



دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

جداسازی

پایان نامه کارشناسی ارشد

حذف یون نیکل از محلول آبی توسط نانوکامپوزیت

کیتوزان/پلی رودانین

افسانه امیری [۹۱۱۱۳۸۰۰۲]

اساتید راهنما

دکتر منصور جهانگیری

دکتر محسن قربانی

مهر ۱۳۹۳

## سپاسگزاری

سپاس پروردگار یکتا را که هستیمان بخشید و به طریق علم رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از مزرعه علم و معرفت را روزیمان ساخت.

با تشکر از اساتید ارجمندم

جناب آقای دکتر جهانگیری و دکتر قربانی به دلیل راهنمایی های ارزشمندشان،

قدردانی از پدر و مادرم

و سپاس از برادر گرانقدرم که سهم بزرگی در پیشرفتم داشته است.

## چکیده

آلودگی آب‌ها توسط یون‌های فلزی سنگین یکی از مشکلات زیست‌محیطی در سراسر جهان است. جاذب‌های مختلفی جهت حذف این یون‌ها از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، که در بین آن‌ها جاذب‌های طبیعی مانند کیتوزان توجه زیادی را جلب نموده‌اند. کیتوزان پتانسیل بالایی برای حذف یون‌های فلزی سنگین حتی در غلظت پایین دارد، اما حساسیت کیتوزان نسبت به pH و انحلال آن در محیط اسیدی موجب کاهش نرخ جذب آن خواهد شد. تهیه کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های کیتوزان می‌تواند موجب افزایش مقاومت کیتوزان نسبت به محیط اسیدی شود. در این پژوهش نانوکامپوزیت جدید کیتوزان/پلی‌رودانین (CS/PRh) با روش پلیمریزاسیون درجا و اکسیداسیون شیمیایی رودانین در محلول آبی کیتوزان سنتز شد. اندازه، ساختمان و مورفولوژی این نانو کامپوزیت با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM و TEM) و طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از آن‌ها نشان داد که سنتز این نانوکامپوزیت با موفقیت انجام و نانوذرات پلی‌رودانین به خوبی در کیتوزان پخش شده است. از این نانوکامپوزیت جهت حذف یون نیکل از محلول آبی در سیستم ناپیوسته و در مقادیر مختلف جاذب، pH، زمان تماس، دما و غلظت اولیه یون نیکل استفاده شد. داده‌های تجربی با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فرنرندلیچ و سیپس برازش شد. ظرفیت جذب بیشینه بر اساس مدل ایزوترم لانگمویر و سیپس به ترتیب  $61/44 \text{ mg/g}$  و  $67/70 \text{ mg/g}$  به دست آمد. مطالعات سینتیک جذب نشان داد که حذف یون نیکل از سینتیک شبه درجه دوم پیروی نموده و با توجه به مطالعات ترمودینامیکی فرایند جذب خودبخودی و گرمازا بوده است.

**واژه‌های کلیدی:** پلی‌رودانین، جذب، حذف نیکل، کیتوزان، نانوکامپوزیت

## فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه.....	۱
۱-۱ آب و آلودگی های آبی .....	۱
۱-۱-۱ فلزات سنگین.....	۲
۱-۱-۱-۱ نیکل (II).....	۳
۲-۱ روش های تصفیه .....	۴
۱-۲-۱ تصفیه فیزیکی .....	۴
۲-۲-۱ تصفیه زیستی .....	۴
۳-۲-۱ تصفیه شیمیایی .....	۴
۳-۱ فرایندهای تصفیه .....	۵
۱-۳-۱ انعقاد و لخته سازی .....	۵
۲-۳-۱ تعویض یونی .....	۶
۳-۳-۱ فیلتراسیون غشایی .....	۶
۱-۳-۳-۱ الکترودیالیز .....	۷
۴-۳-۱ جذب .....	۸
۱-۴-۳-۱ جذب سطحی تبادل .....	۱۰
۲-۴-۳-۱ جذب سطحی فیزیکی .....	۱۰
۳-۴-۳-۱ جذب سطحی شیمیایی .....	۱۰
۴-۱ مکانیزم جذب .....	۱۱
۵-۱ عوامل موثر بر جذب سطحی .....	۱۲
۶-۱ انواع سیستم های جذب .....	۱۴

۱۴	..... سیستم پیوسته ۱-۶-۱
۱۵	..... سیستم ناپیوسته ۲-۶-۱
۱۶	..... جاذب ها ۷-۱
۱۷	..... پلیمرهای طبیعی ۱-۷-۱
۱۹	..... نشاسته ۱-۱-۷-۱
۲۰	..... کیتین و کیتوزان ۲-۱-۷-۱
۲۲	..... تهیه کیتین و کیتوزان ۳-۱-۷-۱
۲۳	..... ویژگی های کیتین و کیتوزان ۴-۱-۷-۱
۲۴	..... کاربرد کیتوزان در تصفیه آب و فاضلاب ۵-۱-۷-۱
۲۸	..... کامپوزیت ها و نانوکامپوزیت ها ۸-۱
۲۹	..... روشهای تولید نانوکامپوزیتهای زمینه پلیمری ۱-۸-۱
۳۰	..... اختلاط مستقیم ۱-۱-۸-۱
۳۰	..... روش حلال ۲-۱-۸-۱
۳۱	..... روش سل-ژل ۳-۱-۸-۱
۳۱	..... پلیمریزاسیون درجا ۴-۱-۸-۱
۳۲	..... آشنایی با پلی رودانین ۹-۱
۳۵	..... فصل دوم : بررسی منابع
۳۵	..... ۱-۲ مروری بر منابع در زمینه جذب یون های $Ni(II)$ از محلول آبی
۳۷	..... ۲-۲ مروری بر منابع در زمینه جذب یون های فلزی با کیتوزان و ترکیبات آن
۴۳	..... ۳-۲ مروری بر منابع در زمینه استفاده از رودانین و ترکیبات آن در جذب یون های فلزی
۴۵	..... فصل سوم: مواد و روش ها

- ۱-۳ مشخصات دستگاه ها و تجهیزات ..... ۴۵
- ۲-۳ مشخصات مواد ..... ۴۶
- ۳-۳ روش تهیه نانو کامپوزیت کیتوزان/ پلی رودانین ..... ۴۶
- ۴-۳ حذف فلزات سنگین از محلول آبی با استفاده از نانو کامپوزیت کیتوزان/ پلی رودانین ..... ۴۷
- ۱-۴-۳ آماده سازی پساب حاوی نیکل ..... ۴۷
- ۲-۴-۳ جداسازی فلز نیکل ..... ۴۷
- ۱-۲-۴-۳ تأثیر pH بر میزان جذب ..... ۴۸
- ۲-۲-۴-۳ تأثیر مدت زمان تماس بر میزان جذب ..... ۴۸
- ۳-۲-۴-۳ تأثیر غلظت اولیه نیکل بر میزان جذب ..... ۴۸
- ۴-۲-۴-۳ تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب ..... ۴۸
- ۵-۲-۴-۳ تأثیر دما بر میزان جذب ..... ۴۹
- ۵-۳ ایزوترم های جذب ..... ۴۹
- ۱-۵-۳ ایزوترم لانگمویر ..... ۵۰
- ۲-۵-۳ ایزوترم فرنرندلیچ ..... ۵۱
- ۳-۵-۳ ایزوترم سیپس ..... ۵۱
- ۶-۳ سینتیک جذب ..... ۵۲
- ۱-۶-۳ مدل شبه درجه اول ..... ۵۲
- ۲-۶-۳ مدل شبه درجه دوم ..... ۵۳
- ۳-۶-۳ مدل الوویچ ..... ۵۳
- ۴-۶-۳ مدل نفوذ درون ذره ای ..... ۵۴
- ۵-۶-۳ مدل نفوذ از فیلم مایع ..... ۵۴

فصل چهارم: نتایج و بحث ..... ۵۵

۱-۴ شکل شناسی ..... ۵۵

۱-۱-۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی ..... ۵۵

۲-۱-۴ بررسی ساختمان نانوکامپوزیت ..... ۵۸

۲-۴ آزمایش های جذب نیکل روی نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین ..... ۶۰

۱-۲-۴ بررسی تأثیر pH در فرایند جذب ..... ۶۱

۲-۲-۴ بررسی تأثیر زمان تماس در فرایند جذب ..... ۶۲

۳-۲-۴ بررسی تأثیر مقدار جاذب در فرایند جذب ..... ۶۴

۴-۲-۴ بررسی تأثیر غلظت اولیه نیکل در فرایند جذب ..... ۶۵

۵-۲-۴ بررسی ایزوترم های جذب ..... ۶۷

۶-۲-۴ مطالعات ترمودینامیکی ..... ۶۹

۷-۲-۴ مطالعات سینتیکی ..... ۷۱

۱-۷-۲-۴ بررسی مدل سینتیکی شبه درجه اول ..... ۷۱

۲-۷-۲-۴ بررسی مدل سینتیکی شبه درجه دوم ..... ۷۲

۳-۷-۲-۴ بررسی مدل نفوذ درون ذره ای ..... ۷۲

۴-۷-۲-۴ بررسی مدل الویچ در سینتیک جذب ..... ۷۴

۵-۷-۲-۴ بررسی مدل سینتیکی نفوذ از فیلم مایع ..... ۷۴

۳-۴ واجذب ..... ۷۶

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات ..... ۷۷

۱-۵ نتیجه گیری ..... ۷۷

۲-۵ پیشنهادات ..... ۷۸





## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱. شماتیک فرایند الکترودیالیز (C غشای کاتیونی، A غشای آنیونی)..... ۸
- شکل ۱-۲. شماتیکی از سیستم جذب پیوسته ..... ۱۴
- شکل ۱-۳. شماتیکی از سیستم جذب ناپیوسته ..... ۱۵
- شکل ۱-۴. دسته بندی پلیمرهای زیست تخریب پذیر بر اساس منبع آن ها ..... ۱۸
- شکل ۱-۵. ساختار شیمیایی سلولز، کیتین و کیتوزان ..... ۲۱
- شکل ۱-۶. (a) سخت پوستان (b) حذف پروتئین (c) حذف مواد معدنی (کیتین) (c) دی استیله شدن (d) کیتوزان قبل از آسیاب (c) کیتوزان آسیاب شده ..... ۲۳
- شکل ۱-۷. گروه های فعال کیتوزان ..... ۲۵
- شکل ۱-۸. شماتیکی از روش های تولید نانوکامپوزیت پلیمری، (a) بالا-پایین و (b) پایین-بالا ..... ۲۹
- شکل ۱-۹. شماتیکی از روش تشکیل نانوذرات در روش سل-ژل ..... ۳۱
- شکل ۱-۱۰. (a) مونومر رودانین و (b) پلی رودانین ..... ۳۳
- شکل ۱-۲. سنتز کامپوزیت کیتوزان/ پلی اکریلیک اسید مغناطیسی و استفاده از آن جهت حذف Cu(II) ..... ۴۱
- شکل ۱-۳. نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین ..... ۴۷
- شکل ۱-۴. نانو کامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین تهیه شده با نسبت کیتوزان به رودانین ۱:۳ ..... ۵۶
- شکل ۲-۴. نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین با نسبت کیتوزان به رودانین ۲:۳ ..... ۵۶
- شکل ۳-۴. نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین با نسبت کیتوزان به رودانین ۵:۳ ..... ۵۷
- شکل ۴-۴. نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین با نسبت کیتوزان به رودانین ۱۰:۳ ..... ۵۷
- شکل ۴-۵. تصویر TEM نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین ..... ۵۸
- شکل ۴-۶. طیف FTIR، (a) کیتوزان خالص و نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین با نسبت های

- کیتوزان به پلی رودانین (b) ۱۰:۳، (c) ۵:۳، (d) ۲:۳، (e) ۱:۳ ..... ۶۰
- شکل ۴-۷. تأثیر pH در میزان جذب نیکل توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین (مقدار جاذب: ۰/۱ g، غلظت اولیه نیکل ۱۰۰ mg/L، دما: ۲۵ °C و زمان تماس ۱۲ h) ..... ۶۲
- شکل ۴-۸. تأثیر زمان تماس در جذب نیکل توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین (pH: ۸، مقدار جاذب: ۰/۱ g، غلظت اولیه نیکل ۱۰۰ mg/L، دما: ۲۵ °C) ..... ۶۳
- شکل ۴-۹. تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب نیکل توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین (pH: ۸، غلظت اولیه نیکل ۱۰۰ mg/L، دما: ۲۵ °C و زمان تماس: ۱۵ h) ..... ۶۵
- شکل ۴-۱۰. تأثیر غلظت اولیه نیکل در میزان جذب نیکل توسط نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین (pH: ۸، مقدار جاذب: ۰/۱ g، دما: ۲۵ °C و زمان تماس: ۱۵ h) ..... ۶۶
- شکل ۴-۱۱. برازش داده های تجربی با ایزوترم های لانگمویر، فرنرندلیچ و سیپس ..... ۶۷
- شکل ۴-۱۲. نمودار ترمودینامیکی جذب نیکل روی نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین ..... ۷۰
- شکل ۴-۱۳. برازش غیرخطی داده ها با مدل سینتیکی جذب شبه درجه اول ..... ۷۱
- شکل ۴-۱۴. برازش داده ها با مدل سینتیکی شبه درجه دوم ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۵. برازش داده ها با مدل سینتیکی نفوذ درون ذره ای ..... ۷۳
- شکل ۴-۱۶. برازش داده ها با مدل سینتیکی الویچ ..... ۷۴
- شکل ۴-۱۷. برازش داده ها با مدل سینتیکی نفوذ از فیلم مایع ..... ۷۵

## فهرست جدول ها

- جدول ۳-۱. تجهیزات مورد استفاده جهت سنتز نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین و جذب نیکل .. ۴۵
- جدول ۳-۲. مواد مورد استفاده جهت سنتز نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین و جذب نیکل ..... ۴۶
- جدول ۴-۱. میزان جذب نیکل با تغییر pH (مقدار جاذب: ۰/۱ g، غلظت اولیه نیکل ۱۰۰ mg/L،  
دما: ۲۵ °C و زمان تماس ۱۲ h) ..... ۶۱
- جدول ۴-۲. میزان جذب نیکل با تغییر زمان تماس (pH: ۸، مقدار جاذب: ۰/۱ g، غلظت اولیه نیکل  
۱۰۰ mg/L، دما: ۲۵ °C) ..... ۶۳
- جدول ۴-۳. میزان جذب نیکل با تغییر جرم جاذب (pH: ۸، غلظت اولیه نیکل ۱۰۰ mg/L، دما: °C  
۲۵ و زمان تماس: ۱۵ h) ..... ۶۴
- جدول ۴-۴. میزان جذب نیکل در مقادیر مختلف از غلظت اولیه نیکل (pH: ۸، مقدار جاذب: ۰/۱ g،  
دما: ۲۵ °C و زمان تماس: ۱۵ h) ..... ۶۶
- جدول ۴-۵. ضریب همبستگی و پارامترهای ایزوترم های لانگمویر، فرنرندلیچ و سیپس در فرایند جذب  
نیکل روی نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین ..... ۶۸
- جدول ۴-۶. میزان جذب نیکل در دماهای متفاوت و با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L ..... ۶۹
- جدول ۴-۷. اطلاعات ترمودینامیکی جذب نیکل روی نانوکامپوزیت کیتوزان/پلی رودانین ..... ۷۰
- جدول ۴-۸. ضریب همبستگی و پارامترهای مدل های سینتیکی مختلف ..... ۷۵

## علائم و اختصارات

$C_0(\text{mg/L})$	initial concentration of adsorbate in solution	غلظت اولیه جذب شونده در محلول
$C_e(\text{mg/L})$	equilibrium concentration of adsorbate in the solution	غلظت تعادلی جذب شونده در محلول
CS	chitosan	کیتوزان
$C_t(\text{mg/L})$	adsorbate concentration in solution at time t	غلظت جذب شونده در محلول در زمان t
EDAX	Energy Dispersive X-Ray Analyzer	طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس
F	fractional attainment of equilibrium	پیشرفت نسبی تعادل
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrophotometer	طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز
$k_1(\text{h}^{-1})$	rate constant of first-order model	ثابت نرخ جذب شبه درجه اول
$k_2(\text{h}^{-1})$	rate constant of pseudo-second order model	ثابت نرخ جذب شبه درجه دوم
$K_f (\text{mg/g} \cdot (\text{mg/L})^n)$	Freundlich isotherm constant	ثابت ایزوترم فرنرلیچ
$k_{fd} (\text{h}^{-1})$	rate constant of liquid film diffusion model	ثابت نرخ جذب در مدل نفوذ از فیلم مایع
$k_{id}(\text{mg/g} \cdot \text{h}^{0.5})$	rate constant of intra-particle diffusion model	ثابت نرخ نفوذ درون مولکولی
$K_L (\text{L/mg})$	Langmuir isotherm constant	ثابت ایزوترم لانگمویر
$K_s (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/m_s}$	Sips isotherm constant	ثابت ایزوترم سیپس
$1/m_s$	Sips isotherm exponent	توان ایزوترم سیپس
n	Freundlich isotherm constant	ثابت ایزوترم فرنرلیچ

PRh	Polyrhodanine	پلی رودانین
$q_e$ (mg/g)	amount of adsorbate in the adsorbent at equilibrium	مقدار جذب شده روی جاذب در تعادل
$q_m$ (mg/g)	maximum sorption capacity in langmuir isotherm	ظرفیت بیشینه جذب در ایزوترم لانگمویر
$q_{ms}$ (mg/g)	maximum sorption capacity in Sips isotherm	ظرفیت بیشینه جذب در ایزوترم سیپس
$q_t$ (mg/g)	amount of metal ions adsorbed at time t	مقدار یون فلزی جذب شده در لحظه t
$R^2$	correlation coefficient	ضریب همبستگی
$R_L$	separation factor	فاکتور جداسازی
SEM	Scanning Electron Microscopy	میکروسکوپ الکترونی روبشی
TEM	Transmission Electron Microscopy	میکروسکوپ الکترونی انتقالی
TGA	Thermo Gravimetric	گرموزن سنجی
VSM	Vibrating Sample Magnetometer	مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی
XRD	X-Ray Diffraction	الگوی پراش اشعه ایکس
$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Elovich coefficient	ضریب الویچ
$\beta$ (g/mg)	Elovich coefficient	ضریب الویچ
$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Gibbs energy change	تغییرات انرژی گیبس
$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Enthalpy change	تغییرات آنتالپی
$\Delta S$ (KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Entropy change	تغییرات آنتروپی

## ۱ فصل اول: مقدمه

### ۱-۱ آب و آلودگی های آبی

بیشتر سطح زمین پوشیده از آب است. تخمین زده شده که حدود ۱/۴ میلیارد کیلومتر مکعب آب در سطح زمین به صور گوناگون وجود دارد که بیشتر آن به صورت دریاها، اقیانوس ها و کوه های یخی است. بشر تقریباً ۱٪ کل آب روی زمین را مورد بهره برداری قرار می دهد، که به صورت آب های سطحی (جویبارها، رودخانه ها و دریاچه ها)، آب های زیرزمینی (چشمه و چاه) و آب های شور است. نیاز انسان به آب، موضوعی کاملاً روشن و واضح می باشد و زندگی بدون آب معنی و مفهومی ندارد. شیوه زندگی انسان ها بر اثر رشد صنعت از حالت پراکنده به صورت متمرکز تغییر یافته است. توسعه شهرنشینی و به موازات آن پیشرفت صنایع کشاورزی همه و همه مرهون وجود آب است. آب از جمله منابع اصلی در تعیین زیرساخت و ادامه حیات شهرها می باشد و از همین منظر است که آب اکنون در دنیا به عنوان یک موضوع مهم و فراگیر در کانون بحث و مذاکرات علمی و سیاسی قرار دارد (شریعت پناهی، ۱۳۷۷؛ چالکش امیری، ۱۳۷۶).

آب ها مستقیم و غیرمستقیم، توسط فعالیت های انسان در معرض شدیدترین آلودگی ها قرار می گیرند. بسیاری از نهادهای آبی با توجه به گسترش جمعیت، شهرنشینی ناگهانی و سریع، پیشرفت صنعت و فناوری، استفاده از انرژی و تولید ضایعات از منابع خانگی و صنعتی آلوده شده اند. ماهیت آلودگی ها در پساب با توجه به منبع آلودگی مکان به مکان متفاوت است. آلودگی های رایج، فنول ها،

رنگ ها، شوینده ها، حشره کش ها، آفت کش ها و فلزات سنگین هستند. این آلودگی ها اغلب سمی هستند و اگر غلظت آن ها از میزان خاصی بالاتر باشد تأثیرات مضر روی زندگی انسان و سایر موجودات خواهند داشت، بنابراین تصفیه پساب برای حذف آلودگی ها قبل از ورود آن ها به آب های طبیعی ضروری است (ویجایا و همکاران، ۲۰۰۸).

### ۱-۱-۱ فلزات سنگین

فلزات سنگین به آن دسته از فلزات گفته می شود که چگالی آن ها بیشتر از  $3/5 \text{ gr/cm}^3$  می باشد (اپنروت، ۲۰۱۰). این عناصر شامل عناصر قسمت مرکزی جدول تناوبی و فلزات انتقالی بوده و ممکن است به صورت آزاد، اکسید و یا سولفید باشند. آلودگی آب ها توسط فلزات سنگین به عنوان یک مشکل بسیار بزرگ در دنیای امروزی تلقی می شود (مسترسون و همکاران، ۱۹۸۱)

فلزات سنگین به دو دسته ضروری<sup>۱</sup> و غیر ضروری<sup>۲</sup> تقسیم می شوند. فلزات ضروری (از قبیل مس، آهن، روی و نیکل)، در مقادیر جزئی به عنوان عناصر اصلی تلقی شده و در واقع مقادیر جزئی آنها در جیره انسان و سایر موجودات لازم است. حضور این عناصر در غلظت های بیش از حد مجاز، عوارض متعددی هم برای انسان و هم برای دیگر موجودات ایجاد می کند. فلزات غیر ضروری (از قبیل جیوه، کادمیوم و سرب) فلزاتی هستند که حتی در غلظت های پایین برای انسان و اغلب موجودات زنده مضر و خطرناکند (سرافیم و همکاران، ۲۰۱۲).

از اواسط قرن بیستم نگرانی ها در خصوص ورود فلزات سنگین به درون اکوسیستم و تاثیر آن بر حیات انسان و اکوسیستم زمین افزایش پیدا کرده است. تا کنون پیدا کردن روشی موثر و کارآمد برای حذف و جداسازی فلزات از سیستم های آبی یک امر درگیر کننده برای مهندسان و طراحان محیط زیست بوده است (یورداکوک و همکاران، ۲۰۰۵). میزان ورود این فلزات سنگین به درون محیط زیست بسیار فراتر از میزانی است که به وسیله فرایند طبیعی برداشت می شود. بنابراین تجمع فلزات

---

<sup>1</sup> Essential

<sup>2</sup> Non- Essential

سنگین در محیط زیست به میزان قابل ملاحظه ای می باشد (رن و همکاران، ۲۰۱۱).

یکی از اساسی ترین مسائل در ارتباط با فلزات سنگین عدم متابولیزه شدن آنها در بدن می باشد. در واقع فلزات سنگین پس از ورود به بدن دیگر از بدن دفع نشده و در بافت‌هایی مانند چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می گردند و همین امر منجر به بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن می گردد. عموماً فلزات سنگین با اثر اختصاصی بر روی اعصاب، کلیه، جنین و سرطان زایی می توانند سبب مرگ و میر گردند. همچنین با ایجاد اختلال در سیستم ذهنی و عصبی بدن و اثرات قلبی و عروقی و اثر روی سیستم ایمنی رفتار انسان‌ها را تحت تاثیر قرار می دهند. به علاوه حضور یون های فلزی در آب های سطحی و زیرزمینی مانع استفاده مفید این آب ها می شود (بودا و همکاران، ۲۰۰۸).

کارخانجات نساجی، چرم سازی، آبکاری، گالوانیزه، ساخت مواد رنگی، ذوب و استخراج فلزات، ساخت آلیاژ، باتری سازی، پالایشگاه نفت و ساخت حشره کش و خاکستر حاصل از زباله سوزها رایج ترین صنایع تولید کننده فلزات سنگین می باشند (لی و بای ۲۰۰۵؛ والدز و همکاران ۲۰۰۹).

در این پژوهش از میان فلزات سنگین مختلف، حذف و جداسازی فلز نیکل (II) مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۱-۱-۱-۱ نیکل (II)

نیکل بیست و چهارمین عنصر فراوان در پوسته زمین و فلزی با عدد اتمی ۲۸ و نماد علمی Ni در گروه VII و در دوره چهارم جدول تناوبی جای دارد. جرم اتمی آن  $58.71 \text{ g/mol}$  بوده و با دو ظرفیت ۲ و ۴ و به صورت ۵ ایزوتوپ پایدار در طبیعت وجود دارد و ۹ ایزوتوپ شناخته شده دیگر آن ناپایدار هستند. عموماً آب آشامیدنی حاوی نیکل با غلظت کمتر از  $10 \mu\text{g/L}$  است (کمپل و نیکل، ۲۰۰۶).

پساب های منتشر شده از صنایع آبکاری و الکترونیک، شامل غلظت بالایی از یون های نیکل



بوده و باعث آلودگی آب می شوند. حضور یون های نیکل بالاتر از حد بحرانی به دلیل آسیب به کلیه ها و شش ها، معده و روده و التهاب پوست اثرات سوئی بر سلامتی انسان می گذارد (بوربا، ۲۰۰۶).

زیان های ناشی از فلزات سنگین و آلودگی های زیست محیطی حاصل از آنها سبب شده تا توجه ویژه ای به حذف فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی معطوف گردد و روش های گوناگونی برای حذف این آلاینده ها توسعه یابد.

### ۱-۲ روش های تصفیه

روش های متعددی برای رفع بسیاری از مشکلات آلودگی فاضلاب ها ابداع شده است. این روش ها را می توان به سه دسته تصفیه فیزیکی، تصفیه زیستی و تصفیه شیمیایی تقسیم بندی کرد.

#### ۱-۲-۱ تصفیه فیزیکی

آشغال گیری، ته نشینی، تجمع ذرات، صاف کردن، اُسمز معکوس و تقطیر و سردکردن از جریان های تصفیه فیزیکی فاضلاب ها است. به استثناء سه روش آخر، این روش های فیزیکی برای جداسازی آلوده کننده های معلق است و اندازه ذرات نوع جریان انتخابی را تعیین می نماید. سهولت جداسازی آلوده کننده ها متناسب با اندازه آن ها است (ادی، ۱۹۹۰).

#### ۱-۲-۲ تصفیه زیستی

تعدادی از تغییر و تبدیلات شیمیایی پوسته زمین و هوا به وسیله ارگانیسم های زنده صورت می گیرد. شرایط محیطی مانند اکسیژن، مواد غذایی معدنی، pH و حرارت باید در حدی نگه داشته شوند تا رشد میکروب ها به خوبی انجام گیرد. بعد از جداسازی آلوده کننده های آلی، میکروب ها از فاضلاب جدا شده و به حوضچه تصفیه بازگردانده و آب تصفیه شده تخلیه می گردد (ادی، ۱۹۹۰).

#### ۱-۲-۳ تصفیه شیمیایی

تصفیه شیمیایی فاضلاب ها چندین دهه پیش مورد توجه قرار گرفت ولی به علت هزینه زیاد

چندان کاربردی نشد. به هر حال، با تکامل بیشتر استاندارد فاضلاب های خروجی، اغلب تصفیه شیمیایی لازم است. به طور کلی در تصفیه شیمیایی فاضلاب ها از منعقد کننده هایی مانند آهک، آلومینیوم یا نمک های آهن استفاده می شود که باعث ایجاد شرایطی برای چسبیدن ذرات به یکدیگر و تشکیل ذرات بزرگتر و سهولت ته نشینی آن ها می شود (ادی، ۱۹۹۰).

### ۱-۳ فرایندهای تصفیه

در سال های اخیر در بسیاری از کشورهای منتشر کننده فلزات سنگین، به دلیل قوانین سخت گیرانه، تکنولوژی پاکسازی و خالص سازی پساب ها و جایگزینی فعالیت های صنعتی مطرح شده است. روش های متعددی همچون انعقاد و لخته سازی، تعویض یونی، فیلتراسیون غشایی و جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین از پساب صنعتی به کار گرفته شد. استفاده از هر یک از این روش ها به عوامل مختلفی نظیر موقعیت پساب، نوع و غلظت فلزات سنگین، حضور آلاینده های دیگر در پساب، میزان تصفیه مورد نیاز، هزینه تصفیه و مزایا و معایب هر روش بستگی دارد (بیلال، ۲۰۱۳).

### ۱-۳-۱ انعقاد و لخته سازی<sup>۱</sup>

این روش یکی از متداول ترین روش های حذف فلزات سنگین بوده و مهمترین دلیل معروف بودن این روش سادگی آن می باشد. اساس این روش نامحلول بودن برخی از نمک های فلزی در آب می باشد. از آنجایی که نمک این فلزات در آب غیر محلول می باشد با اضافه کردن یک آنیون مناسب رسوب می کند. در نتیجه رسوبات حاصله به راحتی طی یک فرایند ته نشینی و فیلتراسیون حذف می گردد (بایسال، ۲۰۱۰).

مواد شیمیایی که بیشترین مصرف را در رسوب سازی دارند عبارتند از: آهک، سود، کربنات سدیم و سولفید سدیم، که آهک بیشترین مصرف را دارد. معمولاً لخته سازهایی نظیر آلوم<sup>۲</sup> در هنگام رسوب سازی برای کاهش نیروهای دافعه بین ذرات و ایجاد تراکم و ته نشین شدن ذرات استفاده

<sup>۱</sup>Coagulation and flocculation

<sup>۲</sup> alum

می شود. به نظر می‌رسد این روش به دلیل سهولت، ارزانی، سرعت و اطمینان از میزان تصفیه راه حل ایده آلی در تصفیه فلزات سنگین از آب می‌باشد. اما عوامل زیادی وجود دارد که بازدهی حذف فلز را تحت تاثیر قرار می‌دهد. از جمله: نیاز به فضای زیاد، امکانات و تجهیزات جداسازی آب از لجن و حوضچه‌های دوگانه، نیازمندی به مواد شیمیایی مختلف برای انعقاد و تشکیل کند رسوب در صورتی که محلول بسیار رقیق باشد (مارتی و همکاران، ۲۰۰۸).

بنابراین با توجه به قوانین سخت گیرانه برای تصفیه، تخلیه و دفع فاضلاب ها و آب های آلوده به محیط زیست، نمی توان از آن به عنوان روش نهایی در تصفیه و حذف فلزات سنگین استفاده نمود.

### ۱-۳-۲ تعویض یونی<sup>۱</sup>

مبدل یونی یک ماده جامد است که توانایی تبادل کاتیون یا آنیون با مواد اطراف خود را دارد. زئولیت های طبیعی و رزین ها به عنوان مبدل یونی به کار می روند. در این فرایند، یون های فلزی داخل محلول رقیق با یون های نگه داشته شده توسط نیروهای الکترواستاتیک در رزین های تعویض یونی مانند یون های سدیم، هیدروژن و یا سایر یون های مواد رزینی معاوضه می شوند. فرآیند تعویض یونی به طور عمده در نرم سازی آب، حذف مواد معدنی، نمک زدایی و حذف نیتروژن به کار می‌رود (میلاندویچ و ودرلی، ۲۰۰۸).

از معایب این روش می توان به موارد زیر اشاره نمود:

- ✓ برای محلول غلیظ فلزات و یا آلوده شده توسط مواد آلی به کار نمی رود.
- ✓ قابلیت انتخاب یون را ندارد و دارای هزینه بالایی است.
- ✓ عملکرد آن نسبت به pH حساسیت بالایی دارد (بیلال، ۲۰۱۳).

### ۱-۳-۳ فیلتراسیون غشایی<sup>۲</sup>

غشای لایه نازکی است که می تواند اجزاء یک سیال را به طور انتخابی از آن جدا نماید. غشاها

<sup>1</sup> Ion exchange

<sup>2</sup> Membrane filtration

مخلوط ها را بر اساس اختلاف خواص فیزیکی و شیمیایی آنها مثل اندازه مولکولی، بار الکتریکی و یا حلالیت جداسازی می کنند (مدائنی، ۱۳۸۱). غشاها از مواد و جنس های مختلف و به روش های گوناگونی ساخته می شوند. به طور کلی از لحاظ جنس چهار نوع غشای پلیمری، فلزی، سرامیکی و مایع وجود دارد. از نظر شکل هندسی نیز غشاها به صورت صفحه ای<sup>۱</sup>، لوله ای<sup>۲</sup>، و الیاف میان تهی<sup>۳</sup> تهیه می شوند (بیکر، ۲۰۰۴).

میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس فرآیندهای غشایی با نیروی محرکه فشار هستند که در آنها هم فاز خوراک و هم فاز عبوری<sup>۴</sup> از غشا، مایع می باشند. این فرآیندها برای جداسازی ذرات معلق و نامحلول و ترکیبات مختلف با استفاده از غشاهایی با اندازه حفره مناسب به کار می روند و به ترتیب اندازه حفره آن ها کاهش می یابد، تا جایی که غشاهای اسمز معکوس تقریباً بدون حفره می باشند (کاظمی، ۱۳۸۶).

شکل های مختلفی از غشاها برای نرم کردن، گندزدایی، حذف مواد آلی، نمک زدایی از آب و پساب به کار گرفته شده است. اما به دلیل وجود مشکل گرفتگی<sup>۵</sup> سیستم های غشایی هنوز به طور گسترده در مقیاس صنعتی استفاده نمی شوند (والدز و همکاران، ۲۰۰۹).

### ۱-۳-۳-۱ الکترودیالیز<sup>۶</sup>

دیالیز<sup>۷</sup> عبارت از جدا کردن مواد حل شده با استفاده از نفوذ غیر مساوی آن ها از غشاها و موثرترین راه برای بازیابی محلول های خالص جهت استفاده مجدد در فرایندهای تولید کالا است. نیروی محرکه جداسازی در دیالیز، نفوذ طبیعی به واسطه شیب غلظت است، در الکترودیالیز این نیروی طبیعی با کاربرد انرژی الکتریکی بیشتر می گردد. در این فرایند جداسازی ترکیبات یونی

<sup>1</sup> Flat sheet

<sup>2</sup> tublar

<sup>3</sup> Hollow fiber

<sup>4</sup> Permeate

<sup>5</sup> Fouling

<sup>6</sup> Electrodialysis

<sup>7</sup> dialysis