حذف بروماید از منابع آبی با استفاده از ستون های GAC و رزین

مهندس کبری عزیزی [۱] ، دکترعلیرضا مصداقی نیا[۲] ، دکتر فروغ واعظی [۲] ، دکترسیمین ناصری [۲]

چکیده :

بروماید در تمامی منابع آبی وجود دارد. این عنصر بعد از گندزدایی آب با عوامل اکسیدان ، به برومات و ترکیبات خطرناک ارگانوهالوژنه تبدیل می شود و به این دلیل مهمترین ماده معدنی موجود در آب محسوب شده است. حذف این عنصر در عملیات مرسوم تصفیه آب امکان پذیر نیست.

طی این تحقیق، مقایسه ای از عملکرد ستونهای کربن فعال و دونوع رزین (آنیونی – کاتیونی قوی و رزین آنیونی ضعیف) به منظور حذف بروماید از نمونه های آب سنتتیک و طبیعی صورت گرفت.

در نمونه های سنتتیک، غلظت بروماید مورد استفاده در دامنه ۱۰ mg/l – ۱ و TDS در دامنه ۱۰۰۰ mg/l- ۲۵۰ بوده است. در بخش اول این تحقیق، کربن فعال ساخت کشور برای حذف بروماید از نمونه های سنتتیک مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه حاصله نشان دهنده این مطلب است که GAC بهترین راندمان حذف بروماید را برای نمونه های آب با غلظتهای بیشتر از ۱ mg/l بروماید که TDS آنها کمتر از ۱۰۰۰ mg/l است ، دارد .

درمرحلهٔ دوم تحقیق، یک نمونه رزین آنیونی – کاتیونی قوی جهت حذف بروماید از آب مورد بررسی قرار گرفت. چه در مورد غلظتهای اولیه کم و چه غلظتهای بالای بروماید، حذف مناسب در تمامی TDS های بررسی شده به طور بارز در ۵ دقیقه اول تماس، قابل ملاحظه است.

در مرحلهٔ سوم از این تحقیق، یک نمونه رزین آنیونی ضعیف جهت حذف بروماید از آب بررسی شد. نتیجه حاصله نشان می دهد که عملکرد رزین آنیونی ضعیف در حذف بروماید از آب، بسیار مقبول و تأمین غلظتهای کمتر از ۰/٤ mg/l می باشد که ظرف مدت زمانی کوتاه (کمتر از ۱۰ دقیقه) حاصل شده است. این نوع رزین همزمان تصفیه نسبتاً مطلوبی را از لحاظ میزان TDS برای نمونه های آب نشان می دهد، اما برخلاف رزین قوی هیچگاه غلظتهای نزدیک صفر حاصل نمی شود.

در مرحلهٔ چهارم تحقیق چهار نمونه آب از منابع تأمین کنندهٔ آب آشامیدنی قم از ستونهای GAC ، رزین آنیونی – کاتیونی قوی و رزین آنیونی ضعیف عبور داده شد. علیرغم بالابودن TDS برای کلیه این نمونه ها، مشکلی از لحاظ حذف بروماید وجود نداشته و راندمانهای حذف در ردیف حداقل ۵۰ ٪ و حداکثر نزدیک به ۱۰۰ ٪ بوده است.

واژه گان کلیدی : *آب آشامیدنی ، بروماید ، تبادل یون ، جذب با گرانول کربن فعال*

---

[۱] کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط ، تصفیه خانه آب شماره یک تهران .

[۲] گروه بهداشت محیط ، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی ، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران ، صندوق پستی ، ۶۴۴۶ – ۱۴۱۵۵ ، تهران ، ایران.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]

مقدمه :

بروماید مهمترین ماده معدنی پیش ساز فرآورده های جانبی گندزدایی چه با کلر و چه با ازن ذکر شده است. در آبهایی که غلظت این آنیون بالا باشد (بیشتر از ۰/۵ PPm)علاوه بر ایجاد تری هالومتانهای معرف، طیف وسیعی از دیگر DBPs های برومینه شکل می گیرند. غالب این مواد در غلظتهای اثری از نظر بهداشتی مسأله ساز هستند و حتی اگر ماهیتی نامحلول داشته باشند در تصفیه خانه های متعارف از آب قابل جداسازی نیستند . (Barvette 2000, Clark and Summers 1993).

ازطرفی در سالهای اخیر صنعت تصفیه آب در مسیر اجبار به رعایت قوانین D/DBPs و SDWA ملزم به تقلیل غلظت این قبیل ترکیبات ضمن کسب اطمینان از انجام صحیح گندزدایی پاتوژن ها بوده است. غالب تمهیداتی که در این مسیر به کار گرفته شده شامل حذف پیش کلرزنی و جایگزین سازی پیش ازن زنی بویژه برای تصفیه آبهای سطحی بوده است، اما با این اقدام بخش مهمی از بروماید موجود در آب خام به بروماتهای تبدیل می شود (Song 1997 , Clark and Summers 1993).

اگر توجه شود که MCLs وضع شده برای ترکیب اخیر در حد ۱۰ µg/l است بخوبی آشکار می شود که چرا تصفیه خانه های متعددی که متوسل به این روش شده اند در زمانی کوتاه ناچار از توقف پیش ازن زنی گردیدند. در شرایط بالا بودن غلظت بروماید آب خام، استفاده از ازن به عنوان پیش اکسیدان نمی تواند انتخاب مناسبی باشد. در نتیجه باید قبول کرد صنعت تصفیه آب هم اکنون به جایگاهی رسیده است که تغییر دادن یک پروسه از مراحل تصفیه ممکن است آن را مواجه با مسائلی بمراتب حادتر نماید (Hisvitral – Sauri 1995, Clark 1993, Arvin 2000).

این مقاله با عنایت به بحران کیفی آب و مشکلات ذکر شده در مسیر تأمین استانداردهای مقرر برای کیفیت شرب، راهکارهای مختلف کاهش بروماید را در سیستمهای جذب سطحی باکربن فعال و جذب الکترواستاتیکی به کمک انواع رزین جهت انتخاب روش مناسبتر حذف، مورد بررسی قرار داده است.

روش بررسی :

نمونه آب مورد آزمایش : به منظور بررسی امکان سنجی حذف بروماید در منابع آب با استفاده از جذب سطحی و جذب الکترواستاتیکی ، دو نوع نمونه آب مورد استفاده قرار گرفت :

الف) نمونه های آب سنتتیک : تهیه نمونه های سنتتیک با استفاده از ملح پتاسیم بروماید صورت گرفته است. به این ترتیب نمونه های آب حاوی ۱ ، ۳ ، ۵ ، ۷ و ۱۰ میلی گرم بروماید در لیتر تهیه شد، به نحوی که هر نمونه دارای بروماید مشخص، درچهر غلظت متفاوت از TDS (شوری) قابل بررسی شود. چهار غلظت انتخاب شده از TDS در دامنه ملاحظه شده در آبهای شیرین بوده وعبارتند از ۲۵۰ ، ۵۰۰ ، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر که با استفاده از کلریدسدیم تهیه شده است.

ب) نمونه های آب طبیعی : چهار نمونه آب طبیعی مورد استفاده در این تحقیق همگی از منابع زیرزمینی بوده اند. این نمونه ها از چهار ناحیه قم (منطقه ایران مرینوس ، ناحیه حرم ، سالاریه و هفتادودوتن) به صورت نمونه برداری تصادفی برداشت شده است.

نمونه های رزین مورد استفاده : رزینهای مورد استفاده دراین بررسی رزین آنیونی و کاتیونی (از نوع قوی SBA-SAC) و رزین آنیونی WS MP62 (از نوع ضعیفWBA) ساخت کمپانی بایر آلمان است .

کربن مورد استفاده : کربنی که در این بررسی مورد استفاده قرار گرفت کربن فعال ایرانی بود که مشخصات آن در جدول (۱) قابل ملاحظه است.

شکل ۱ نمودار پایلوت های مورد استفاده جهت تصفیه آب با GAC و رزین و جهت جریان را در این ستونها نشان می دهد. در جدول ۲ نیز ابعاد این پایلوت ها ارائه شده است.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]

روش سنجش بروماید : سنجش بروماید در این تحقیق به روش رنگ سنجی فنل رد انجام شده است . اسپکتروفتومتر مورد استفاده مدل M 301 ساخت کمپانی میلتون می باشد. جذب نور نمونه های با غلظت معین از بروماید در ارتباط با غلظت این آنیون رابطه خطی $Y=0.1761 x-0.0056$ را در طول موج ۵۹۰ نانومتر نشان داده است.

نتایج :

مقایسه نتایج به دست آمده از تصفیه نمونه های آب با استفاده از سه ستون گرانول کربن فعال ، رزین آنیونی – کاتیونی قوی و رزین آنیونی ضعیف در نمودارهای ۱ الی ۱۴ نمایش داده شده است. نمودارهای ۱ الی ۱۰ تغییرات درصد حذف بروماید را برای نمونه های سنتیک تهیه شده تحت غلظتهای معین از بروماید (mgL^{-1} ۱۰ – ۱) و TDS (mgL^{-1} ۱۰۰۰ – ۲۵۰) نشان می دهد. نمایش تغییرات درصد حذف بروماید در مورد چهار نمونه آب مربوط به منابع تأمین آب آشامیدنی شهرستان قم نیز در نمودارهای ۱۱ الی ۱۴ ارائه شده است.

بحث :

طی این تحقیق، مقایسه ای از عملکرد ستونهای حاوی کربن و دو نوع رزین به عمل آمد. انتخاب رزین و کربن فعال به دلیل گسترش استفاده از این مواد در صنعت تصفیه آب بوده است. به علت نزول کیفیت آب در سالهای اخیر کثیری از تصفیه خانه ها در سراسر دنیا به استفاده از این مواد روآورده اند. در نمودارهای ۱ الی ۱۰ تغییرات درصد حذف بروماید با استفاده از سه ستون GAC و رزین آنیونی – کاتیونی قوی و رزین آنیونی ضعیف برای نمونه های سنتیک تهیه شده تحت غلظتهای معین از بروماید و TDS قابل ملاحظه است. نمودار ۱ که برای کمترین مقادیر از بروماید (۱ mg/l) و TDS (۲۵۰ mg/l) به دست آمد، نشان می دهد تحت غلظتهای ذکر شده، راندمان های حذف بروماید بیشتر از ۶۰ ٪ برای GAC و بیشتر از ۸۰ ٪ برای رزین قوی ، و قدری بیشتر برای رزین آنیونی ضعیف حاصل شده است.

در نمودار ۱۰ که برای بیشترین غلظتهای تهیه شده از بروماید (۱۰ mg/l) و TDS (۱۰۰۰ mg/l) رسم شده است نیز راندمان های حذف بالاتر از ۲۰ ٪ برای کربن ، حدود ۷۰ ٪ برای رزین آنیونی ضعیف و نزدیک ۸۰ ٪ برای رزین آنیونی – کاتیونی قوی قابل ملاحظه است.

نمودارهای ۱۱ الی ۱۴ تغییرات درصد حذف بروماید را برای چهار نمونه از منابع آب تأمین کننده آب آشامیدنی قم با استفاده از ستونهای GAC ، رزین آنیونی – کاتیونی قوی و رزین آنیونی ضعیف، نشان می دهد. همان طوری که ذکر شد با وجود بالابودن TDS در کلیه این نمونه ها مشکلی از لحاظ حذف بروماید وجود نداشته و در هر سه مورد تصفیه، راندمان های حذف قابل ملاحظه و در ردیف حداقل ۵۰ ٪ و حداکثر نزدیک به ۱۰۰ ٪ بوده است.

نتیجه گیری :

- عملکرد GAC در دامنه TDS کمتر از ۱۰۰۰ mg/l و بروماید کمتر از ۵ mg/l بهتر از رزین آنیونی ضعیف بوده است.
- برای نمونه های آب با غلظت بروماید اولیه بیشتر از ۵ mg/l و TDS ۱۰۰۰ mg/l انتخاب رزین آنیونی ضعیف نتایج بهتری در مقایسه با GAC خواهد داشت.
- در تمامی غلظتهای تهیه شده از بروماید و TDS ، عملکرد رزین آنیونی – کاتیونی قوی در تأمین استانداردهای کیفی آب از هر دو فرآیند جذب با GAC و تبادل یونی با رزین آنیونی ضعیف ، بهتر بوده است.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]

پیشنهادها :

۱- باتوجه به نزول کیفیت آب و دیگر مسائل ناشی از بحران آب ، توسل به روشهای متعارف تصفیه فقط در شرایط ایده آل مکفی تلقی می شود و در موارد بروز آلودگی ، سایر فرآیندها جهت تکمیل تصفیه باید مورد توجه قرار گیرد.

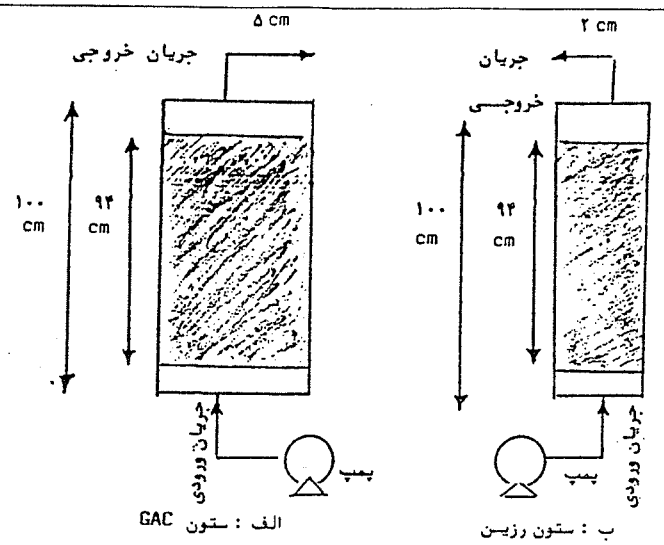
۲- در مواردی که لازم است استانداردهای دقیق کیفیت آب از نظر فرآورده های جانبی گندزدایی مورد توجه قرار گیرد و تغییر نوع گندزدا امکان پذیر نباشد ، باید روشهای پیشرفته تصفیه آب الزاما به کار گرفته شود.

۳- هر دو فرآیند جذب با GAC و تبادل یونی با دو نوع رزین قوی و ضعیف دارای کارآیی مناسب در حذف بروماید از آب می باشد. انتخاب یکی از روشهای جذب با GAC و تبادل یونی با رزین در حذف بروماید از آب ، باید با توجه به کیفیت آب مورد نظر و راندمان های متفاوتی که این دو فرآیند در دامنه های مختلف از میزان اولیه بروماید و TDS آب نشان می دهند، و همچنین تأمین همزمان سایر اهداف تصفیه، صورت گیرد.

٤- باتوجه به امکان تولید GAC در کشور و رجحان اقتصادی چشمگیر این ماده بر انواع رزینهای وارداتی، بکارگیری این فرآیند در تکمیل تصفیه آب قابل توجیه است. ضمن این که GAC همچنین می تواند همزمان کارایی مناسبتری در حذف سایر آلاینده های در منابع آب داشته باشد.

۵- در تصفیه خانه آبهای سطحی، محل قابل پیشنهاد برای فرایند جذب با GAC ، ترجیحا، در مرحله قبل از گندزدایی ویا همزمان با مرحله فیلتراسیون آب، و در مورد آبهای زیرزمینی بعد از مرحله هوادهی است . راهکار مناسب دیگر، بکارگیری این فرایندهای تکمیلی در نقطه مصرف می باشد.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]



شکل ۱- نمودار پایلوت های تصفیه آب با GAC (الف) و رزین (ب)

جدول ۱ – مشخصات کربن فعال ایرانی *

آزمایش	مقدار
عدد یدی (mg/g)	۶۰۲
مقدار خاکستر (^0C ۶۵۰ – ۱۰ ساعت)	٪۱۳
ظرفیت جذب Cl_2 (mg/g)	۶۶۸
دانسیته	۰/۲۷
pH	۱۰/۹
رطوبت	٪۱۴
مواد قابل حل در آب	٪۰/۸۸
توزیع اندازه ذرات	
> ۵ mm	٪۴/۶۴
> ۲ mm	٪۸۵/۴۳
> ۱ mm	٪۹/۸۸
< ۱ mm	٪۰/۰۵

* : برمبنای گزارش ارائه شده از آنالیز کربن توسط پژوهشگاه نیرو

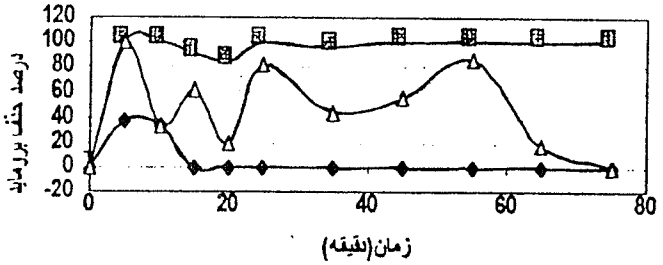
جدول ۲ – ابعاد پایلوت های طراحی شده

مشخصات	اندازه (سانتیمتر)
ارتفاع کلی ستون GAC	۱۰۰
ارتفاع مفید ستون GAC	۹۴
قطرمفید ستون GAC	۵
ارتفاع کلی ستون رزین	۱۰۰
ارتفاع مفید ستون رزین	۹۴
قطرمفید ستون رزین	۲/۵

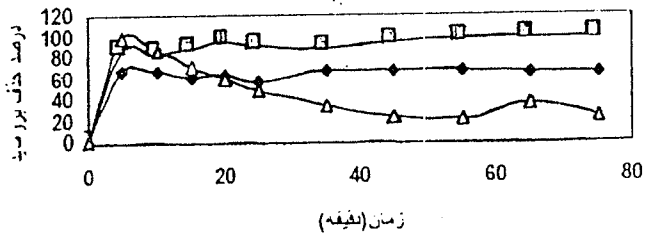
[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]

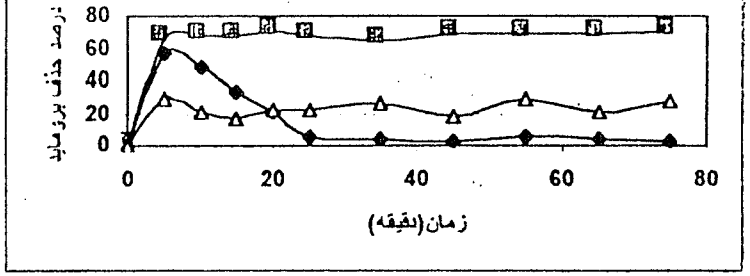
نمودار ۲): نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (GAC و رزین آنیونی کاتیونی و رزین MP62 WS) در آبی که غلظت بروماید آن (۱mg/l) و غلظت TDS آن (۱۰۰۰ mg/l) می باشد.



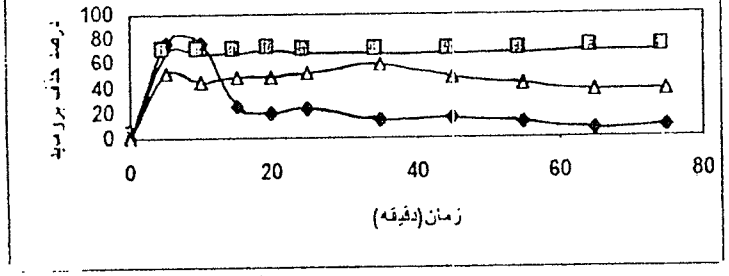
نمودار (۱): نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (GAC و رزین انیونی کاتیونی و رزین MP62 WS) در آبی که غلظت بروماید آن (۱mg/l) و غلظت TDS آن (۲۵۰ mg/l) می باشد.



نمودار ۴): نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (GAC و رزین آنیونی کاتیونی و رزین MP62 WS) در آبی که غلظت بروماید آن (۳mg/l) و غلظت TDS آن (۱۰۰۰ mg/l) می باشد.



نمودار ۳): نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (GAC و رزین انیونی کاتیونی و رزین MP62 WS) در آبی که غلظت بروماید ان (۳mg/l) و غلظت TDS آن (۲۵۰ mg/l) می باشد.

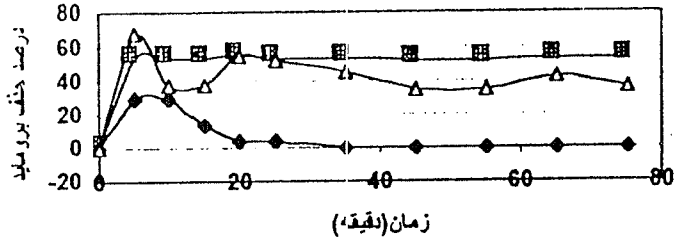


■ GAC

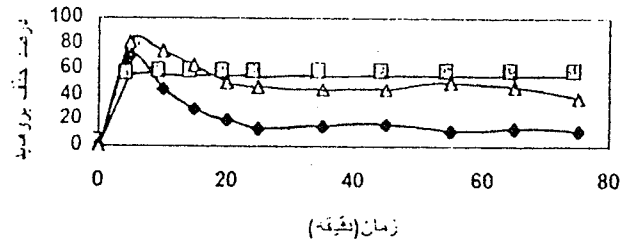
■ رزین آنیونی - کاتیونی

Δ رزین MP62 WS

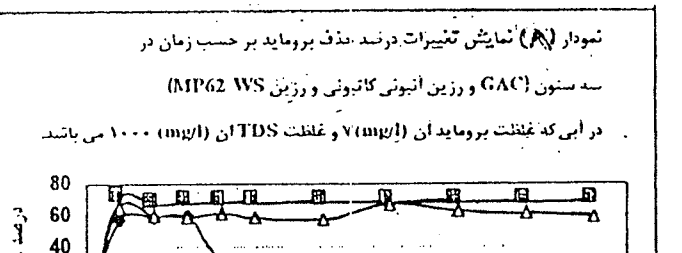
نمودار (۶): نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (GAC و رزین آنیونی کاتیونی و رزین MP62 WS) در آبی که غلظت بروماید آن (mg/l)۵ و غلظت TDS آن (mg/l) ۱۰۰۰ می باشد.



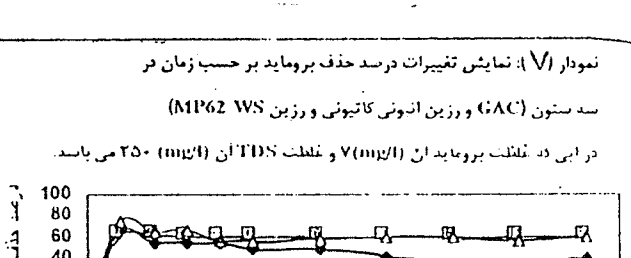
نمودار (۵): نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (GAC و رزین آنیونی کاتیونی و رزین MP62 WS) در آبی که غلظت بروماید آن (mg/l)۵ و غلظت TDS آن (mg/l) ۲۵۰ می باشد.



نمودار (۸): نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (GAC و رزین آنیونی کاتیونی و رزین MP62 WS) در آبی که غلظت بروماید آن (mg/l)۷ و غلظت TDS آن (mg/l) ۱۰۰۰ می باشد.



نمودار (۷): نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (GAC و رزین آنیونی کاتیونی و رزین MP62 WS) در آبی که غلظت بروماید آن (mg/l)۷ و غلظت TDS آن (mg/l) ۲۵۰ می باشد.



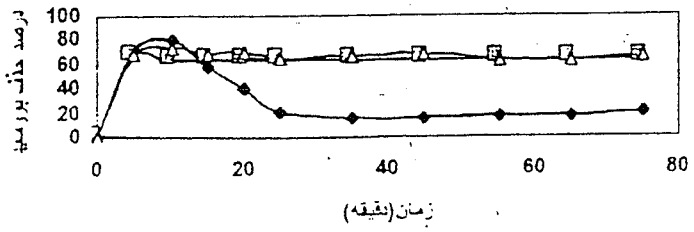
■ GAC

■ رزین آنیونی -کاتیونی

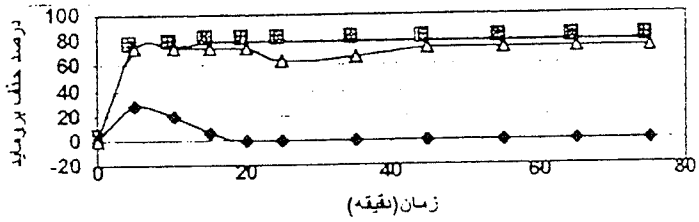
Δ رزین MP62 WS

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]

نمودار (۹): نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در
سه ستون (GAC) و رزین انیونی کاتیونی و رزین MP62 WS)
در ابی که غلظت بروماید آن (۱۰ (mg/l و غلظت TDS آن (۲۵۰ (mg/l می باشد.



نمودار (۱۰) نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در
سه ستون (GAC) و رزین انیونی کاتیونی و رزین MP62 WS)
در ابی که غلظت بروماید آن (۱۰ (mg/l و غلظت TDS آن (۱۰۰۰ (mg/l می باشد.



■ GAC

■ رزین آنیونی - کاتیونی

Δ رزین MP62 WS

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]

نمودار ۱۱- نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (۱۷ ، ۱۲ و وزرین انیونی - کاتیونی و وزرین ۱۱۲،۱۱۸) در اب لوله کشی منطقه سالاریه قم

نمودار ۱۲- نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (GAC و وزرین آنیونی و وزرین MP62 WS - کاتیونی و مرینوس ایران) در اب لوله کشی منطقه ایران- مرینوس قم

نمودار ۱۳- نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (۱۷ ، ۱۲ و وزرین انیونی کاتیونی و وزرین ۱۱۲،۱۱۸) در اب لوله کشی منطقه هفاد دو بی قم

نمودار ۱۴- نمایش تغییرات درصد حذف بروماید بر حسب زمان در سه ستون (۱۷ ، ۱۲ و وزرین انیونی - کاتیونی و وزرین ۱۱۲،۱۱۸) در اب لوله کشی منطقه حرم قم

GAC ■

وزرین آنیونی - کاتیونی ◙

MP62 WS وزرین Δ

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]

منابع :

Arvin E. (2000) Minimizing risk from cryptosporidium and other waterborne particles. Water Science and Technology.

APHA, WEF, AWWA. (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition. APHA. Washington DC.

Clark R.M., Summers R.S. (1993) Strategies and technologies for meeting SDWA requirements, Technomic Pub.

Song R. (1997) Bromate minimization during ozonatioin, *Journal of AWWA.* **89**(6): 69 – 78.

Hisvitral I., Sauri M. (1995) Bromine compund as a problem of the quality of drinking water in Finland. *Water supply.* **13**(1): 139- 144.

Echigo S., Minear R.A., and Yamada H. (2000) Ultra-low bromate detection in drinking water: A post-column derivatization method without anion suppressors for bromate analysis. In: *Natural Organic Matter and Disinfection by products.* (Eds) Barrett S.E., Krasner S.W. and Amy G.L., American Chemical Society. Washington D.C. 316-325.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]

BROMIDE REMOVING FROM WATER RESOURCES USING GAC COLUM AND RESIN

Azizi K [1], Mesdaghinia AR[2], Vaezi F [2], Nasseri S [2]

Bromide which is present in many water resources has the potential to create adverse health effects after water disinfection by oxidizing agents, and it is considered to be the most important mineral in this respect. Bromide removal is not feasible in conventional water treatment plants. This survey with the aim of removing Br^- from water has been accomplished by performing pilot tests in which a GAC fixed – bed contactor and two different resins have been employed. Synthetic water samples of known concentrations of Br^- (1-10 mgL^{-1}) and TDS (250 – 1000 mg/L^{-1}) have been treated, at the first phase of this study.

Results showed that the best efficiency of GAC treatment was for samples having more than 1mgL^{-1} Br^- and less than 1000 mgL^{-1} TDS.

At the second phase of the study, a strong anionic-cathionic resin had been used for Br^- removal. Either low or high concentrations of Br^-, in the influent a considerable reduction in Br^- content was always observed at the first 5 minutes of contact.

At the third phase of the study a weak anionic resin (WBA) has been employed. Using this resin in the treatment of synthetic samples proved that WBA is also very effective for Br^- removal during 10 min contact while , Br- was reached less than 0.4 mgL^{-1} . Simultaneous removing of TDS was also showed well efficiency. However, TDS has never decreased to near zero as it was possible for the strong resins.

Finally in the 4th phase of this research, natural samples from four water resources supplying potable water for the city of Qom have been chosen to continue the process of Br^- removal by above-mentioned pilots. Despite of high levels of TDS of the samples, there was no important problem in the process of Br^- treatment. The acceptable removal efficiencies of bromide were minimum 50% and maximum around 100% .

Key words: *Drinking water, Bromide-ion exchange, Adsorption by GAC*

1- MS in Environmental Health Eng. Water Treatment Plant No. 1, Tehran.
2-School of Public Health and Institute of Public Health Research. Tehran University of Medical Sciences and Health Services.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-07-16]