



دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی نساجی

پایان نامه دکترای مهندسی نساجی

شیمی نساجی و علوم الیاف

تهیه الیاف اکریلیک مبادله کننده یون

و مطالعه رفتار جذبی و کارایی آنها در جذب یونهای فلزی سنگین

نگارش

مژده زرگران

استاد راهنما

دکتر سید احمد موسوی شوشتری

استاد مشاور

دکتر مجید عبدوس

خرداد ۸۸



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلی تکنیک تهران)

بسمه تعالی

فرم اطلاعات پایان نامه  
کارشناسی - ارشد و دکترا

تاریخ:  
شماره:

معاونت پژوهشی  
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

مشخصات دانشجو:

نام و نام خانوادگی: دانشجوی آزاد  بورسیه  معادل   
شماره دانشجویی ۸۳۱۲۸۹۰۸ دانشکده: مهندسی نساجی..... رشته تحصیلی: مهندسی نساجی..... گروه: شیمی نساجی و علوم الیاف.....

مشخصات استاد راهنما:

نام و نام خانوادگی: سید احمد موسوی شوشتری..... درجه و رتبه: استادیار.....  
نام و نام خانوادگی:..... درجه و رتبه:.....

مشخصات استاد مشاور:

نام و نام خانوادگی: مجید عبدوس  
نام و نام خانوادگی:.....  
درجه و رتبه: دانشیار  
درجه و رتبه:

عنوان پایان نامه به فارسی: تهیه الیاف اکریلیک مبادله کننده یون و بررسی رفتار جذبی و کارایی آن در جذب یونهای فلزی سنگین

عنوان پایان نامه به انگلیسی:

Preparation of Ion-exchange Acrylic Fibers and Studies on Their Sorption Behavior and Efficiency for Removal of Heavy Metals

نوع پروژه: کارشناسی  ارشد  دکترا   
کاربردی  بنیادی  توسعه‌ای  نظری   
سال تحصیلی: ۸۸-۸۷..

تاریخ شروع: .....۱۳۸۶..... تاریخ خاتمه: ۱۳۸۸/۳/۱۷..... تعداد واحد: ۲۴ سازمان تأمین کننده اعتبار: دانشگاه صنعتی امیرکبیر

واژه‌های کلیدی به فارسی: الیاف مبادله کننده یون، جذب، یون فلزی سنگین، الیاف اکریلیک، ..

واژه‌های کلیدی به انگلیسی: ion exchange fiber, soption, heavy metal ion, acrylic fibers.....

مشخصات ظاهری	تعداد صفحات	تصویر <input checked="" type="radio"/> جدول <input checked="" type="radio"/> نمودار <input checked="" type="radio"/> نقشه <input type="radio"/> واژه‌نامه <input checked="" type="radio"/>	تعداد مراجع	تعداد صفحات ضمیمه
زبان متن	فارسی <input checked="" type="radio"/>	انگلیسی <input type="radio"/>	فارسی <input checked="" type="radio"/>	انگلیسی <input checked="" type="radio"/>
یادداشت		چکیده		

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت‌های پژوهشی دانشگاه

استاد:

دانشجو:

امضاء استاد راهنما: تاریخ:

## چکیده

تبادل یون و جذب از کاربردی‌ترین و آسان‌ترین روشهای حذف فلزات سنگین از محلولهای مائی هستند. امروزه با پیشرفت جوامع و پیدایش زمینه‌های جدیدی در فناوری، بهره‌گیری از این فرآیندها وارد مرحله تازه‌ای شده است. از جمله فناوریهایی که در سالیان اخیر توجه محققین بسیاری را در جهان به خود جلب نموده، استفاده از الیاف نساجی به خصوص الیاف اکریلیک برای جذب یونهای فلزی است.

در بخش اول این پروژه الیاف اکریلیک تجاری با استفاده از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید، هیدرازین، اتیلن دی آمین و هگزامتیلن دی آمین، اصلاح و گروههای عاملی جاذب یون در ساختار زنجیر مولکولی آنها ایجاد شد. شرایط بهینه واکنش با استفاده از نرم افزار متلب و با در نظر گرفتن خواص مکانیکی الیاف برای هر ماده شیمیایی بدست آمد. خواص الیاف اصلاح شده مانند جذب رطوبت، تورم، پیوند تقاطعی عرضی و خواص مکانیکی و حرارتی آنها بررسی شد.

در بخش دوم از این تحقیق، عوامل تأثیرگذار بر رفتار جذبی الیاف که در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفت، به سه دسته عمده تقسیم شدند: (۱) شرایط محیطی مانند غلظت یون فلزی، pH محلول و درجه حرارت (۲) خصوصیات یون مانند شعاع یون فلزی، بار یون، انرژی هیدراتاسیون و الکترون خواهی (۳) خصوصیات الیاف مانند ساختار شیمیایی لیف، نوع و میزان گروههای معرفی شده به زنجیر الیاف، تورم، ظرافت و میزان پیوند تقاطعی عرضی در الیاف. اثر این عوامل بر قابلیت جذب الیاف اکریلیک اصلاح شده با انتخاب سطوح مختلفی از خصوصیات ذکر شده مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج طیف سنجی زیر قرمز نشان داد تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده شامل هیدروکسیل آمین، هیدرازین، اتیلن دی آمین و هگزامتیلن دی آمین قابلیت واکنش با الیاف را داشته و گروههای عاملی جاذب یون در ساختار لیف ایجاد کرده‌اند. فرمول شیمیایی پیشنهادی برای واکنش هر واکنشگر با الیاف ارائه شده است.

بررسی خواص الیاف اصلاح شده نشان می‌دهد عملیات اصلاح سازی به دلیل ایجاد گروههای آبدوست در لیف سبب افزایش جذب رطوبت و تورم شده اما ایجاد پیوند تقاطعی عرضی باعث محدودیت تورم و در برخی موارد کاهش ظرفیت جذب شده است، بنابراین انتخاب درست ماده ایجادکننده پیوند تقاطعی عرضی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نتایج نشان داد عملیات اصلاح سبب افت خواص مکانیکی و حرارتی می‌شود بنابراین انتخاب مناسب شرایط بهینه واکنش ضروری است. در بین دی آمینها با طول زنجیر کربنی مختلف، هیدرازین به علت کوچکی مولکول راندمان واکنش بیشتری داشته و کمترین تغییرات را در خواص مکانیکی ایجاد می‌کند. همچنین با تلفیق این ماده با هیدروکسیل آمین ظرفیت جذب به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد.

نتایج نشان داد از میان خصوصیات یونی، شعاع و بار یون و از بین عوامل محیطی غلظت یون فلزی و pH بیشترین اثر را بر میزان جذب دارند. همچنین مشخص شد محدوده مجاز برای انتخاب pH بسیار کم بوده به طوری که با افزایش pH یونهای فلزی رسوب کرده و با کاهش آن از راندمان جذب کاسته می‌شود. همچنین با محاسبه ضریب توزیع و بدست آوردن ارتباط آن با پتانسیل دونان به ترتیب مشخص شد که این الیاف برای جذب یونهای فلزی در محیطهای رقیق کمتر از ۰/۵ مولار از کارایی بالایی برخوردارند و جذب، بیشتر در سطح اتفاق می‌افتد.

مطالعات تحلیلی و مدل سازی توزیع یونها در فاز محلول و فاز الیاف نشان داد جذب فلزات روی این الیاف از مدل جذب تک لایه‌ای پیروی کرده و الیاف تهیه شده، برای جذب یونهای فلزی روی الیاف مناسب و کارا هستند.

فرآیند جذب از نوع خودبخود و بسیار سریع است. علی رغم علامت مثبت  $\Delta H$ ، افزایش میزان جذب با افزایش دما چندان چشمگیر نیست. همچنین با محاسبه ثابت تعادل و نیز انرژی فعال سازی، مشخص شد جذب یونهای فلزی روی الیاف از نوع تبادل یون بوده و مرحله تعیین کننده سرعت، نفوذ درون ذره‌ای و فیلمی است.

**کلمات کلیدی:** الیاف مبادله کننده یون (ion exchange fiber)، جذب (sorption)، یون فلزی سنگین ( heavy metal ion)، الیاف اکریلیک (acrylic fibers)

## فهرست علائم اختصاری

AAS	Atomic Absorption Spectrophotometry	اسپکتروسکوپی جذب اتمی
AF	Acrylonitrile Fiber	لیف اکریلیک
AAF	Amidoximated Acrylonitrile Fiber	لیف اکریلیک آمیدوکسیم دار شده
APANF	Aminated Poly Acrylonitrile Fiber	لیف پلی آکریلونیتریل آمین دار شده
°C	Celsius Degree	درجه سلسیوس
cm	Centimeter	سانتیمتر
cN	Centi Newton	سانتی نیوتن
C.V	Coefficient of Variation	ضریب تغییرات
C.A	Content of Amidoxime	میزان گروه آمیدوکسیم
C.I	Content of Ion	میزان یون
DMF	Di Methyl Formamide	دی متیل فرمامید
DSC	Different Scanning Calorimetry	کالریمتری گرمایشی پویشی
EDA	Ethylen Diamine	اتیلن دی آمین
EDAAF	Ethylen Diamine Acrylic Fiber	لیف اکریلیک عمل شده با اتیلن دی آمین
EDAAAF	Ethylen Diamine Amidoximated Acrylic Fiber	لیف اکریلیک عمل شده با هیدروکسیل آمین و اتیلن دی آمین
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	
FTIR	Fourier Transform Infrared	طیف سنجی زیر قرمز فوریه
g	gram	گرم
g/l	gram per liter	گرم بر لیتر
h	Hour	ساعت
HMDA	Hexa Methylen Diamin	هگزا متیلن دی آمین
HA	Hydroxyl Amine hydrochlorid	هیدروکسیل آمین هیدروکلرید
HAAF	Hydrazide Amidoximated Acrylic Fiber	لیف اکریلیک عمل شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین
HAF	Hydrazide Acrylic Fiber	لیف اکریلیک عمل شده با هیدرازین
Hyd	Hydrazin	هیدرازین
IR	Infrared Spectroscopy	طیف سنجی زیر قرمز
J/g	Joule per gram	ژول بر گرم
K	Equilibrium constant	ثابت تعادل
K	Kelvin Degree	درجه کلوین
L:G or L:R	Liquor Ratio Liquor to Goods	نسبت حجم حمام به وزن کالا

## فهرست علائم اختصاری

Metal ions		یونهای فلزی
Cd	Cadmium	کادمیوم
Co	Cobalt	کبالت
Cr	Chromium	کروم
Cu	Copper	مس
Fe	Iron	آهن
Hg	Mercury	جیوه
Ni	Nickel	نیکل
Pb	Lead	سرب
Zn	Zinc	روی
M	Molar concentration	غلظت مولی
M <sub>w</sub>	Molecular weight	وزن مولکولی
mg/g	milli grams per gram	میلی گرم بر گرم
meq	milli equivalent	میلی اکی والان
mmol	milli mole	میلی مول
μg	micro gram	میکروگرم (میکرون)
min	minute	دقیقه
ml	milli liter	میلی لیتر
mm	milli meter	میلی متر
PAAP-2	Poly(Acrylamino-phosphonic-Carboxyl-Hydrazide) chelating fiber	لیف پلی اکریل آمینو فسفونیک کربوکسیل هیدرازید
PAN	Poly Acrylonitrile	پلی آکریلونیتریل
PANF	Poly Acrylonitrile Fiber	الیاف پلی آکریلونیتریل
ppm	part per million	یک قسمت از یک میلیون قسمت
S.d	Standard deviation	انحراف معیار
SEM	Scanning Electron Microscopy	میکروسکوپی الکترون پویشی
tex	(وزن ۱۰۰۰ متر از الیاف بر حسب گرم)	واحدی برای بیان ظرافت الیاف

## «فهرست مطالب»

۱	فصل اول: مروری بر مقالات .....
۲	۱-۱- مقدمه .....
۲	۲-۱- تبادل یون و جذب .....
۴	۳-۱- انواع مواد مبادله کننده یون .....
۴	۴-۱- تاریخچه و اهمیت الیاف مبادله کننده یون .....
۶	۵-۱- تکنیکهای تولید و انواع الیاف مبادله کننده یون .....
۸	۶-۱- الیاف اکریلیک مبادله کننده یون و مزایای آن .....
۹	۷-۱- بررسی مبانی نظری مکانیزم تبادل یون .....
۱۰	۸-۱- بررسی ثابت تعادل .....
۱۱	۹-۱- قابلیت انتخاب یون و معادلات مربوط به آن .....
۱۶	۱۰-۱- سینتیک واکنش جذب .....
۱۶	۱-۱۰-۱- معادله درجه ۱ سرعت .....
۱۷	۲-۱۰-۱- معادله درجه ۲ سرعت .....
۱۸	۳-۱۰-۱- مدل نفوذ درون ذره‌ای .....
۱۸	۱۱-۱- ترمودینامیک جذب .....
۱۹	۱-۱۱-۱- انرژی آزاد گیبس .....
۱۹	۲-۱۱-۱- آنتالپی و آنتروپی .....
۱۹	۱۲-۱- ایزوترمهای جذب .....
۲۰	۱-۱۲-۱- ایزوترم لانگمور .....
۲۳	۲-۱۲-۱- ایزوترم فروندلیش .....
۲۳	۳-۱۲-۱- ایزوترم ردلیچ-پیترسون (R-P) .....
۲۴	۴-۱۲-۱- ایزوترم DR .....
۲۴	۱۳-۱- حالت تعادلی دونان .....
۲۶	۱۴-۱- عوامل مؤثر در میزان جذب .....
۲۶	۱-۱۴-۱- اثر عوامل محیطی .....

۲۹	۱-۱۴-۲- تأثیر خصوصیات یون بر فرآیند جذب
۳۰	۱-۱۴-۳- تأثیر خصوصیات لیف بر فرآیند جذب
۳۱	۱-۱۵-۱- خصوصیات الیاف اکریلیک اصلاح شده
۳۱	۱-۱۵-۱- ظرفیت الیاف مبادله کننده
۳۱	۱-۱۵-۲- پایداری فیزیکی - مکانیکی
۳۲	۱-۱۵-۳- پایداری حرارتی الیاف
۳۲	۱-۱۶- اهمیت و ضرورت تحقیق
۳۳	۱-۱۷- هدف از تحقیق
۳۴	فصل دوم: تجربیات
۳۵	۲-۱- مقدمه
۳۵	۲-۲- مواد اولیه مصرفی
۳۵	۲-۲-۱- الیاف مصرفی
۳۵	۲-۲-۲- مواد شیمیایی مصرفی
۳۶	۲-۳- تجهیزات آزمایشگاهی
۳۷	۲-۴- آزمایشات
۳۷	۲-۴-۱- آماده سازی الیاف
۳۷	۲-۴-۲- واکنش با مواد شیمیایی
۳۷	۲-۴-۲-۱- واکنش با ترکیبات دی آمینی
۳۸	۲-۴-۲-۱-۱- واکنش با هیدرازین و تعیین شرایط بهینه
۳۸	۲-۴-۲-۱-۲- واکنش با اتیلن دی آمین و تعیین شرایط بهینه
۳۹	۲-۴-۲-۱-۳- واکنش با هگزامتیلن دی آمین و تعیین شرایط بهینه
۳۹	۲-۴-۲-۲- واکنش با هیدروکسیل آمین
۳۹	۲-۴-۳- محاسبه میزان گروههای جدید ایجاد شده در الیاف
۳۹	۲-۴-۳-۱- بررسی میزان گروه آمیدوکسیم ایجاد شده در الیاف
۴۰	۲-۴-۴- اندازه گیری میزان رطوبت باقیمانده الیاف
۴۰	۲-۴-۵- روش بررسی قابلیت حل شدن الیاف مورد استفاده
۴۰	۲-۴-۶- اندازه گیری قابلیت الیاف اکریلیک اصلاح شده در حذف یونهای فلزی
۴۰	۲-۴-۷- اندازه گیری قابلیت بازیابی یونهای فلزی جذب شده از الیاف اکریلیک مورد استفاده
۴۰	۲-۴-۸- اندازه گیری قطر الیاف
۴۱	۲-۴-۹- روش نمونه برداری آماری به منظور اندازه گیری خواص الیاف



۴۳	فصل سوم: بحث و بررسی نتایج.....
۴۴	۳-۱- تهیه الیاف مبادله کننده یون.....
۴۵	۳-۱-۱- واکنش با هیدروکسیل آمین و تعیین شرایط بهینه.....
۴۷	۳-۲-۲- واکنش با دی آمینها و تعیین شرایط بهینه.....
۵۱	۳-۲- بررسی گروههای عاملی ایجاد شده در الیاف اصلاح شده.....
۵۱	۳-۲-۱- گروههای ایجاد شده در اثر واکنش با هیدروکسیل آمین.....
۵۲	۳-۲-۲- گروههای ایجاد شده در اثر واکنش با دی آمینها.....
۵۴	۳-۲-۳- گروههای ایجاد شده در اثر واکنش با دی آمینها و سپس هیدروکسیل آمین.....
۵۶	۳-۳- بررسی خصوصیات الیاف اصلاح شده.....
۵۶	۳-۳-۱- بررسی میزان جذب آب الیاف.....
۵۷	۳-۳-۲- بررسی ایجاد پیوند تقاطعی عرضی.....
۵۹	۳-۳-۳- بررسی تغییرات قطر الیاف (خواص تورمی).....
۶۰	۳-۳-۴- بررسی خواص فیزیکی- مکانیکی.....
۶۰	۳-۳-۴-۱- بررسی خواص مکانیکی الیاف اکریلیک عمل شده با مواد شیمیایی.....
۶۲	۳-۳-۴-۲- بررسی خواص مکانیکی الیاف اکریلیک مختلف عمل شده با هیدروکسیل آمین.....
۶۳	۳-۳-۵- خواص حرارتی (DSC).....
۶۶	۳-۴-۱- مکانیزم اتصال یون فلزی به الیاف اصلاح شده.....
۶۹	۳-۵-۱- تأثیر پارامترهای محیطی بر جذب.....
۶۹	۳-۵-۱- اثر pH.....
۷۲	۳-۵-۲- اثر زمان.....
۷۳	۳-۵-۳- اثر غلظت نمک فلزی در محلول.....
۷۳	۳-۵-۴- اثر دما.....
۷۵	۳-۶- تأثیر خصوصیات یون در میزان جذب.....
۷۶	۳-۷- تأثیر خصوصیات لیف در میزان جذب.....
۷۶	۳-۷-۱- ساختار شیمیایی لیف.....
۸۲	۳-۷-۲- اثر نوع گروه عاملی بر میزان برداشت یون فلزی.....
۸۳	۳-۷-۳- تورم.....
۸۴	۳-۸- رابطه بین ضریب توزیع و پتانسیل دونان.....
۸۷	۳-۹- بررسی مدل‌های جذب.....

۸۷	..... Langmuir	۱-۹-۳- ایزوترم لانگمور
۸۹	..... Freundlich	۲-۹-۳- مدل فروندلیش
۹۰	..... Redlich-Peterson	۳-۹-۳- مدل ردلیچ پیترسون
۹۳	..... Dubinin-Radushkevich DR	۴-۹-۳- ایزوترم
۹۷	.....	۱۰-۳- محاسبه ضریب نفوذ
۱۰۳	.....	۱۱-۳- محاسبه سینتیک واکنش جذب
۱۰۳	.....	۱-۱۱-۳- معادله درجه ۱ سرعت
۱۰۴	.....	۲-۱۱-۳- معادله درجه ۲ سرعت
۱۰۵	.....	۳-۱۱-۳- مدل نفوذ درون ذره‌ای
۱۰۶	.....	۴-۱۱-۳- مدل نفوذ فیلمی
۱۰۸	.....	۱۲-۳- روابط ترمودینامیکی
۱۰۸	.....	۱-۱۲-۳- محاسبه انرژی آزاد گیبس
۱۰۹	.....	۲-۱۲-۳- محاسبه آنتالپی و آنتروپی
۱۱۰	.....	۱۳-۳- تصاویر میکروسکوپی
۱۱۰	..... SEM	۱-۱۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی
۱۱۱	..... EDS	۱۴-۳- بررسی کیفیت نفوذ یونها به درون لیف توسط
۱۱۳	.....	فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۱۴	.....	۱-۴- جمع بندی مطالب و نتیجه گیری
۱۱۷	.....	۲-۴- پیشنهادات
۱۱۸	.....	مراجع

## «فهرست اشکال»

- شکل (۱-۱) نمای شماتیک از پدیده تبادل یون و جذب ..... ۳
- شکل (۲-۱) مقایسه قطر الیاف و گرانولهای مبادله کننده یون ..... ۵
- شکل (۳-۱) تصاویر SEM مبادله کننده لیفی و رزینی در برابر شوک اسمزی (الف) مبادله کننده یون لیفی، (ب) مبادله کننده رزینی ..... ۵
- شکل (۴-۱) ایزوترمهای تبادل یون برای مقادیر مختلف ضریب انتخابگری ..... ۱۲
- شکل (۵-۱) مقادیر متفاوت D در برابر pH برای یونهای مختلف ..... ۱۳
- شکل (۶-۱) منحنی ایزوترمی تبادل یون ..... ۱۵
- شکل (۷-۱) ایزوترم جذب لانگمور ..... ۲۱
- شکل (۸-۱) انواع منحنیهای تعادل ..... ۲۲
- شکل (۹-۱) مقدار b نشان دهنده میزان تمایل ماده جاذب به جذب شونده ..... ۲۲
- شکل (۱۰-۱) اثر pH روی جذب یونهای مس در لیف HPANF ..... ۲۶
- شکل (۱۱-۱) اثر pH روی جذب الیاف PAAP ..... ۲۷
- شکل (۱۲-۱) میزان جذب یون مس و سرب روی لیف PANF و APANF ..... ۲۸
- شکل (۱۳-۱) اثر زمان واکنش روی جذب یونهای فلورید و فسفات و ارسنات روی الیاف اکریلیک عمل شده با هیدرازین ..... ۲۹
- شکل (۱۴-۱) سینتیک جذب یونهای مس و سرب روی *Aspergillus niger* در دماهای مختلف ..... ۲۹
- شکل (۱-۳) (الف) الیاف اکریلیک خام (ب) الیاف اکریلیک واکنش داده شده با هیدروکسیل آمین ..... ۴۴
- شکل (۲-۳) ارتباط بین زمان واکنش با میزان جذب در غلظتهای مختلف برای الیاف عمل شده با هیدروکسیل آمین در دمای ۷۵°C ..... ۴۵
- شکل (۳-۳) تأثیر افزایش زمان واکنش بر استحکام الیاف عمل شده با هیدروکسیل آمین در غلظت ۲/۴ mol/l ..... ۴۶
- شکل (۴-۳) ارتباط بین زمان واکنش با میزان جذب در دماهای مختلف برای الیاف عمل شده با هیدروکسیل آمین در غلظت ۲/۴ mol/l ..... ۴۷
- شکل (۵-۳) ارتباط بین زمان واکنش با میزان جذب در غلظتهای مختلف برای الیاف عمل شده با هیدرازین ..... ۴۸
- شکل (۶-۳) ارتباط بین زمان واکنش با میزان جذب در غلظتهای مختلف برای الیاف عمل شده با اتیلن دی آمین ..... ۴۹
- شکل (۷-۳) ارتباط بین زمان واکنش با میزان جذب در غلظتهای مختلف برای الیاف عمل شده با هگزامتیلن دی آمین ..... ۵۰
- شکل (۸-۳) تغییرات استحکام الیاف عمل شده با غلظتهای بهینه دی آمینها در زمانهای مختلف ..... ۵۱
- شکل (۹-۳) طیف FTIR الیاف اکریلیک خام (AF) و عمل شده با هیدروکسیل آمین (AAF) ..... ۵۱
- شکل (۱۰-۳) طیف FTIR (الف) الیاف اکریلیک خام، (ب) HAF، (ج) EDAAF، (د) HMDAAF ..... ۵۳
- شکل (۱۱-۳) فرمول پیشنهادی واکنش الیاف اکریلیک با هیدروکسیل آمین ..... ۵۳
- شکل (۱۲-۳) فرمول پیشنهادی واکنش الیاف اکریلیک با دی آمینها ..... ۵۳
- شکل (۱۳-۳) طیف FTIR لیف اکریلیک الف- اولیه (نمونه شاهد)، ب- عمل شده با هیدرازین، ج- عمل شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین ..... ۵۴

- شکل (۳-۱۴) طیف FTIR لیف اکریلیک الف- اولیه (نمونه شاهد) ب- عمل شده با اتیلن دی آمین ج- عمل شده با اتیلن دی آمین و هیدروکسیل آمین ..... ۵۵
- شکل (۳-۱۵) طیف FTIR لیف اکریلیک الف- اولیه (نمونه شاهد) ب- عمل شده با هگزامتیلن دی آمین ج- عمل شده با هگزامتیلن دی آمین و هیدروکسیل آمین ..... ۵۵
- شکل (۳-۱۶) فرمول پیشنهادی واکنش الیاف اکریلیک با هیدرازین و هیدروکسیل آمین ..... ۵۶
- شکل (۳-۱۷) میزان افزایش جذب رطوبت در نمونه های مورد آزمایش نسبت به نمونه الیاف اکریلیک اولیه ..... ۵۷
- شکل (۳-۱۸) واکنش الیاف با دی آمینها و ایجاد پیوند تقاطعی عرضی در الیاف اکریلیک ..... ۵۸
- شکل (۳-۱۹) واکنش الیاف با هیدروکسیل آمین و ایجاد پیوند تقاطعی عرضی در الیاف اکریلیک ..... ۵۹
- شکل (۳-۲۰) درصد افت خواص مکانیکی الیاف عمل شده با مواد شیمیایی مختلف ..... ۶۱
- شکل (۳-۲۱) امکان حلقوی شدن در صورت استفاده از اتیلن دی آمین ..... ۶۱
- شکل (۳-۲۳) منحنیهای DSC الیاف اکریلیک خام (الف)، الیاف اکریلیک عمل شده با هیدرازین (ب)، الیاف اکریلیک عمل شده با اتیلن دی آمین (ج)، الیاف اکریلیک عمل شده با هگزامتیلن دی آمین (د) ..... ۶۴
- شکل (۳-۲۴) منحنی DSC الیاف عمل شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین در مقایسه با لیف خام اولیه ..... ۶۵
- شکل (۳-۲۵) طیف FTIR الیاف اکریلیک عمل شده با الف) هیدروکسیل آمین (AAF) ب) الیاف (AAF) پس از جذب یون مس ..... ۶۷
- شکل (۳-۲۶) نحوه اتصال یون فلزی به گروه آمیدوکسیم موجود در الیاف اکریلیک اصلاح شده ..... ۶۷
- شکل (۳-۲۷) طیف FTIR الیاف اکریلیک عمل شده با الف) هیدرازین و هیدروکسیل آمین (HAAF) ب) الیاف (HAAF) پس از جذب یون مس ..... ۶۸
- شکل (۳-۲۸) نحوه اتصال یون فلزی به گروه  $C=N$  موجود در الیاف اکریلیک ..... ۶۸
- شکل (۳-۲۹) نحوه اتصال یون فلزی به گروههای موجود در الیاف اکریلیک اصلاح شده با هیدروکسیل آمین و دی آمینها ..... ۶۸
- شکل (۳-۳۰) نحوه اتصال یون فلزی به گروه آمینی موجود در الیاف اکریلیک اصلاح شده با دی آمینها ..... ۶۹
- شکل (۳-۳۱) حلالیت فلزها در pH های مختلف ..... ۷۰
- شکل (۳-۳۲) میزان برداشت یونهای فلزی بر حسب اسیدیته محیط ..... ۷۱
- شکل (۳-۳۳) تأثیر اسیدیته محیط بر گروههای موجود در لیف الف) آمیدوکسیم ب) دی آمین ..... ۷۱
- شکل (۳-۳۴) شکل شماتیک بازیابی فلزات جذب شده به الیاف در اثر اسیدیته کردن محیط عملیات ..... ۷۲
- شکل (۳-۳۵) میزان برداشت یون فلزی از محلولهای نمکی (غلظت اولیه ۰/۰۰۱ / مولار) ..... ۷۲
- شکل (۳-۳۶) اثر غلظت نمک فلزی در میزان جذب ..... ۷۳
- شکل (۳-۳۷) اثر دما بر جذب یون فلزی مس ..... ۷۴
- شکل (۳-۳۸) اثر دما بر جذب یون فلزی آهن ..... ۷۴
- شکل (۳-۳۹) اثر دما بر جذب یون فلزی نیکل ..... ۷۴
- شکل (۳-۴۰) اثر دما بر جذب یون فلزی سرب ..... ۷۵
- شکل (۳-۴۱) طیف FTIR الیاف اکریلیک خام ..... ۷۷
- شکل (۳-۴۲) ساختار شماتیک گروههای موجود در الیاف اکریلیک پلی اکریل ایران ..... ۷۷
- شکل (۳-۴۳) فرآیند هیدرولیز الیاف اکریلیک در طی فرآیند تولید ..... ۷۸

- شکل (۴۴-۳) الیاف اکریلیک مختلف عمل شده با هیدروکسیل آمین..... ۸۰
- شکل (۴۵-۳) میزان گروه آمیدوکسیم در الیاف اکریلیک مختلف..... ۸۱
- شکل (۴۶-۳) بررسی میزان جذب یون مس الیاف اکریلیک مختلف..... ۸۲
- شکل (۴۷-۳) میزان جذب یون فلزی مس از محلولهای نمکی آنها..... ۸۳
- شکل (۴۸-۳) ضریب توزیع بر حسب غلظت اولیه یون فلزی..... ۸۵
- شکل (۴۹-۳) منحنی پتانسیل دونان بر حسب غلظت اولیه یون فلزی..... ۸۶
- شکل (۵۰-۳) نمودار خطی مدل لانگمور برای فلزات مختلف در دماهای متفاوت..... ۸۷
- شکل (۵۱-۳) معادله خط راست ایزوترم فروندلیچ..... ۸۹
- شکل (۵۲-۳) برازش خطی مدل RP با استفاده از Kهای مختلف (به روش حدس و خطا) برای یون مس..... ۹۱
- شکل (۵۳-۳) برازش خطی مدل RP با استفاده از Kهای مختلف (به روش حدس و خطا) برای یون نیکل..... ۹۲
- شکل (۵۴-۳) برازش خطی مدل RP با استفاده از Kهای مختلف (به روش حدس و خطا) برای یون آهن..... ۹۲
- شکل (۵۵-۳) نمودار خطی ایزوترم DR..... ۹۴
- شکل (۵۶-۳) منحنی جذب تعادلی برای فلزات مختلف در دمای ۲۹۸ K و غلظت ۰/۰۰۱ مول بر لیتر..... ۹۵
- شکل (۵۷-۳) منحنیهای تعادلی جذب برای الف) یون مس، ب) یون نیکل، ج) یون سرب، د) یون آهن..... ۹۶
- شکل (۵۷-۳) مدل شماتیک از الیاف..... ۹۷
- شکل (۵۸-۳) مقادیر مختلف  $U_t$  بر حسب  $\frac{D_f t}{r_f^2}$ ..... ۱۰۰
- شکل (۵۹-۳) زمان نیمه تبادل برای الف) یون مس ب) یون آهن..... ۱۰۱
- شکل (۶۰-۳) شکل خطی معادله درجه یک سرعت..... ۱۰۳
- شکل (۶۱-۳) نمودار خطی معادله درجه دو سرعت..... ۱۰۴
- شکل (۶۲-۳) نمودار خطی مدل نفوذ ذره‌ای..... ۱۰۶
- شکل (۶۳-۳) نمودار خطی نفوذ فیلمی برای الف) یون مس، ب) یون آهن و ج) یون سرب..... ۱۰۷
- شکل (۶۴-۳) برازش خطی نمودار Ln b بر حسب 1/T یونهای فلزی مختلف..... ۱۰۹
- شکل (۶۵-۳) سطح مقطع طولی و عرضی الیاف اکریلیک مورد استفاده..... ۱۱۰
- شکل (۶۶-۳) تصاویر SEM به ترتیب از راست به چپ لیف اکریلیک اولیه، لیف اصلاح شده با اتیلن دی آمین و لیف اصلاح شده بعد از جذب یون (۲۰۰۰)×..... ۱۱۱
- شکل (۶۷-۳) تصویر SEM سطح مقطع لیف اکریلیک پس از جذب یون آهن و EDS آهن از سطح تا مرکز لیف..... ۱۱۲
- شکل (۶۸-۳) تصویر SEM سطح مقطع لیف اکریلیک ترپرسی پس از جذب یون آهن و EDS آهن..... ۱۱۲

## «فهرست جداول»

- جدول (۱-۱) مقادیر  $\alpha_N^M$  یون جیوه در مقابل سایر یونهای فلزی..... ۱۴
- جدول (۲-۱) نوع ایزوترم با توجه به مقادیر  $R_L$ ..... ۲۱
- جدول (۱-۲) حدود تغییرات شرایط واکنش در واکنش الیاف اکریلیک با دی آمین..... ۳۸
- جدول (۲-۲) حدود تغییرات شرایط واکنش برای الیاف اکریلیک مورد استفاده..... ۳۹
- جدول (۱-۳) بررسی قابلیت حل شدن نمونه های الیاف اکریلیک در حلال DMF..... ۵۸
- جدول (۲-۳) مقادیر بدست آمده از نمونه گیری مقدماتی..... ۵۹
- جدول (۳-۳) مقادیر بدست آمده از نمونه گیری نهایی..... ۶۰
- جدول (۴-۳) اثر عملیات اصلاح سازی با ترکیبات دی آمینی و هیدروکسیل آمین بر خواص حرارتی الیاف اکریلیک..... ۶۶
- جدول (۵-۳) خصوصیات یونهای فلزی مورد مطالعه..... ۷۵
- جدول (۶-۳) میزان حضور گروههای موجود در الیاف..... ۷۹
- جدول (۷-۳) میزان حضور گروههای عاملی جدید ایجاد شده در الیاف..... ۸۰
- جدول (۸-۳) نسبت تورم و میزان جذب الیاف مختلف..... ۸۴
- جدول (۹-۳) پارامترهای ایزوترم لانگمور برای فلزات مختلف در دماهای متفاوت..... ۸۷
- جدول (۱۰-۳)  $R_L$  حاصل از ایزوترم لانگمور برای فلزات مختلف..... ۸۸
- جدول (۱۱-۳) پارامترهای ایزوترم فروندلیچ برای فلزات مختلف..... ۸۹
- جدول (۱۲-۳) نتایج خاصی از برازش خطی مدل RP بر داده های جذب یونهای فلزی..... ۹۳
- جدول (۱۳-۳) محاسبه E از پارامترهای مدل DR..... ۹۴
- جدول (۱۴-۳) مقادیر عددی معادله  $U(\tau) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{x_n^2} \exp(-x_n^2 \tau)$ ..... ۹۹
- جدول (۱۵-۳) مقادیر ضرایب نفوذ ذره ای و فیلمی در الیاف برای یونهای مس و آهن..... ۱۰۲
- جدول (۱۶-۳) مقادیر محاسبه شده از معادله درجه دو سرعت..... ۱۰۵
- جدول (۱۷-۳) پارامترهای مدل نفوذ ذره ای..... ۱۰۶
- جدول (۱۸-۳) مقادیر  $\Delta G$  برای فلزات مختلف..... ۱۰۸
- جدول (۱۹-۳) پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از جذب فلزات به الیاف..... ۱۱۰

# فصل اول

## مروری بر مقالات

## ۱-۱- مقدمه

افزایش فعالیت‌های صنعتی و پیدایش فناوریهای جدید در طی سالهای اخیر سبب افزایش سطح فلزات سنگین در محیط زیست به ویژه در سیستمهای آبی شده است.

اگرچه فلزات برای تمام انواع ارگانیزمهای زنده لازم‌اند اما اگر مقدار آنها از حدی فراتر رود خطرناک بوده و علاوه بر ایجاد خطرات زیست محیطی جدی، برای سلامتی انسانها نیز مضر هستند بنابراین زدودن آنها از آبها و پسابها امری ضروری است.

تحقیق در زمینه حذف یونهای فلزی سنگین به دلیل طبیعت سمی و سرطانزایی اغلب آنها و یا به لحاظ ارزش اقتصادی ناشی از بازیابی فلزات گرانبها مورد توجه بسیاری از دانشمندان و صاحبان نظران است.

روشهای متنوعی برای حذف فلزات از محیطهای آبی وجود دارد. از جمله این روشها می‌توان به اسمز معکوس، ته نشینی، استخراج حلال، جداسازی غشایی، عملیات الکتروشیمیایی، جذب و تبادل یون اشاره کرد. حذف یونهای فلزی از محلول با فرآیند چیلیت کردن، جذب و یا تبادل یون بسیار متداول بوده و در سطح گسترده‌ای توسط محققین بررسی شده است [۱، ۲].

## ۱-۲- تبادل یون و جذب

در تلاشهای اولیه برای توضیح کمیت توزیع یونها بین مبادله کننده و محلول، تصور شد که فرآیند در اصل جذب است. چراکه مکانیزمهای واکنشهای تبادل یون و تکنیکهای استفاده شده شبیه جذب است و برای اغلب اهداف مهندسی، تبادل یون به راحتی می‌تواند به عنوان یک جنبه خاصی از جذب مطرح شود [۱].



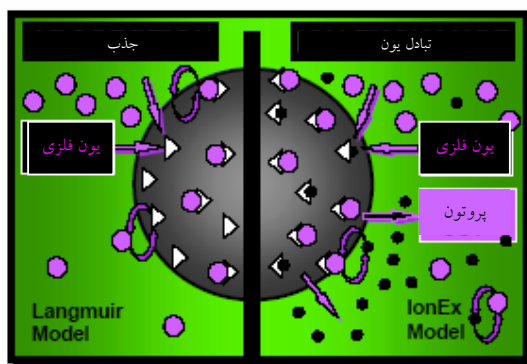
به طور کلی به نفوذ ماده‌ای در ماده دیگر جذب<sup>۱</sup> گفته می‌شود و بر اساس نوع پیوند بین جاذب و جذب شونده، به صورت جذب فیزیکی، شیمیایی و یا الکترواستاتیکی طبقه‌بندی می‌شود.

در جذب فیزیکی هیچ تبادل الکترونی صورت نمی‌گیرد و جاذبه بین جاذب و جذب شونده در سطح، ضعیف و از نوع واندروالسی است. انرژی جذب در جذب فیزیکی در حد گرمای میعان<sup>۲</sup> است. گرمای جذب نسبتاً کم و مقدار آن در حدود  $4/2 \text{ kJ/mol}$  است.

در جذب شیمیایی یک تبادل بین الکترونهاي جاذب و جذب شونده به وجود می‌آید که در نتیجه آن پیوند شیمیایی تشکیل می‌شود. مولکولهای جذب شده روی سطح توسط نیروهای والانس نگه داشته می‌شوند و انرژی اکتیواسیون برای جذب شیمیایی شبیه میزان گرمای واکنشهای شیمیایی است و در نتیجه در درجات حرارتی بالا پایدار است.

دو نوع جذب شیمیایی وجود دارد فعال<sup>۳</sup> و غیر فعال<sup>۴</sup>. جذب شیمیایی فعال به معنای آنست که سرعت جذب بر اساس انرژی اکتیواسیون در معادله آرنیوس ( $8/4-83/7 \text{ kJ/mol}$ )، با درجه حرارت تغییر می‌کند. اما در برخی از سیستمها جذب شیمیایی بسیار سریع اتفاق می‌افتد که به معنای این است که انرژی اکتیواسیون نزدیک صفر است. این نوع جذب، جذب شیمیایی غیر فعال نامیده می‌شود.

در جذب الکترواستاتیکی یا تبادل یون، نیروهای کولمبی بین یون و گروههای عاملی ماده جاذب وجود دارد. گرمای تبادل یون نیز ناچیز و در حدود  $8-16 \text{ kJ/mol}$  است [۳].  
به طور کلی تفاوت جذب و تبادل یون در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) نمای شماتیک از پدیده تبادل یون و جذب [۴]

<sup>1</sup> Sorption

<sup>2</sup> condensation

<sup>3</sup> Activated chemical adsorption

<sup>4</sup> Non-activated chemical adsorption

### ۱-۳- انواع مواد مبادله کننده یون

مواد مبادله کننده می‌توانند طبیعی یا مصنوعی، غیر آلی، پلیمری و یا میکروارگانیزم باشند که هر کدام مزایا و معایب مخصوص به خود را دارد. همچنین مواد مبادله کننده می‌توانند به اشکال مختلفی نظیر گرانول، پودر، غشا و مایع استفاده شوند که کاربرد هر کدام از آنها نیازمند تجهیزات و امکانات خاصی است [۵]. امروزه در بیشتر صنایع داخلی از مبادله کننده‌های رزینی و یا گرانولی استفاده می‌شود.

مبادله کننده‌های یون در شکل گرانولی و رزینی در برخی کاربردها قابلیت جذب کم، دوام و ماندگاری پائین، بازیابی نامناسب، خواص سینتیکی ضعیف و هزینه بالای تعمیر و نگهداری دارند که سبب کاربرد محدود تکنیک تبادل یون با استفاده از این مواد در مقیاس صنعتی می‌شود. همچنین کاربردهای صنعتی این مواد در مقیاس بزرگ به دلیل مقاومت بالای لایه‌های فیلتری به سختی امکان‌پذیر است [۶].

به دلیل محدودیتهای سخت که در پسابهای صنعتی با غلظت بالای یونهای فلزی سنگین وجود دارد نیاز به تحقیقات جدید و پیدایش شیوه‌های نوینی در تکنیکهای تبادل یون و توسعه اصلاح جاذبها شدیداً احساس می‌شود [۷].

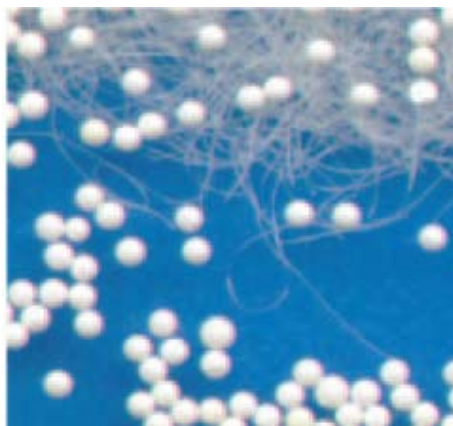
### ۱-۴- تاریخچه و اهمیت الیاف مبادله کننده یون

از جمله روشهایی که در سالیان اخیر توجه محققین بسیاری را در جهان به خود جلب نموده، استفاده از الیاف نساجی برای جذب یونهای فلزی است.

مطالعات انجام گرفته نشان می‌دهد تحقیق در مورد جاذبهای یون لیفی از اوایل دهه ۸۰ میلادی مطرح شده است و هر روزه در جهت بالا بردن کیفیت و کارایی این نوع الیاف گامهای نوینی برداشته می‌شود.

معرفی مبادله کننده‌های یون به شکل الیاف یک پیشرفت مهم در زمینه فناوری تبادل یون به شمار می‌رود و سبب گسترش کاربرد این تکنیک در زمینه‌های جدیدی شده که استفاده از انواع دیگر مبادله کننده‌ها در آن زمینه‌ها از کارایی کافی برخوردار نبوده و یا غیرممکن است [۵]. این نوع از مبادله کننده‌ها به دلیل ساختارشان، ویژگی‌های منحصر به فردی دارند. از مزایای این نوع مواد می‌توان به سرعت جذب بالا، پایداری اسمزی بالاتر و راحتی کاربرد اشاره کرد [۸].

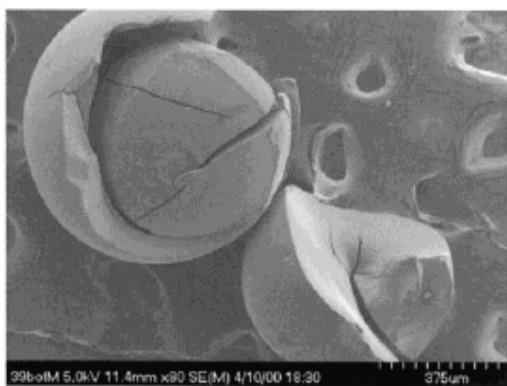
در شکل (۱-۲) تفاوت اندازه الیاف در مقایسه با گرانول‌ها آورده شده است. این تفاوت سبب سرعت و کارایی بالاتر مبادله کننده نوع لیفی نسبت به نوع گرانولی می‌شود.



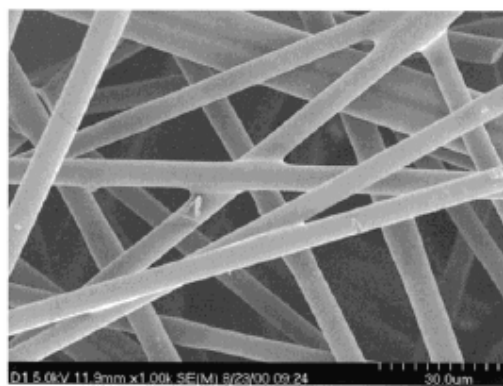
شکل (۲-۱) مقایسه قطر الیاف و گرانولهای مبادله کننده یون.

قطر مبادله کننده یون گرانولی ۰/۵ میلیمتر و قطر الیاف مبادله کننده یون ۲۲ میکرومتر [۵]

شکل (۳-۱) تأثیر شوک اسمزی را برای مبادله کننده رزینی در برابر مبادله کننده لیفی نشان می دهد. همانگونه که ملاحظه می شود مبادله کننده رزینی در برابر شوک اسمزی حساس بوده و ترک برداشته درحالیکه به مبادله کننده لیفی آسیبی وارد نشده است [۸]. این پایداری به الیاف این امکان را می دهد که بارها خشک و خیس شده و یا از یک شکل لیفی به نوع دیگر تبدیل شوند [۵]. اما بیشتر رزینهای مبادله کننده یون دارای این نقطه ضعف هستند که با خشک شدن و مرطوب شدن متناوب خرد شده و یا به شدت آسیب می بینند و به همین علت معمولاً آنها را در محل خشک انبار می کنند؛ یعنی جایی که رطوبت محیط آن، به هر طریق ممکن، کاملاً جذب شده باشد [۹].



(ب)



(الف)

شکل (۳-۱) تصاویر SEM مبادله کننده لیفی و رزینی در برابر شوک اسمزی

(الف) مبادله کننده یون لیفی، (ب) مبادله کننده رزینی [۸]

## ۱-۵- تکنیکهای تولید و انواع الیاف مبادله کننده یون

روشها و تکنولوژی تولید انواع مختلف مبادله کننده‌های یون لیفی توسعه زیادی پیدا کرده است. این نوع از مبادله کننده ها می‌توانند بر پایه الیاف طبیعی و یا مصنوعی تهیه شوند. مبادله کننده های لیفی را می‌توان به صورت زیر طبقه‌بندی کرد:



الیاف با پایه طبیعی نظیر کنف، تنباکو و ... در حذف یونهای فلزی سنگین بسیار مؤثر شناخته شده‌اند در مقابل الیافی با پایه چوب، ظرفیت جذب پائینی برای فلزات سنگین از خود نشان داده‌اند. تحقیقات برای افزایش ظرفیت جذب الیاف لیگنو سلولزی از طریق اصلاح شیمیایی در حال انجام است و نتایج موفقیت آمیزی نیز برای الیاف دریایی (نظیر کایتوزان و ...) و پوست درخت بدست آمده اما در حال حاضر این فرآیندها بسیار گران بوده و با مشکلاتی مواجه است که از آن جمله می‌توان به وجود بیش از حد ترکیبات آلی رنگی، بو و یا آلودگی به دلیل استفاده از مواد شیمیایی سمی اشاره کرد. لازم به ذکر است مواد لیگنوسلولز پلیمرهای خالصی نیستند و ترکیبات اصلی آن سلولز، لیگنین، همی سلولز و مواد خارجی دیگر<sup>۵</sup> است. به غیر از سلولز، ساختار شیمیایی این اجزا بسیار متنوع و بعضاً پیچیده است [۱۰].

اغلب مبادله کننده های لیفی بر پایه سلولز با تبدیل گروه هیدروکسیل ساخته می‌شوند [۱۱ و ۱۲].

<sup>5</sup> extractive