاک؛ علائم توپر: ماده آلی فسیلی واقع در رسوبات صخره ای، پوسته ها و زغال. انتظار می رود که K_d مربوط به PAH ها خیلی بیشتر باشد (۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر) (Grathwohl, 1990).

درون بری جذب به مدت ۷ روز و با استفاده از ۰/۱۵ گرم GAC خرد نشده در غلظت PAH اولیه ۲۰ درصد مشاهده و کنترل شد.

جدول شماره (۱): آزمایش های ستون برای حذف PAH های معرفی شده سازمان حفاظت محیط زیست امریکا از آبهای زیرزمینی آلوده (غلظت PAH تقریباً ۲۵۰۰ µg/l بوده و مواد نفتالین و Acenaphthene غالب بوده است)

پوسته بیتومینه	C40/4	D15/1	F100	ماده جاذب (GAC)
Lias (Aalen)	Carbo Tech	Lurgi	Chemviron	منشأ
۲-۴	۴/۲	۱/۲۵	۰/۵-۳	اندازه (mm)
۱۶	۱۲۸۱	۱۱۰۲	۷۷۰	مساحت سطح (m ² /g)
۲۱	۱۳	۱۳	۱۴	طول ستون (cm)
۰/۴۸	۰/۶۱	۰/۶۸	۰/۵۲	تخلخل (بین گرانولی)
۱۱۲	۲۳	۲۳	۲۳	مدت کارکرد (d)
۱۰۹۷	۸۱۴	۷۳۱	۸۸۵	حجم حفرات جایگزین شده
۱/۲	۴/۶	۴/۰	۵/۳	سرعت جریان (m/day)
۲/۶	۰/۶۸	۰/۷۶	۰/۶	متوسط زمان ماند (hr)
شکست	۴cm>	۱/۵ cm>	۱/۵ cm>	عمق نفوذ PAH

جدول شماره (۲): خصوصیات GAC های به کار رفته در آزمایش های ناپیوسته

مشخصات GAC	F100	C40/4 (ساجمه ای)	TE 143	C18
منشأ	پوسته بیتومینه	پوسته بیتومینه	نارگیل	سلیکاژل
سازنده	Chemivron	Carbo Tech	Pica	IST
مساحت سطح (m ² /g)	۷۷۰	۱۲۸۰	۹۹۳	f _{oc} =۰/۱۹
کل حجم حفره ها (cm ³ /g)	۰/۴۲۲	۰/۶۳۰	۰/۴۸۳	-
متوسط شعاع حفره ها (Å)	۱۰/۹۵	۹/۸۷	۹/۷۱	-
شعاع (mm)	۰/۸-۱/۰	۱/۰-۲/۰	۰/۴-۰/۵	۲۰-۳۵µm

و ۰/۶)، بنابراین عامل اصلی موثر در تراوایی، اندازه ذرات جاذب است. برای سرعت های متداول در آبهای زیرزمینی و ضخامت دیواره جاذب حدود یک تا دو متر، متوسط زمان تماس آب آلوده زیرزمینی با دیواره جاذب از حدود کمتر از یک روز تا چند روز است. اگر این مدت از مدت زمان تماس مورد نیاز برای رسیدن به حالت تعادل کوتاهتر باشد، بخش عمده آلاینده بدون جذب از دیواره جاذب عبور خواهد کرد.

مواد و روشها

آزمایش های ستون با آبهای زیرزمینی آلوده (منطقه پالایشگاه قدیمی)

یک نمونه پوسته بیتومینه و سه گونه مختلف کربن فعال گرانوله برای بررسی انتقال PAH ها به دیواره جاذب تراوا، به صورت آزمایش های ستون در محل یک پالایشگاه قدیمی در جنوب آلمان بکار رفت. غلظت PAH در آب ورودی به ستون پس از استخراج مایع-مایع (سیکلوهاگزان) به روش کروماتوگرافی گازی اندازه گیری شد. نقطه شکست PAH ها در ستون پوسته بیتومینه، بلافاصله پس از حدود ۱۰ برابر جایگزینی حجم حفره ها مشاهده شد، که نشان دهنده عدم ظرفیت جذب تعادل است. در ستون های GAC هیچ نقطه شکستی مشاهده نشده و PAH ها در چند سانتیمتر اول بستر متمرکز شدند (جدول شماره ۱) که از طریق استخراج متانولی لایه های نازک GAC پس از آزمایش ستون قابل تعیین است.

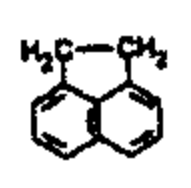

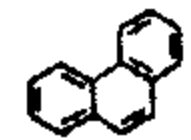
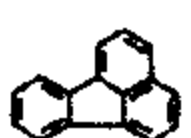
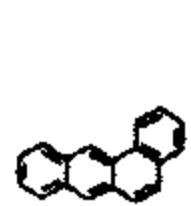
نتایج حاصل برای GAC نشان داد که جذب در سرعت های نسبتاً پایین جریان به حالت تعادل بسیار نزدیک بوده (سرعت های متداول جریان در تصفیه آب آشامیدنی بسیار بیشتر است) و ضرایب کاهندگی مورد انتظار بزرگتر از ۳۰۰۰ است.

آزمایش های ناپیوسته به منظور تعیین ایزوترم های جذب تعادلی و سینتیک های جذب PAH های منتخب (Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Fluorethene, (Benze(a)anthracene) و همچنین برای سه نوع مختلف GAC و انتخاب سلیکاژل اصلاح شده به عنوان جاذب مرجع انجام شد (جدول شماره ۲). خصوصیات شیمی - فیزیک PAH های انتخاب شده در این مطالعه در جدول شماره (۳) نشان داده شده است.

به منظور تعیین ایزوترم های جذب، نمونه های ۰/۰۵ گرمی GAC خرد شده به مدت چهار روز با ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حاوی PAH های منتخب مورد تعادل قرار گرفت؛ غلظت PAH ها به ترتیب برابر ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۹۰ درصد میزان حلالیت آنها در آب بود. نرخ

جدول شماره (۳): خصوصیات PAH های انتخاب شده

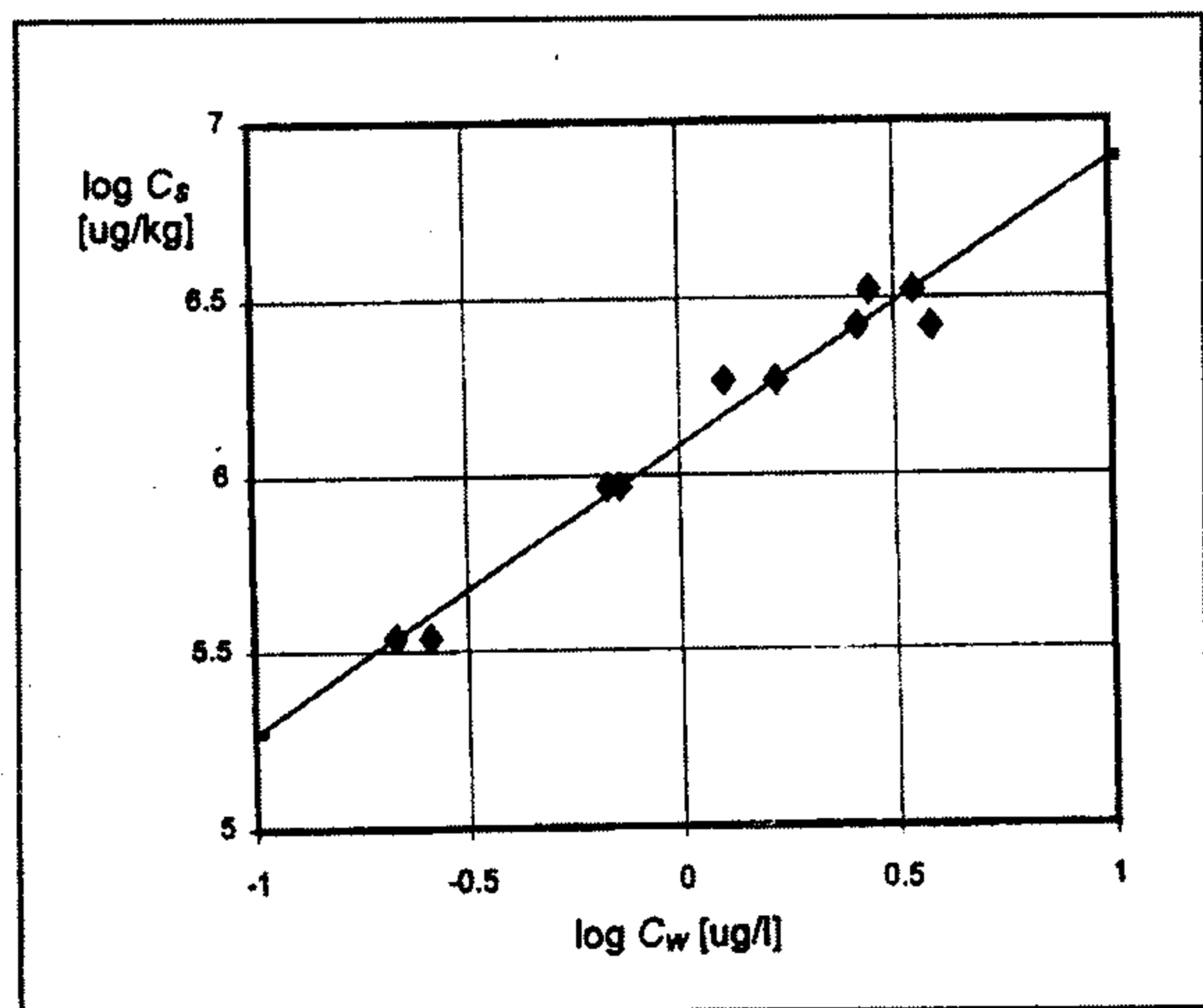
برای مطالعه

ترکیب	ساختار ملکولی	جرم مولی (g/mol)	S° (m ² /i)	Log K _{ow} **	نقطه ذوب (C)
Acenaphthene (Ace) C ₁₂ H ₁₀		۱۵۴	۳/۴۷	۴/۳۳	۹۶
Fluorene (Fln) C ₁₃ H ₁₀		۱۶۶	۱/۹۸	۴/۱۸	۱۱۶
Phenanthrene (Phe) C ₁₄ H ₁₀		۱۷۸	۱/۲۹	۴/۴۶	۱۰۱
Fluranthene (Fla) C ₁₆ H ₁₀		۲۰۲	۰/۲۶	۵/۳۳	۱۱۱
Benz (a)anthracene (BaA) C ₁₈ H ₁₂		۲۲۸	۰/۱۴	۵/۶۱	۱۵۸

* Sims and Overcash (1993)

** Mackay and Shiu (1977)

بیش از ۸۰ درصد بود، در حالی که بازیافت GAC ها (خرد شده قبل از استخراج) با استفاده از SFE، نرخ کمتر از پنج درصد را نشان می دهد. مقادیر K_d و K_{Fr} به دست آمده از آزمایش های جذب (شکل شماره (۳)، جدول شماره (۳)) به طور قابل قبولی با اطلاعات کتابخانه ای نشان داده شده در شکل شماره (۲) تطابق دارد. PAH های بررسی شده هیچ گونه افزایش K_d یا K_{Fr} را با کاهش حلالیت در آب نشان نمی دهند (بدان گونه که برای سلیکاژل C₁₈ مشاهده شده بود). مقادیر اندازه گیری شده K_d در آزمایش های سینتیک جذب بسیار کمتر از مقادیری بود که از مقادیر تعادل (جدول شماره (۴)) انتظار می رفت. اطلاعات سینتیک جذب با محلول عددی قانون دوم Fick برای نفوذ بین ذره ای در حمام محدود (شکل شماره (۴)) تطابق بسیار خوبی دارد. ضرایب نفوذ ظاهری در محدوده $1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ S}^{-1}$ قرار داشت.



شکل شماره (۳): ایزوترم جذب فرندلیج

(GAC F100 به منظور رسیدن به تعادل سریع خرد شده است)

آنالیز PAH های در فاز آبی پس از فیلتراسیون (با فیلترهای پشم شیشه) و استخراج مایع - مایع (به وسیله سیکلوهاگزان) توسط GC/MS (HP 6890/5973) انجام شد. میزان جرم جذب شده از روی غلظت محلول اندازه گیری شده و از طریق موازنه جرمی محاسبه شد. غلظت های آبی Benze(a)anthracene و بویژه Fluoranthene به کمتر از حد شناسایی افت کرد (بنابراین هیچ داده ای برای این ترکیبات ارائه نشده است). کارایی روش آزمایشگاهی از طریق استخراج مواد جامد C₁₈ با CO₂ فوق بحرانی (SFE در ۱۲۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۹۶ بار به مدت ۴۰ دقیقه، با استفاده از متانول ۴ درصد به عنوان اصلاح کننده) کنترل شد. تعادل سلیکاژل C₁₈ پس از ۲۴ ساعت به پایان رسیده و هیچ گونه کاهش قابل توجهی پس از ۷ روز در PAH ها مشاهده نشد. نرخ بازیافت پس از استخراج فوق بحرانی جامدات C₁₈.

جدول شماره (۴): ضرایب ایزوترم فرندلیج (K_{Fr}, 1/n), K_d تعادل و مقادیر K_d اندازه گیری شده

در آزمایش های سینتیک ناپوسته پس از ۲۴ ساعت، ۳ روز و ۷ روز (K_d)

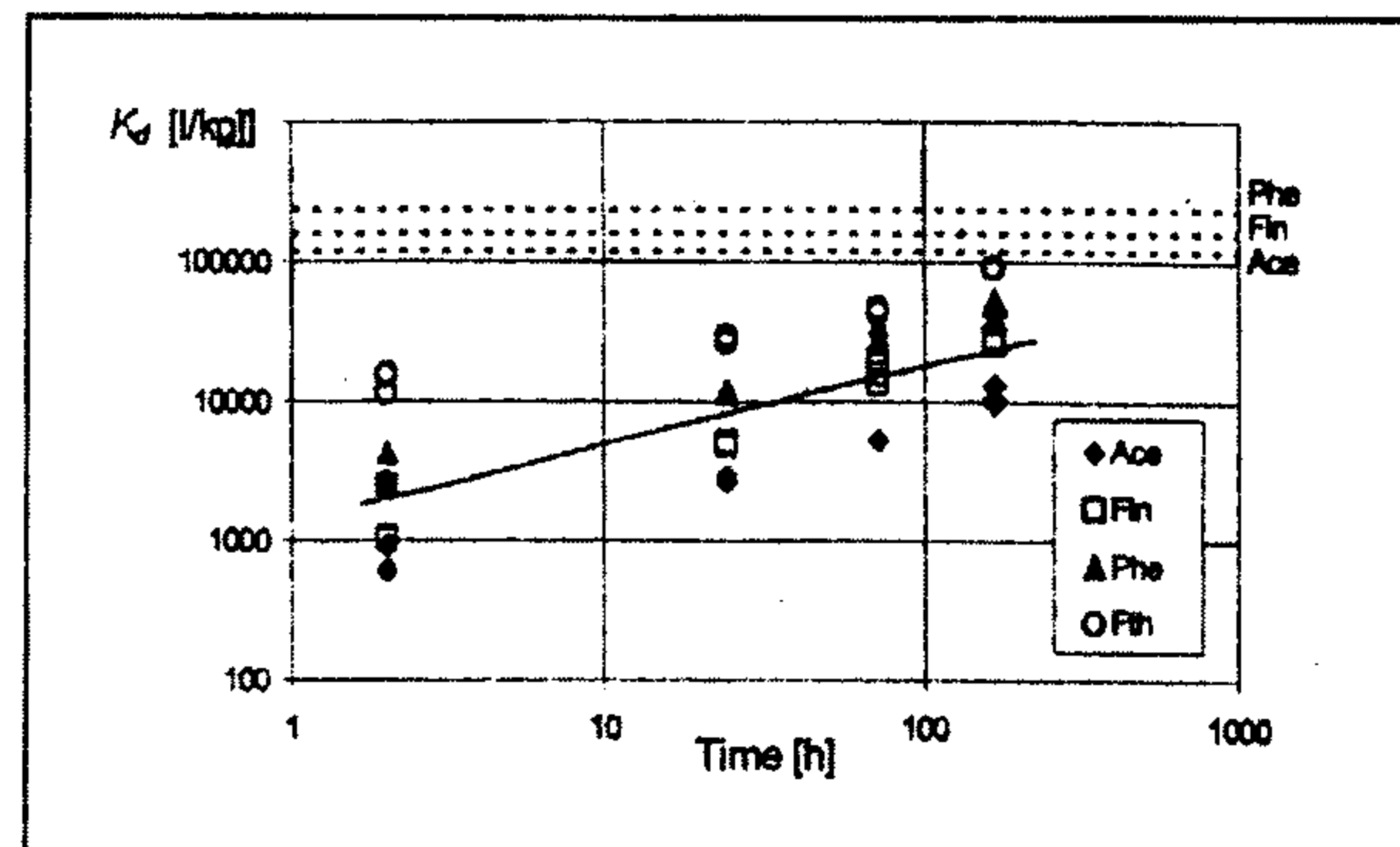
	F100			C40/4			TE 143			C ₁₈ Silica		
	Ace	Fln	Phe	Ace	Fln	Phe	Ace	Fln	Phe	Ace	Fln	Phe
Log K _{Fr}	۶/۲	۶/۱	۵/۹	۶/۰	۵/۹	۵/۷	۵/۲	۵/۶	۵/۷	۴/۸	۵/۰	۵/۲
1/n	۰/۵۹	۰/۸۱	۰/۵۶	۰/۸۷	۰/۹۹	۰/۷۰	۰/۹۲	۰/۶۷	۰/۵۶	۰/۸۱	۰/۸۲	۰/۷۹
Log K _d at 10% S	۵/۲	۵/۶	۵/۰	۵/۶	۵/۸	۵/۱	۵/۰	۴/۹	۴/۷	۴/۳	۴/۶	۴/۸
Log K _d 24h	۳/۴	۳/۷	۴/۱	۳/۲	۳/۲	۳/۳	۳/۳	۳/۳	۳/۴	۴/۶	۴/۹	۵/۱
Log K _d 3 days	۴/۰	۴/۳	۴/۴	۳/۶	۳/۷	۳/۷	۴/۵	۴/۴	۴/۲	۴/۶	۴/۹	۵/۱
Log K _d 7 days	۴/۰	۴/۵	۴/۷	۳/۹	۳/۹	۳/۹	۴/۸	۴/۸	۴/۶	۴/۷	۵/۰	۵/۳

Implications on K_{oc} – correlations – Environ. Sci. Technol., 24(11): 1687-1693.

Karickhoff, S. et al., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research, 13(3): 241-248.

Sims, R. C. and Overcash M. R. 1993. Fate of polycyclic aromatic compounds in soil plant-systems. Residue Review, 88: 1-68.

Mackay, D. and Shiu, W. J. 1977. Aqueous solubility of polynuclear hydrocarbons. J. Chem. Eng. Data, 22, (4): 399-402.



شکل شماره (۴): سینتیک های جذب، Acenaphthene (Ace), Phenanthrene(Phe), Fluorene (Fln), Flouranthene(Fth) روی GAC F(100) : خط پر با استفاده از یک مدل عددی برای نرخ جذب Fln محاسبه شده است. خطوط نیمه پر به حالت تعادل اشاره دارد.

نتیجه گیری

دیواره های جذب تراوای حاوی کربن فعال گرانوله برای حذف آلاینده های آلی بسیار آگریز، نظیر هیدروکربن های معطر چند حلقه ای، که معمولاً در حوالی پالایشگاه های قدیمی گاز یافت می شوند، مناسب و قابل استفاده هستند. برای جاذب های طبیعی نظیر کروژن حاوی پوسته های بیتومینوس، متوسط زمان ماند در یک دیواره جذب احتمالاً در بسیاری از موارد کوتاهتر از حد لازم برای تعادل است. ضرایب کاهندگی GAC و بنابراین زمان های احیا نیز می توانند بسیار کوتاهتر از حد مورد انتظار براساس ظرفیت جذب تعادلی (که بی نهایت زیاد است) باشد. در خصوص ترکیبات دارای حلالیت بیش از PAH در داخل آب، ممکن است به ترکیبی از جذب روی کربن فعال و تجزیه بیولوژیکی، مثلاً برای فنل و BTEX نیاز باشد.

منابع مورد استفاده

Bauer, M. et al., 1994. The GAC/ slow sand filter sandwich – from concept to commissioning – Water Supply. 14: 159-175.

Grathwohl, P. 1990. Influence of organic matter from solids and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: