دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی نساجی

بهینه سازی پارامترهای ساختاری سازه های نانوالیاف عامل دار جهت تصفیه پساب حاوی برخی فلزات سنگین

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی نساجی – تکنولوژی نساجی

فاطمه شهرام فروز

استاد راهنما

دکتر سید عبدالکریم حسینی

تابستان ۹۳

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع

این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی

اصفهان است.

تشکر و قدردانی

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. و سلام و دورد بر محمّد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، آنان که وجودمان وامدار وجودشان است.

الهی ای مهربانتر از مابه ما، از تو می خواهم همه کسانی را که حتی ذره ای در انجام این امر مرا یاری نموده اند، در سایه لطف و محبت بی کرانت، سلامت، شادکام و موفق بداری.

ابتدا از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر سید عبدالکریم حسینی که زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال سپاس را دارم.

از استاد عالی قدرم جناب آقای دکتر علیرضا علافچیان که زحمت مشاوره این پایان نامه را متحمل شدند، صمیمانه تشکر می نمایم.

صمیمانه ترین سپاس ها تقدیم به پدر و مادر عزیزم، مهربان فرشتگانی که سایه مهربانیشان سایه سار زندگیم می باشد و تمام موفقیت های زندگی ام مدیون حضور سبز آن هاست. آنان که تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودشان مایه دلگرمی من می باشد. همیشه نیازمند محبت، لطف و دعای خیرشان هستم. خداوندا توفیقم ده که هر لحظه شکر گزارشان باشم.

سپاس از برادر و خواهرانم که وجودشان شادی بخش و مایه آرامش من است.

و سپاس از صمیم قلب از همسر مهربانم او که اسوه صبر و تحمّل بوده، او که عشق و محبتش، امیدم به ادامه راه است و حمایت های بی دریغش استوار کننده ی قدم هایم.

سپاس از همه ی دوستان عزیزم به خاطر دوستی و همفکریشان.

و با تشکر خالصانه خدمت کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده اند.

فاطمه شهرام فروز

تابستان ۹۳

برگ سبزی است پیشکش به ساحت مقدس مولایم امام زمان (عج) که عنایتشان بدرقه راهم بوده است.

تقدیم با بوسه بر دستان پدرم

که مانند کوهی استوار و حامی من در طول تمام زندگی بوده است. به خودم تبریک می گویم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو را ندارد.

تقدیم به مادر عزیزتر از جانم

سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت. مادرم، هستی من ز هستی توست تا هستم و هستی دارمت دوست.

و تقدیم به همسر مهربانم

او که آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد. دلبندم آسایش تو آرامش من است و قلبم سرزمین توست.

چکیده

یکی از آلاینده های مهم و خطرناک که در منابع آبی حضور دارند فلزات سنگین هستند که امروزه غلظت آن ها در پساب ها با گسترش شهرها و توسعه صنایع افزایش یافته و سبب نگرانی های بسیار جدی به دلیل خصوصیات سرطان زایی، تجزیه ناپذیری، سمیّت زیاد و تجمع بیولوژیکی آن ها شده است. بنابراین، حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی یکی از مباحث مهم زیست محیطی محسوب می شود که امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تاکنون روش های بسیاری برای انجام عمل تصفیه این پساب ها ابداع و مورد استفاده واقع شده اند. در میان روش های تصفیه پساب، استفاده از فیلتراسیون غشایی توسط غشاهای ساخته شده از نانوالیاف، می تواند بهتر از بقیه روش ها باشد، چون این غشاها بسیار متخلخل بوده و منافذ آن ها از درون به هم پیوسته می باشند و هم چنین می توان به راحتی آن ها را عامل دار نمود.

به منظور این کار در مرحله نخست غشاهای نانولیفی با شرایط مختلف تهیه و سپس پساب حاوی یون های فلزی به عنوان محلول آبی شبیه سازی شد و به کمک طراحی آزمایش به روش الگوریتم تاگوچی آزمون های مختلف انجام شد و در هر حالت راندمان فیلتراسیون مقایسه و بررسی شد.

در این تحقیق ابتدا غشاهای نانولیفی نایلون ۶۶ با ضخامت ۱۰۰ میکرومتر و محدوده قطر ۷۶۰/۸۳–۱۴۶/۶۸ نانومتر تولید شد. سپس ماده آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) که یک آمینوسیلان است بر روی غشاها قرار گرفت و سطح نانولیف عامل دار گردید. در این تحقیق دو فلز نقره و کروم که از عناصر سنگین بسیار خطرناک هستند انتخاب شدند.

تأثیر پارامترهای فرآیند الکتروریسی مثل غلظت محلول پلیمری و سرعت برداشت نانوالیاف و پارامترهای فرآیند فیلتراسیون مثل غلظت اولیه محلول فلزی و pH محلول بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت.

در بررسی پارامترهای فرآیند الکتروریسی مشاهده شد که با افزایش غلظت محلول الکتروریسی راندمان ابتدا افزایش و سپس کاهش و با افزایش سرعت برداشت راندمان کاهش می یابد. در بررسی پارامترهای فرآیند فیلتراسیون، با افزایش غلظت اولیه محلول فلزی راندمان کاهش و با افزایش pH محلول راندمان افزایش می یابد.

بیشترین راندمان جذب نقره و کروم به ترتیب ۹۹/۹۷ ٪ و ۹۳/۰۶ ٪ از الکتروریسی محلول ۲۰٪ وزنی–وزنی پلیمر نایلون ۶۶ در مخلوط اسید فرمیک/کلروفرم با نسبت ۲۵:۷۵ بر روی فوم کربنی و به مدت ۱۸ ساعت، ولتاژ ۱۲/۳ kV و نرخ تغذیه ml/h ۰/۳۱، سرعت برداشت rpm ۱۰۶، در سیستم فیلتراسیون جریان عرضی برای غلظت ppm ۵۰ به مدت زمان یک ساعت در فشار ۱/۴ بار و در pH برابر ۷ برای نقره و ۸ برای کروم به دست آمد.

مکانیسم فیلتر شدن غشاء ساخته شده از نوع انسداد داخلی منافذ و ایزوترم جذب یون های فلزی برای غشاء ساخته شده از نانوالیاف نایلون ۶۶ از نوع فرندلیش تعیین شد. ماکزیمم ظرفیت جذب نقره و کروم توسط مدل فرندلیچ به ترتیب ۱۹۴۶/۹۱و mg/g ۶۵۰/۴۱ نشان داده شد که نسبت به کارهای انجام شده ظرفیت بالایی است.

کلمات کلیدی: فلز سنگین، پساب، غشاء نانولیفی، آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان، فیلتراسیون، جریان عرضی

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست مطالب هشت

چکیده ۱

فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲- پساب های صنعتی و اهمیت تصفیه آن ها ۳

۱-۳- تصفیه پساب ۳

۱-۳-۱- تصفیه مکانیکی یا فیزیکی ۴

۱-۳-۲- تصفیه زیستی یا بیولوژیکی ۴

۱-۳-۳- تصفیه شیمیایی ۵

۱-۴- فلزات سنگین آلوده کننده آب ۵

۱-۴-۱- کلیاتی در مورد فلزات سنگین ۶

۱-۴-۲- اثرات نامطلوب برخی از فلزات سنگین بر بدن انسان ۷

۱-۵- روش های حذف فلزات سنگین از پساب ۸

۱-۵-۱- رسوب شیمیایی ۸

۱-۵-۲- تبادل یونی ۹

۱-۵-۳- جذب ۹

۱-۵-۴- فرآیندهای غشایی ۱۰

۱-۵-۵- انعقاد و ته نشین شدن ۱۰

۱-۵-۶- شناورسازی ۱۰

۱-۵-۷- الکتروشیمیایی ۱۱

۱-۶- فیلتراسیون غشایی ۱۲

۱-۷- فرآیندهای جداسازی به وسیله غشا ۱۳

۱-۷- ۱- فرآیند غشایی میکروفیلتراسیون ۱۴

۱-۷- ۲- فرآیند غشایی اولترافیلتراسیون ۱۴
۱-۷- ۳- فرآیند غشایی اسمزمعکوس ۱۴
۱-۷- ۴- فرآیند غشایی نانوفیلتراسیون ۱۵
۱-۸- طراحی سیستم فیلتراسیون فرآیندهای غشایی ۱۷
۱-۸-۱- سیستم عمودی ۱۷
۱-۸-۲- سیستم جریان عرضی ۱۷
۱-۹- کاهش جریان عبوری با زمان ۱۸
۱-۹-۱- رسوب گیری ۱۸
۱-۹-۲- پلاریزاسیون غلظتی ۱۹
۱-۱۰- اهمیت حذف فلزات سنگین از پساب ها ۱۹
۱-۱۱- نانوالیاف ۲۰
۱-۱۱-۱- کاربردهای نانوالیاف ۲۰
۱-۱۲- غشاء نانولیفی برای فیلتراسیون ۲۱
۱-۱۲-۱- خواص ساختاری پوشش های فیلتری نانولیفی ۲۲
۱-۱۲-۲- تولید غشاهای نانولیفی ۲۳
۱-۱۳- پلی آمید (نایلون) ۲۴
۱-۱۳-۱- الکتروریسی نایلون ۲۴
۱-۱۳-۲- سیستم حلال در الکتروریسی نایلون ۶۶ ..... ۲۵
۱-۱۴- عامل دار کردن ۲۵
۱-۱۵- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان(APTES) ۲۶
۱-۱۶- روش های عامل دار کردن غشاهای نانولیفی ۲۷
۱-۱۶-۱- ریسندگی مخلوطی از پلیمرهای خاص ۲۸
۱-۱۶-۲- کامپوزیت حاوی نانوذرات ۲۸
۱-۱۶-۳- اصلاح سطح نانوالیاف توسط پوشش دهی ۲۹
۱-۱۷- طراحی آزمایشات ۳۲

۱-۱۷-۱- مراحل طراحی آزمایش ۳۳

۱-۱۷-۲- روش تاگوچی ۳۴

۱-۱۸- مروری بر مطالعات قبلی ۳۵

۱-۱۸-۱-جداسازی کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانولیف کامپوزیتی مزوپور پلی وینیل الکل/آمینوپروپیل- تری اتوکسی سیلان/ تترا اتیل اورتوسیلیکات توسط روش سل-ژل / الکتروریسی ۳۵

۱-۱۸-۲- جداسازی یون Cu(II) توسط سیلیکای مزوپور عامل دار شده ۳۷

۱-۱۸-۳- تهیه غشاهای نانولیفی پلی اکریلو نیتریل آمین دار جهت جذب یون های فلزی سنگین و مقایسه با میکروفایبرها ... ۳۸

۱-۱۸-۴- کاربرد غشاهای نانولیفی جهت تصفیه پساب های سنگین حاوی فلزات سنگین ۳۹

۱-۱۸-۵- جذب برخی از یون های فلزی سنگین از محلول های آبی به وسیله ی غشای Nafion ۱۱۷ ..... ۴۰

۱-۱۸-۶- تولید غشای نانولیفی عامل دار پلی اکریلونیتریل (PAN) برای کاربردهای محیطی و جداسازی فلزات سنگین.... ۴۲

۱-۱۸-۷- تولید نانولیف پلی اکریلونیتریل آمید اوگزایم و کاربرد آن برای جذب یون های فلزی ۴۲

۱-۱۸-۸- رفتار و مکانیزم جذب مس بر روی الیاف پلی اکریلونیتریل هیدرولیز شده ۴۳

۱-۱۸-۹- تولید غشا نانولیفی پلی اتیلن اکساید/کیتوسان برای جذب یون های نیکل، کادمیم، سرب و مس از محلول آبی ... ۴۴

۱-۱۹- هدف از تحقیق ۴۵

فصل دوم: اساس تجربی

۲-۱- مشخصات مواد مورد استفاده ۴۶

۲-۲- مشخصات دستگاه ها و وسایل مورد استفاده ۴۹

۲-۳- نرم افزارهای مورد استفاده ۵۲

۲-۴- مراحل ساخت غشا ۵۲

۲-۴-۱- انتخاب بستر ۵۳

۲-۴-۲- انتخاب پلیمر برای تولید نانوالیاف ۵۳

۲-۴-۳- انتخاب لایه محافظ رویی ۵۳

۲-۴-۴- عامل دار کردن نانوالیاف ۵۴

۲-۴-۵- اتصال بخش های سازنده غشا ۵۴

۲-۵- تولید نانوالیاف ۵۴

۲-۵-۱- تهیه محلول های پلیمری ۵۴
۲-۵-۲- شرایط الکتروریسی نانوالیاف ۵۴
۲-۵-۳- شرایط جمع آوری نانوالیاف ۵۵
۲-۵-۴- زمان الکتروریسی ۵۵
۲-۵-۵- تعیین غلظت بهینه ی محلول های پلیمری برای تولید نانوالیاف ۵۶
۲-۶- آماده سازی و تهیه محلول های فلزی ۵۶
۲-۷- اندازه گیری و تنظیم pH نمونه ها ۵۶
۲-۸- اندازه گیری گرانروی محلول های پلیمری ۵۶
۲-۹- انتخاب سیستم فیلتراسیون ۵۶
۲-۹-۱- طراحی محفظه نگهدارنده غشا ۵۸
۲-۱۰- تعیین پارامترهای فرآیند فیلتراسیون ۵۹
۲-۱۰-۱- اندازه گیری راندمان فیلتراسیون ۵۹
۲-۱۰-۲- اندازه گیری دبی محلول فیلتر شده ۵۹
۲-۱۰-۳- تعیین فشار وارد بر غشا ۶۰
۲-۱۱- دستگاه ICP-OES ۶۰
۲-۱۲- مورفولوژی غشا ۶۱
۲-۱۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۱
۲-۱۴- طیف FTIR ۶۱
۲-۱۵- طراحی آزمایش ها به کمک الگوریتم تاگوچی ۶۱

فصل سوم: نتایج و بحث

۳-۱- مقدمه ۶۴
۳-۲- تحلیل ساختار سطحی فیلتر ۶۴
۳-۳- ضخامت فیلتر ۶۹
۳-۴- تعیین میزان تخلخل غشا ۷۰
۳-۵- طیف فروسرخ با تبدیل فوریه ۷۱

۳-۶-آزمایش های طراحی شده توسط الگوریتم تاگوچی ۷۲
۳-۶-۱-نتایج به دست آمده از آزمایشات فیلتراسیون..... ۷۲
۳-۷- پارامترهای موثر بر فرآیند فیلتراسیون ۷۴
۳-۷-۱- اثر pH..... ۷۴
۳-۷-۲- اثر غلظت محلول پلیمری الکتروریسی..... ۷۵
۳-۷-۳- اثر غلظت اولیه محلول فلزی ۷۶
۳-۷-۴- اثر سرعت برداشت فرآیند الکتروریسی ۷۷
۳-۸- بررسی تأثیر پارامترها بر شاخص های فیلتراسیون ۷۹
۳-۹- بررسی اثر زمان کاربردی بر فرآیند فیلتراسیون ۷۹
۳-۱۰- رتبه بندی عوامل مؤثر بر فیلتراسیون و تعیین شرایط بهینه ۸۰
۳-۱۱- تعیین مکانیسم فرآیند فیلتراسیون ۸۱
۳-۱۲- بررسی ایزوترم جذب غشا..... ۸۳
۳-۱۲-۱- جذب ایزوترم لانگمویر ۸۳
۳-۱۲-۲- مدل فرندلیش ۸۴
فصل چهار: نتیجه گیری کلی و پیشنهادات
۴-۱- نتیجه گیری کلی ۸۷
۴-۲- پیشنهادات ۸۹
مراجع ۹۰

فصل اول
کلیات

۱-۱- مقدمه

با پیشرفت تمدن بشری، توسعه ی فناوری و ازدیاد روز افزون جمعیت در حال حاضر دنیا با مشکلی به نام آلودگی روبرو شده است که زندگی ساکنان کره زمین را تهدید می کند. در میان مشکلات محیطی و آلودگی ها، آلودگی آب یکی از مهمترین موضوعات بحرانی است که با جهان مواجه است. پساب های موجود در طبیعت می توانند ناشی از پساب های خانگی، صنعتی، کشاورزی و پساب های ناشی از سیلاب ها باشند. از میان این پساب ها، آلودگی های ایجاد شده توسط واحدهای صنعتی به دلایلی از قبیل امکان وجود ترکیبات سمّی، خورندگی بیشتر، وجود میکرواورگانیسم کمتر و خاصیت اسیدی و قلیایی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. لذا می توان نتیجه گرفت که صنعتی شدن جوامع، ناخواسته محصولی به جامعه هدیه خواهد داد که همانا آب های آلوده یعنی پساب های صنعتی است. بنابراین کمبود آب در بسیاری از مناطق خشک و آلودگی آن، صنایع را به عملیات تصفیه آب های آلوده و استفاده مجدد از آن واداشته است[۱].

یکی از آلاینده های مهم و خطرناک که در منابع آبی حضور دارند فلزات سنگین هستند که امروزه غلظت آن ها در پساب ها با گسترش شهرها و توسعه صنایع افزایش می یابد و آلودگی آب به وسیله فلزات سنگین به مسئله ای بسیار جدی تبدیل شده است. فلزات سنگین به طور وسیعی در فرآیندهای صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند به طوری که می توان گفت پساب های تولیدی مربوط به صنایع متفاوتی نظیر معادن، متالوژی، تولید فلزات پایه، پرداخت فلزات، کاغذسازی، چرم سازی، آبکاری، ریخته گری، تولید تسلیحات، پلاستیک، عکاسی، الکترونیک، نساجی، تولید شیشه، تولید باتری، تولید کود و مواد شیمیایی و به خصوص صنایع آهن و فولاد حاوی غلظت های بالایی از فلزات سنگینی نظیر کروم، سرب، نقره، نیکل، کادمیم، مس، آهن، روی، منگنز و جیوه هستند[۲].

انتشار فلزات سنگین در محیط زیست به سبب صنعتی شدن و گسترش شهرنشینی مشکلات بزرگی در سراسر جهان به همراه داشته است و همچنین افزایش آلودگی محیط زیست توسط فلزات سنگین سبب نگرانی های بسیار جدی به دلیل خصوصیات سرطان زایی، تجزیه ناپذیری، سمیّت زیاد و تجمع بیولوژیکی آن ها و بروز بیماری های جدی در انسان ها شده است. بنابراین، حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی یکی از مباحث مهم زیست محیطی محسوب می شود که امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تاکنون روش های بسیاری برای انجام عمل تصفیه این پساب ها ابداع و مورد استفاده واقع شده اند.

در میان همه ی روش های توسعه یافته، پیدایش غشاهای جاذب به عنوان یک روش جدید و مؤثر برای حذف یون-های فلزات سنگین از محلول های آبی بوده است. امروزه فناوری غشایی به واسطه کم بودن اثر مخرب آن بر محیط زیست و نیز کم بودن هزینه های نگهداری و بهره برداری در مقیاس وسیع در صنایع تصفیه آب به کار گرفته می شود.

۱-۲- پساب های صنعتی و اهمیت تصفیه آن ها

امروزه رشد روز افزون جمعیت، ارتقای سطح زندگی، توسعه ی صنایع، انتقال تکنولوژی و تولیدات صنعتی عواملی هستند که افزایش مصرف آب و تولید انواع مختلفی از پساب و آلودگی محیط زیست را باعث شده است و بسته به نوع صنعت مربوطه، پساب دارای ویژگی ها و سطوح متفاوتی از آلاینده ها هستند. به طور مثال فرآیند آبکاری سطح فلزات، مقادیر زیادی پساب شامل فلزات سنگین (مانند نقره، سرب، کروم، کادمیم، روی، نیکل، مس، وانادیوم، پلاتیوم و تیتانیوم) را تولید می نمایند که تصفیه آن ها برای حفاظت از محیط زیست و سلامتی انسان ها بسیار حیاتی می باشد و امروزه چنان مشکلی ایجاد کرده اند که سرمایه گذاری جهت تصفیه و دفع بهداشتی را اجباری نموده است. در صورتی که آلاینده ها بدون عملیات اولیه یعنی تصفیه وارد محیط زیست شوند به مرور تغلیظ گردیده و حیات فعال و زنده موجودات را نابود خواهند کرد.

۱-۳- تصفیه پساب

ناپایدار نمودن آلاینده های موجود در پساب ها و ته نشین نمودن آن ها، اساس تصفیه پساب را تشکیل می دهد. تکنولوژی تصفیه مواد زاید خطرناک در بر گیرنده تصفیه فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی، حرارتی، پایداری و تثبیت می باشد. تصفیه پساب ها عمدتاً به سه روش زیر انجام می شود[۳]:

۱- تصفیه مکانیکی یا فیزیکی[۱]
۲- تصفیه زیستی یا بیولوژیکی[۲]
۳- تصفیه شیمیایی[۳]

می باشد.

[۱] Physical or mechanical treatment
[۲] Biodiversity or biological treatment
[۳] Chemical treatment

۱-۳-۱- تصفیه مکانیکی یا فیزیکی

به کلیه عملیاتی که مواد غیر محلول در آب را بدون دخالت هرگونه مواد شیمیایی تصفیه می کنند، تصفیه مکانیکی یا فیزیکی آب گفته می شود. تصفیه مکانیکی از یک رشته فرآیندهایی تشکیل شده است که در آن ها از خواص مکانیکی و فیزیکی برای جداسازی مواد معلق موجود در پساب ها استفاده می شود. معمولاً تصفیه فیزیکی آب جزء پیش تصفیه ها بحساب آمده و نمی تواند عوامل شیمیایی و محلول در آب را حذف نماید. واحدهای تصفیه فیزیکی قادر به جذب مواد درشت (آشغال)، مواد شناور و مواد معلق می باشند. تصفیه فیزیکی آب شامل آشغالگیری، دانه گیری، فیلتراسیون، سختی گیری، حذف طعم و بو است. مهمترین بخش های تصفیه فیزیکی عبارتند از[۳]:

۱- گذراندن فاضلاب از صافی ها و گرفتن مواد معلق موجود در آن
۲- ته نشین کردن مواد معلق در پساب و جداسازی آن
۳- شناور نمودن مواد معلق و گرفتن آن ها

۱-۳-۲- تصفیه زیستی یا بیولوژیکی

تصفیه بیولوژیکی در صورت انجام به نحو صحیح یک روش نسبتاً آسان و همچنین ارزان قیمت برای آلودگی زدایی از پساب های بسیاری از صنایع محسوب می شود، البته باید گفت در بسیاری از موارد نیز نمی تواند به عنوان تنها روش تصفیه مطرح باشد.

اگر تصفیه مکانیکی برای کاهش آلودگی پساب کافی نباشد از باکتری های هوازی و یا بی هوازی برای ادامه ی تصفیه فاضلاب کمک گرفته می شود. کار واحدهای تصفیه ی زیستی در تصفیه خانه همانند تشدید عملی است که در طبیعت به طور خود به خودی توسط باکتری ها انجام می شود یعنی با ایجاد محیطی مناسب برای رشد و افزایش تعداد باکتری ها، مدت زمان تصفیه طبیعی را که ممکن است به چندین روز برسد به چند ساعت کاهش می دهند. در عین حال باکتری ها برای رشد سلولی به موادی از قبیل ازت و فسفر نیاز دارند. اکسیژن مورد نیاز فعالیت باکتری ها ممکن است هوا باشد که از طریق هوادهی به داخل پساب انجام می شود و یا از اکسیژن ترکیبی نظیر اکسیژن موجود در نیترات ها، سولفات ها و کربنات ها استفاده می شود. دو گروه باکتری های هوازی و بی هوازی جزء گروه باکتری های ساپروفیت[۱] هستند که مواد غذایی خود را برخلاف باکتری های انگلی از اجساد و پسمانده ی موجودات زنده تأمین می کنند و به همین دلیل این دسته از باکتری ها، کارگران تصفیه خانه ی پساب ها می شوند[۳و۴].

معمولاً برای داشتن یک سیستم تصفیه بیولوژیکی خوب باید موارد زیر مورد توجه قرار گیرد:

- ✓ اکسیژن به اندازه ای در محیط تزریق شود که علاوه بر اکسایش آلودگی ها همواره اکسیژن محلول حدود نیم میلی گرم در لیتر باشد؛
- ✓ pH فاضلاب از ۵/۵ کمتر و از ۸/۵ بیشتر نباشد؛
- ✓ ازت و فسفر به اندازه ی کافی برای فعالیت باکتری ها موجود باشد؛
- ✓ پسابی که مورد تصفیه قرار می گیرد از نظر بار هیدرولیکی و آلودگی به صورت یکنواخت در آمده باشد؛

[۱] Saprophytic

- ✓ زمان تماس اکسیژن با پساب کافی باشد؛
- ✓ امکان جداسازی باکتری های تکثیر یافته از پساب وجود داشته باشد[۵]؛

در نهایت بعد از اتمام این فرآیندها نیاز به یک مرحله صاف کردن پساب وجود دارد که میزان این صاف کردن به کیفیت نهایی پسابی که باید در آب های پذیرنده تخلیه شود و یا به مصرف مجدد برسد، بستگی دارد.

۱-۳-۳- تصفیه شیمیایی

روش های شیمیایی تصفیه، علاوه بر جداسازی عوامل آلاینده از آب دارای مزیت دیگری هستند و آن تولید ترکیبات و مواد مفید در خلال فرآیند تصفیه شیمیایی است به طوری که اغلب مواد تولید شده در پایان فرآیند تصفیه هزینه های تصفیه را جبران می کنند. اساس کار در تصفیه شیمیایی بر کاربرد مواد شیمیایی در تصفیه پساب استوار است. در تصفیه خانه ها، مواد شیمیایی مانند کلرور آهن و انواع مختلف پلیمرها را برای تأثیر گذاردن روی مواد نامحلول و کلوئیدی و یا مواد محلول در پساب به کار می برند[۳].

مهمترین فرآیند در این مرحله، فرآیند انعقاد[۱] و ته نشین شدن[۲] است. پساب ممکن است حاوی موادی باشد که به راحتی ته نشین نشوند. برای بهبود جداسازی مواد قابل ته نشینی و برخی ترکیبات کلوئیدی باید عمل انعقاد انجام شود. با استفاده از مواد شیمیایی خاص می توان بار الکتریکی ذرات را خنثی کرد. بار الکتریکی یکسان ذرات کلوئیدی، باعث پایداری آن ها در محیط آب می شود. چنانچه این بار به طریقی خنثی شود و یا کاهش یابد، آن گاه ذرات یکدیگر را دفع نمی کنند. در مرحله انعقاد، پساب و مواد شیمیایی منعقد کننده به شدت با هم مخلوط می شوند. در مرحله بعدی که به آن ته نشین شدن گویند، کلوئیدهای ناپایدار و خنثی شده به یکدیگر متصل شده و به ذرات درشت تری که به سرعت قابل ته نشین شدن هستند، تبدیل می شوند. در مرحله ته نشین شدن سرعت اختلاط آب نباید بیشتر از مقداری شود که مواد ته نشین شده دوباره از هم گسسته شوند[۴].

مهمترین مواد منعقد کننده عبارتند از آهک، نمک های آلومینیوم، نمک های آهن، سولفات مس و هیدروکسید منیزیم، همچنین برای بهبود عمل انعقاد از کمک کننده ها استفاده می شود که مهمترین آن ها عبارتند از اسیدها، بازها، کلر، خاک بنتونیت[۳] و پلیمرهای آلی مصنوعی. در تصفیه پساب ها ضرورت انجام تصفیه شیمیایی کاهش بخشی از مواد محلول می باشد که قابل تجزیه بیولوژیکی نبوده و بوسیله هوادهی و شناور سازی نیز قابل رفع نباشد.

۱-٤- فلزات سنگین آلوده کننده آب

در سال ۱۹۶۹ برای آلودگی آب تعریفی ارائه شد که عبارت است از افزایش مقدار هر معرف اعم از شیمیایی، فیزیکی یا بیولوژیکی که موجب تغییر خواص و نقش اساسی آن در مصارف ویژه اش می‌شود. در واقع به هرگونه ناخالصی آب‌های سطحی و زیر زمینی که برای حیات موجودات زنده مضرند آلودگی آب اطلاق می‌شود.

---

[۱] Coagulation
[۲] Flocculation
[۳] Bentonite

آب یکی از مهم ترین و بنیادی ترین عامل حیات موجودات زنده است، از این نظر جلوگیری از آلودگی آب نیز به همان نسبت مهم و مورد توجه است. عوامل آلوده کننده آب بسیار گوناگونند و می‌توانند منابع آب های زیر زمینی و آب های سطحی را آلوده کنند. مهمترین منابع فلزات سنگین وسایل صنعتی و ترافیکی و کارخانجات هستند[۵].

یکی از عوامل آلوده کننده ی آب های زیر زمینی و آب های سطحی فلزات سنگین می باشند. پساب های حاوی فلزات سنگین بیشترین نیاز را به تصفیه شدن دارند. این مسئله به دلیل خاصیت تحرک پذیری در اکوسیستم آبی و سمیَت بالای آن هاست. فلزات سنگین از آلاینده های پایدار و مقاوم بوده که در محیط زیست قابل تجزیه و تخریب نیستند و تمایل به تجمع در اورگانیسم های زنده دارند و این قابلیت تجمع زیستی فلزات سنگین سبب بیماری های مختلفی می شود. در واقع فلزات سنگین پس از ورود به بدن دیگر از بدن دفع نشده بلکه در بافت هایی مثل چربی، عضلات، استخوان ها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می شوند که همین امر موجب بروز بیماری های متعددی در بدن می شود. این فلزات رشد و گسترش عفونت های ویروسی، باکتریایی و قارچی را نیز افزایش می دهند. خطرات ناشی از مصرف فلزات سنگین برای سلامتی بسیار وسیع بوده به طوری که آب آلوده شده می تواند باعث ایجاد مشکلات زیادی برای سلامتی بدن انسان شود که برخی از این مشکلات کم شدن آب بدن، معده درد، تهوع و استفراغ، سرگیجه، آسیب به سیستم عصبی و ریه، تحریک چشم، خارش پوست، درد وریدهای شکمی، ناتوانی ریه و آسیب به کبد می باشد. به طور کلی اختلالات عصبی (آلزایمر، افسردگی)، انواع سرطان ها، فقر مواد مغذی، بر هم خوردن تعادل هورمون ها، چاقی، سقط جنین، اختلالات تنفسی و قلبی و عروقی، آسیب به کبد و کلیه ها و مغز، آلرژی و آسم، اختلالات غدد درونریز، عفونت های ویروسی مزمن، کاهش آستانه تحمل بدن، اختلال در عملکرد آنزیم ها، تغییر در سوخت و ساز، ناباروری، کم خونی، خستگی، تهوع و استفراغ، سردرد و سرگیجه، تحریک پذیری، تضعیف سیستم ایمنی بدن، تخریب ژن ها، پیری زودرس، اختلالات پوستی، کاهش حافظه، بی اشتهایی، التهاب مفاصل، ریزش مو، پوکی استخوان و در موارد حاد مرگ از نتایج اثرات ورود فلزات سنگین به بدن انسان می باشد[۶].

۱-٤-۱- کلیاتی در مورد فلزات سنگین

یکی از مهمترین گروه های ترکیبات موجود در طبیعت، فلزات هستند. از ۱۰۶ عنصر شناخته شده حدود ۸۲ عنصر از آن ها گروه های فلزی، ۶ عنصر شبه فلز و ۱۸ عنصر دیگر غیرفلز می باشند و از این جهت آلودگی فلزات متنوع است. فلزات عناصری هستند که در ترکیبات شیمیایی به صورت یون های مثبت، یا در محلول ها به صورت کاتیون ها (یون های مثبت) وجود دارند. فلزات یکی از اجزا یا ناخالصی هایی هستند که توسط آب حمل می گردند. اغلب فلزات وارد شده به آب به عنوان بخشی از ترکیباتی که یونیزه می شوند به صورت یون های مثبت آزاد می شوند[۷].

فلزات سنگین را می توان از طرق مختلف و بر اساس خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تعریف و طبقه بندی کرد. فلزات سنگین عناصری هستند که دارای وزن اتمی بین ۶۳/۵ و ۲۰۰/۶، و وزن مخصوص بیش از $5\ g/cm^3$ می باشند[۸]. بنابراین در جدول تناوبی به آن تعداد از عناصر که وزن اتمی بالایی داشته و در درجه حرارت اتاق خاصیت فلزی دارند فلز سنگین اطلاق می شود. این فلزات از گروه های IIA، IIIB، IVB، VB، VIB جدول تناوبی هستند و فلزات با چگالی کمتر به عنوان فلزات سبک در نظر گرفته می شوند. این عناصر مربوط به قسمت مرکزی جدول تناوبی بوده و به فلزات انتقالی معروف هستند و ممکن است به صورت آزاد، اکسید، سولفید و غیره در محیط

وجود داشته باشند. بر این اساس، فلزاتی که در فهرست فلزات سنگین قرار می گیرند عبارتند از آلومینیوم، آرسنیک، برلیوم، بیسموت، کادمیم، کروم، کبالت، مس، آهن، سرب، منگنز، جیوه، نیکل، سلنیوم، تالیوم، قلع، تیتانیوم، باریم، نقره و روی. در میان فلزات آلاینده سرب، کروم، کادمیم، مس، روی و جیوه بیشترین فراوانی را دارند[۹].
بسیاری از این عناصر نه تنها برای حیات بیولوژیکی ضروری نیستند بلکه بسیار هم خاصیت سمّی دارند. تجمع فلزات سنگین در آب، هوا و خاک، یک مشکل زیست محیطی بسیار مهم می باشد. لذا شناخت و کنترل مقدار این گونه عناصر از اهمیت خاصی برخوردار است. به تازگی تعداد بیشتری از این فلزات سنگین با غلظت بی سابقه ای وارد محیط زیست شده اند و لذا به کارگیری روش های مناسب جهت حذف این فلزات اهمیت بیشتری یافته است[۵].

۱-٤-۲- اثرات نامطلوب برخی از فلزات سنگین بر بدن انسان

ورود بیش از اندازه این آلاینده ها به بدن انسان اثرات مضری را برای سلامتی ایجاد می کند. در زیر به اثرات فلزات سنگین کروم و نقره اشاره خواهیم کرد.

الف) کروم

کروم به دلیل سختی بالا، مقاومت نسبت به خوردگی و سایش، در صنایع مختلف مانند صنایع پرداخت فلزات، صنایع تولید آهن و فولاد، نساجی، دباغی، رنگ و تولید مواد شیمیایی معدنی کاربرد گسترده ای دارد به طوری که میزان تولید سالانه آن به بیش از $۱۰^{۷}$ تن در سال می رسد و سالانه مقادیر زیادی کروم وارد محیط زیست می شود. فلز کروم عنصری سمّی است که معمولاً به صورت دو فرم Cr(III) و Cr(VI) دیده می شود. در کل کروم شش ظرفیتی نسبت به کروم سه ظرفیتی سمّی تر است و میزان جذب آن در آب آشامیدنی ۹ برابر بیشتر است. کروم شش ظرفیتی بر فیزیولوژی انسان اثر می گذارد، در زنجیره ی غذایی انباشته و سبب مشکلات شدیدی برای سلامتی می شود که شامل تحریک پوستی ساده تا سرطان ریه می باشد[۱۰]. کروم سه ظرفیتی در مقادیر ناچیز برای سوخت و ساز چربی ها و مواد قندی مورد نیاز بدن انسان است و کمبود آن در بدن باعث کمبود کروم می شود. در مقابل کروم شش ظرفیتی اگر تنفس شود باعث ایجاد جهش های ژنتیکی می گردد. کروم شش ظرفیتی می تواند در غلظت بیش از ۵۰ µg/L باعث خطرات عمده ای نظیر سرطان ریه، پوست و نیز صدمات جبران ناپذیر به کلیه و کبد و حتی دیگر عوارض آلرژیک گردد. در مقادیر اندک هم موجب التهاب مخاط دستگاه گوارشی می شود. این فلز با ایجاد رادیکال های آزاد، اثرات مخربی بر DNA گذارده و سبب تغییر ساختار و نحوه عملکرد آنزیم ها می شود.کروم از طریق سامانه های گوارشی و تنفسی جذب می شود. برخی عوارض کروم بیماری کلیوی، سردرد، اسهال، تهوع، استفراغ، سرطان می باشد[۱۱].

ب) نقره

یون نقره برای جانداران بسیار سمّی است. نمک های محلول نقره به ویژه $AgNO_3$، با غلظت بیش از ۲ گرم کشنده هستند. ترکیبات نقره به آهستگی توسط بافت های بدن جذب می شوند و دانه های آبی یا سیاه در پوست ایجاد می کنند. قرار گرفتن در معرض بخار نقره با غلظت بالا باعث سرگیجه، مشکلات تنفسی، سردرد یا سوزش مجاری تنفسی می شود و قرار گرفتن در معرض این ماده برای مدت طولانی، باعث آسیب مغز و صدمه به سیستم عصبی

می شود. این یون فلزی به اندام هایی مثل کلیه، چشم، شش، کبد و مغز آسیب می رساند. علائمی که این یون ایجاد می کند عبارتند از: اختلالات معده، حالت تهوع، استفراغ، اسهال و خواب آلودگی.

۱-۵- روش های حذف فلزات سنگین از پساب

جداسازی فلزات سنگین یکی از مهمترین گام ها در فرآیند خالص سازی آب است. به دلیل این که تنها بخش ناچیزی از این فلزات در فرآیندهای تصفیه ی فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی صنایع جدا می شوند و اصولاً واحدی به منظور جداسازی فلزات سنگین وجود ندارد، پساب های خروجی از تصفیه خانه های صنعتی مقادیر قابل توجهی از این آلاینده ها را با خود حمل کرده و از این طریق آلودگی های ثانوی خاک، آب های سطحی و آب های زیرزمینی را سبب می گردند. بنابراین روش های متعارف جوابگوی نیاز تصفیه خانه ها نبوده و لازم است از فرآیندهای نسبتاً جدید در تصفیه خانه ها استفاده شود. به همین خاطر نیاز است که از روش های مناسبی برای حذف یون های فلزات سنگین استفاده شود که جایگزین خوبی برای روش های قدیمی تصفیه مطرح شود.

روش های بسیار گسترده ای برای حذف فلزات سنگین از آب و خارج نمودن آن ها از محیط از جمله پساب‌های صنعتی در دسترس است که برخی از آن ها عبارتند از: رسوب شیمیایی[۱]، تبادل یونی[۲]، جذب سطحی[۳]، فرآیندهای غشایی، انعقاد و ته نشین شدن، شناورسازی[۴]، روش الکتروشیمیایی[۵] [۱۲و۱۳]. این روش‌ها هم باعث کاهش مقدار زیادی از محصول فاضلاب می‌شوند و هم کیفیت حذف آلودگی را بهبود می‌بخشند[۱۴].

عنوان شده است که در ۱۸۵ مقاله مطالعه شده اغلب سه روش تبادل یونی، جذب و تصفیه با غشا برای حذف فلزات سنگین مورد تحقیق قرار گرفته اند. فرآیندهای تبادل یونی به طور گسترده ای برای حذف فلزات استفاده می شوند که البته روش گرانی است. جذب سطحی با جاذب های ارزان قیمت به عنوان یک روش اقتصادی برای تصفیه فاضلاب های با غلظت پایین فلز شناخته شده است. فناوری فیلتراسیون نیز می تواند یون های فلزی را با بازده بالا حذف کند. از میان روش های متداولی که برای جداسازی فلزات سنگین در دسترس است، جداسازی توسط غشا روشی برتر است و اغلب ترجیح داده می شود که این به سبب مزایایی مانند هزینه کم و ذخیره انرژی است[۱۲].

می‌دانیم که با وجود آلودگی های جدی محیط توسط فلزات سنگین، تعداد زیادی از آن ها مانند نقره، سرب و مس گران بها هستند و می‌توانند برای کارهای وسیع، بازیابی و مجدداً مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین حذف و بازیافت فلزات سنگین از پساب به دلیل فوائد اقتصادی مورد توجه بیشتری واقع می شوند[۱۲].

۱-۵-۱- رسوب شیمیایی

رسوب شیمیایی روشی مؤثر است که به دلیل سادگی کار و هزینه عملیاتی پایین، به طور گسترده در صنعت استفاده می شود. این روش معمولاً برای تصفیه پساب های با غلظت بالای یون های فلز سنگین مناسب بوده و در مورد غلظت های پایین بی اثر است. در این فرآیند، مواد شیمیایی با یون های فلزات سنگین واکنش داده و به شکل ماده

---

[۱] Chemical precipitation
[۲] Ion exchange
[۳] Adsorption
[۴] Flotation
[۵] Electrochemical treatment

حل نشدنی رسوب می کند. رسوب تشکیل شده را می توان به وسیله ته نشینی یا تصفیه از آب جدا کرد. فرآیند های رسوب شیمیایی رایج عبارتند از رسوب هیدروکسید و رسوب سولفید. علی رغم مزایای این روش، فلزات سنگین کاملاً بازیافت نمی شوند و هم چنین در این روش، معرف رسوب دهنده زیادی مورد نیاز می باشد[۱۲].

۱-۵-۲- تبادل یونی

فرآیندهای تبادل یونی یک روش مناسب برای حذف فلزات سنگین از پساب آبی می باشد و به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین از پساب ها به دلیل مزایای زیادی از جمله ظرفیت عملکردی بالا، راندمان حذف بالا و سینتیک سریع استفاده می شوند. رزین تعویض یون، از نوع مصنوعی و یا طبیعی، دارای توانایی خاصی برای تبادل کاتیون های خود با فلزات سنگین موجود در پساب می باشند.

در فرآیند تبادل یونی یک رزین جامد نامحلول که شامل یون های با بار یکسان در یون های فلزات سنگین می باشد، در محلول پساب قرار می گیرد. واکنش جایگزینی اتفاق می افتد به طوری که رزین، یون های فلزات سنگین را جذب می کند و یون های با بار یکسان را جایگزین آن ها می کند. در رابطه ۱-۱ واکنش این روش نشان داده شده است:

$$R^- A^+ + B^+ \rightarrow R^- B^+ + A^+ \qquad (۱-۱)$$

که در این رابطه R^- نمایشگر شبکه نامحلول باردار است. عیب این روش این است که به فشاری زیادی جهت جداسازی نیاز دارد، همچنین آلودگی محیط زیست رزین ها بعد از اتمام طول عمرمفیدشان وجود دارد چون اغلب از جنس پلیمر بوده و برای محیط زیست زباله محسوب می شوند[۱۲].

۱-۵-۳- جذب

این روش با کمک نیروهای واندروالس انجام می شود. در حال حاضر جذب به عنوان روشی ساده، مؤثر و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین با غلظت کم از پساب شناخته شده است. جذب فرآیندی انعطاف پذیر از نظر طراحی و عملیاتی است و در بسیاری از موارد پسابی تصفیه شده با کیفیت بالا را ارائه می دهد. علاوه بر این، به دلیل اینکه جذب گاهی اوقات برگشت پذیر است، می توان جاذب را توسط فرآیندهای دفع مناسب احیا کرد. جاذب های کربن فعال[۱] به طور گسترده در حذف آلاینده های فلزات سنگین استفاده می شوند و به عنوان یکی از جاذب های معمول به شمار می رود[۱۵].

در حال حاضر تمرکز اصلی پژوهشگران بر یافتن جاذب های ارزان و در دسترس برای حذف یون های فلزی سنگین بوده و تاکنون صدها مطالعه بر روی استفاده از مواد جاذب کم هزینه منتشر شده است. ضایعات کشاورزی، ضایعات و محصولات صنعتی و مواد طبیعی به عنوان مواد جاذب سطحی برای تصفیه پساب های سنگین فلزی مورد مطالعه قرار گرفته است[۱۲]. همچنین در سال های اخیر، جاذب های بر پایه سیلیکا به سبب سطح بزرگ منحصر به فردشان، ساختار متخلخل و منظم و ویژگی های سطحی کنترل شده مورد توجه قرار گرفته اند. این ترکیب‌ها فوائد زیادی مانند

[۱] Activated carbon adsorbents

دسترسی مناسب به مکان‌های فعال، سرعت انتقال جرم درون نانو ساختارها و پایداری خوب هیدروترمال را دارا می-باشند. در عین حال، راندمان جذب، زمان تعادل، احیا، استحکام و پایداری معمولاً به ویژگی های مواد جاذب بستگی دارد[۱۶].

۱-۵-٤- فرآیندهای غشایی

روش تصفیه غشا با انواع مختلف غشاها برای حذف فلزات سنگین دارای مزایایی از جمله راندمان بالای حذف، به کارگیری آسان و صرفه جویی در فضا می باشد. اما مشکلاتی از قبیل هزینه بالا، پیچیدگی فرآیند، گرفتگی غشا و جریان کم استفاده از آن ها را محدود می کند. فرآیندهای غشایی مورد استفاده برای حذف فلزات از پساب ها، میکرو فیلتراسیون(MF)[۱]، اولترافیلتراسیون(UF)[۲]، اسمز معکوس(RO)[۳] و نانوفیلتراسیون(NF)[۴] می باشند[۱۲]. در فصل بعد توضیحات مفصل تری در مورد این غشاها داده خواهد شد.

۱-۵-۵- انعقاد و ته نشین شدن

انعقاد و ته نشین شدن پس از روش رسوب شیمیایی و فیلتراسیون برای حذف فلزات سنگین از پساب به کار گرفته می شود. انعقاد بی ثبات کننده کلوئیدها به وسیله خنثی سازی نیروهایی است که آن ها را جدا نگه داشته است. روش انعقاد به طور گسترده در تصفیه پساب هایی همچون آلومینیوم، سولفات آهن استفاده می شوند.

ته نشین شدن اقدام پلیمرها برای ایجاد پلی بین توده های جمع شونده و اتصال ذرات به صورت توده های بزرگ است. هنگامی که ذرات معلق به صورت ذرات بزرگتر ته نشین می شوند، آن ها را می توان توسط فیلتراسیون یا شناور کردن جدا کرد. امروزه ته نشین کننده های زیادی مانند پلی فریک سولفات(PFS)[۵] و پلی اکریل آمید(PAM)[۶] به طور گسترده در تصفیه پساب به کار می روند، با این حال حذف فلزات سنگین به طور کامل به طور مستقیم با این روش تقریباً غیرممکن است[۱۲].

۱-۵-٦- شناورسازی

امروزه شناورسازی به طور گسترده برای تصفیه پساب مورد استفاده قرار می گیرد. هوای حل شده ی شناور(DAF)[۷]، یون های شناور و رسوب شناور فرآیندهای اصلی برای حذف یون های فلزی از محلول ها هستند. DAF به میکرو-حباب های هوا اجازه می دهند که ذرات معلق در آب را به هم متصل کند. این روش مزایای متعددی از جمله امکان انتخابی بالای فلز، راندمان حذف بالا، هزینه عملیاتی پایین، تولید لجن غلیظ و معایبی مانند هزینه های بالای سرمایه-گذاری اولیه و تعمیر و نگهداری دارد[۱۲].

---

[۱] Microfiltration
[۲] Ultrafiltration
[۳] Reverse Osmosis
[۴] Nanofiltration
[۵] Polyferric sulfate
[۶] polyacrylamide
[۷] Dissolved air flotation