

## چکیده

باریم یکی از آلاینده هایی است که با پیشرفت تکنولوژی و فعالیت های صنعتی در سال های اخیر به طور زیادی وارد طبیعت شده است که می تواند اثرات زیان آوری بر روی سلامتی انسان و محیط زیست داشته باشد . باریم موجود در آبهای آلوده را می توان به وسیله فرایندهای غشایی مختلف نظیر فرایند جداسازی با استفاده از غشاء مایع بالکی جداسازی نمود. غشاء مایع بالکی بر پایه حضور یک لایه مایع مخلوط نشدنی به عنوان فلز غشایی جهت جدا کردن فاز خوراک و فاز دریافت کننده استوار می باشد. باریم از طریق جداسازی به وسیله فاز غشایی از فاز خوراک به فاز دریافت کننده منتقل می گردد. فاز غشاء با استفاده از پارافین مایع خالص و حامل D2EHPA ساخته شده است. در این غشاء مایع، واکنشگر فاز دریافت کننده اسید سولفوریک می باشد . برای دستیابی به بیشترین مقدار استخراج باریم اثر پارامترهای سه سطحی سرعت همزدن فاز خوراک (۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰rpm)، درصد حامل فاز غشاء (۰/۵، ۱ و ۲ درصد) و غلظت واکنشگر فاز دریافت کننده (۰/۵، ۱ و ۱/۵ مولار) بررسی شده اند. نتایج نشان می دهد بیشترین مقدار استخراج باریم در سرعت همزدن فاز خوراک ۱۰۰rpm، درصد حامل فاز غشاء ۱٪ و غلظت واکنشگر فاز دریافت کننده ۱ مولار می باشد. حداکثر درصد دفع در این وضعیت ۳۱/۳۳٪ است.

کلمات کلیدی: باریم، غشاء مایع بالکی، حامل، واکنشگر، سرعت همزدن

## پیشگفتار

در دهه های اخیر استفاده از فرآیندهای غشایی در صنایع مختلف بسیار گسترش یافته است . از جمله مهمترین کاربردهای فرایندهای غشایی، استفاده آن ها در جداسازی ترکیبات و اجزاء سمی و خطرناک از آب آشامیدنی و پساب صنایع می باشد. یکی از خطرناک ترین این اجزاء، باریم می باشد. جداسازی وحذف باریم از آب ها و پساب های هسته ای و صنعتی به منظور جلوگیری از آلوده شدن آب های زیرزمینی امری اجتناب ناپذیر است. باریم یکی از عناصر شیمیایی است، که چنانچه در محیط رها شود و مقدار آن از حد مجاز بیشتر باشد، آثار مخرب بسیاری دارد. از جمله عوارض ناشی از مقادیر بالای این عنصر می توان به ناراحتی های معده، ضعف های عضلانی، سوزش شکم ، تورم مغزی، نوسانات ضربان قلب و فشار خون اشاره کرد. باریم به صورت سولفات و نمک های خود از اکثر معدن ها استخراج می شود. آن می تواند در طی عملیات معدن کاری و تصفیه و تولید ترکیبات باریم، وارد خاک یا آب شود . همچنین این عنصر در طی تخلیه و دفع پسماندهای حفاری و ذوب کردن مس وارد محیط می شود.

مطابق با استاندارد WHO ۱۹۹۳ (سازمان بهداشت جهانی) ماکزیمم سطح آلودگی باریم برای آب های آشامیدنی برابر با  $0.3 \text{ mpp}$  می باشد. باریم موجود در آب را می توان توسط فرایندهای مختلف غشایی جدا نمود. از آن جمله می توان به فرایند جداسازی با استفاده از غشاء مایع بالکی اشاره نمود که هدف پروژه حاضر است غشاء مایع بالکی بر پایه حضور یک لایه سیال مخلوط نشدنی به عنوان یک مانع جهت جدا کردن فاز خوراک و فاز دریافت کننده استوار می باشد. جزء مورد نظر جهت جداسازی، به کمک این لایه از فاز خوراک به فاز دریافت کننده منتقل می گردد.

دربخش اول فصل اول این پژوهش درباره عنصر باریم و ترکیبات آن و همچنین مضرات آن در محیط زیست بحث شده است. در بخش دوم این فصل به روش های حذف باریم از آب و پساب پرداخته شده است. در فصل دوم فرایندهای غشاء مایع به طور کامل توضیح داده شده است. در فصل سوم، پژوهش های اخیر در رابطه با غشاءهای مایع توضیح داده شده است.

دربخش اول فصل چهارم مواد لازم برای جداسازی باریم بیان شده و در بخش دوم تجهیزات مورد نیاز برای انجام آزمایشات مربوطه آورده شده است. در بخش سوم این فصل روش آنالیز نمونه ها گفته شده است. سرانجام در بخش چهارم این فصل آزمایشات جداسازی توسط غشای مایع بالکی به طور کامل توضیح داده شده است. در فصل پنجم شکل ها و نتایج تغییرات پارامترهای سرعت همزدن در فاز خوراک، غلظت حامل در فاز غشاء، و غلظت واکنشگر در فاز

دریافت کننده به منظور دستیابی به حالت بهینه آورده شده است. بالاخره در فصل ششم این پژوهش نتیجه گیری و چند پیشنهاد آورده شده است.

## فصل ۱

# باریم و روش‌های حذف آن

## ۱-۱ معرفی فلز باریوم<sup>۱</sup>

باریم فلزی نرم به رنگ سفید- نقره ای با فعالیت شیمیایی زیاد است از گروه فلزات قلیایی خاکی است و در گروه II جدول تناوبی و در دوره ششم قرار دارد. با نماد لاتین Ba نشان داده می شود. عدد اتمی آن ۵۶، جرم اتمی آن ۱۳۷/۳۲۷ و وزن مخصوص آن  $\frac{3.59}{\text{cm}^3} \text{gr}$  و سختی آن ۱/۲۵ در مقیاس موس است. نقطه جوش و ذوب آن به ترتیب ۱۶۴۰ و ۷۲۵ درجه سانتی گراد است. باریوم چهاردهمین عنصر فراوان در پوسته زمین است که در حدود ۰/۰۵۰ درصد پوسته زمین و ۴۲۵ گرم در تن سنگ های رسوبی پوسته زمین را می سازد [۱].

ساختار بلورین مکعبی شکل دارد و کانی اصلی آن باریت (سولفات باریوم) است و در ویتريت (باریم کربنات) نیز موجود است. فلز خالص آن از الکترولیز نمک های مذاب باریوم یا به طریق صنعتی از احیاء باریوم اکسید با آلومینیوم بدست می آید. فلز باریوم اولین بار در سال ۱۸۰۸ میلادی توسط همفری دیوی با تکنیک الکترولیز جدا شد.

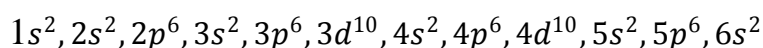
کانی باریت (سولفات باریوم) در سال ۱۷۷۴ از سنگ آهک توسط Scheele کشف شد. این عنصر فقط به صورت ترکیب یافت می شود و مهمترین ترکیبات آن با سولفات و کربنات است این عنصر به راحتی اکسید می شود و باید حتماً زیر نفت نگهداری شود تا هوا به آن نرسد

## ۱-۲ مشخصات شیمیایی باریوم

کانی باریت از دسته سولفات ها و دارای فرمول شیمیایی  $\text{BaSO}_4$  بوده و منبع اصلی تهیه عنصر باریوم محسوب می شود. الکترونگاتیویته باریوم ۰/۸۵، شعاع یونی آن ۱۳۵ پیکومتر و شعاع اتمی آن ۲۱۷ پیکومتر و پتانسیل یونی آن ۵/۱ می باشد. فراوانی این عنصر به صورت ترکیب قابل حل  $\text{BaSO}_4$  در آب دریا ۲۰ میکروگرم در لیتر است.

باریم با منشاء طبیعی مخلوطی از ۷ ایزوتوپ پایدار است و ۲۲ ایزوتوپ آن شناسایی شده اند. اما این ایزوتوپ ها با خاصیت رادیو اکتیو بالا و نیمه عمری در محدوده چندین هزارم ثانیه تا چندین دقیقه می باشند. تنها یک مورد استثناء  $\text{Ba}133$  است که دارای نیمه عمر ۱۰/۵۱ سال می باشد.

توزیع ۵۶ الکترون باریوم بدین صورت است:



با توجه به اینکه باریم به سرعت در هوا اکسید می شود و دستیابی به این فلز در شکل خالص آن مشکل است لذا باریم به صورت اولیه به صورت کانی باریت (سولفات باریم متبلور) یا ویتريت ( $BaCO_3$ ) یافت می شود. پس به خصوصیات شیمیایی باریت می پردازیم [۶].

### ۱-۳ خصوصیات باریت (سولفات باریم)

۷/۶۵ درصد  $BaO$  و ۳۴/۳ درصد  $SO_3$  در ساختمان باریت خالص وجود دارد. حلالیت این کانی در آب و اسید، در درجه حرارت های عادی بسیار کم است. بنابراین می توان از آن به عنوان ماده شیمیایی خنثی استفاده کرد. به عنوان نمونه در درجه حرارت عادی، ۲ میلی گرم باریت در هر لیتر آب حل می شود. با افزایش حرارت حلالیت باریت زیاد شده به طوری که از هر گرم باریت در درجه حرارت ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد ۴۰ میلی گرم در هر لیتر آب حل می شود. سختی باریت بین ۳ تا ۳/۵ است. از لحاظ اقتصادی با توجه به میزان سهولت در آسیب پذیری باریت به آن اصطلاحاً سخت و نرم نسبت داده می شود.

رنگ خاکه آن اکثراً سفید می باشد. و گاهی در اثر مالش یا خراشیده شدن بودار می شود. اگر باریت کاملاً خالص باشد، به صورت بی رنگ و شفاف است. ولی باریت خالص بندرت یافت می شود و در اغلب موارد وجود ناخالصی ها در باریت باعث ایجاد رنگهای متنوع در آن می شود. به عنوان مثال در اثر وجود گاز یا مایع به رنگ سفید، حضور آهن به رنگ قرمز و وجود هیدروکسید آهن باعث ایجاد رنگ زرد یا قهوه ای در این کانی می شود. علاوه بر آن وجود مواد آلی آن را به رنگ تیره یا سیاه در می آورد [۱].

این کانی اغلب همراه با کانیهای کالکوپیریت کلسیت، پیریت، کوارتز، وانادینیت و فلوئورین یافت می شود.

در اثر واکنش شیمیایی باریت، ویتريت ( $BaCO_3$ ) که کربنات باریم طبیعی است حاصل می شود. این کانی به سختی گداخته می گردد و ساختمان بلورین آن در اثر گرما شکسته می شود. این کانی دارای خاصیت لومینسانس بوده و حرارت دادن شدید آن سبب تظاهر رنگ سبز متمایل به زرد می گردد. اگر پودر این کانی به داخل شعله دمیده شود رنگ سبز متمایل به زرد به شعله می دهد.

باریم از عناصر لیتوفیل و به صورت یک عنصر کمیاب در بسیاری از سنگها وجود دارد. این عنصر بیشتر در سنگ های آذرین اسیدی یافت می شود و هنگام واکنش های بین آب و سنگ به محیط آبی وارد می شود. ولی انحلال آن به

تشکیل کانی سولفات باریم وابسته است. بنابراین تمرکز باریم در آب های سطحی و زیر زمینی به طور معکوس به تمرکز سولفات بستگی دارد.

بیشتر کانی ها و مواد مرکب حاوی عنصر باریم به علت وزن مخصوص بالا یی که دارند، که ناشی از وزن اتمی بالای باریم (۱۳۷) می باشد، کانی سنگین نامیده می شوند. پودر باریم سولفات به صورت پودری سنگین با وزن مخصوص ۴/۵، بدون بو و غیر محلول در آب و حلال های آلی است، حال آن که سولفید باریم به علت محلول بودن و آزاد شدن یون باریم در آب به شدت سمی است. و در طبیعت باریت با ناخالصی هایی همراه است که این ناخالصی ها از وزن مخصوص آن می کاهد.

### ۱- ۴ مصارف عمده سولفات باریم

این کانه در صنایع گوناگونی مورد مصرف قرار می گیرد. به دلیل فراوان بودن ذخایر باریت در بیشتر نقاط دنیا و همچنین ویژگی های خاص آن، این کانه کاربرد زیادی در صنایع مختلف پیدا کرده است. باریت عمدتاً به عنوان پر کننده در تهیه گل حفاری، لاستیک، کاغذهای مرغوب، کابل سازی، پلاستیک سازی، ساخت و پردازش کائوچو، رنگ سازی، سرامیک سازی، ساخت شیشه های شفاف، صنایع چینی سازی، لوازم آرایشی، جوهر سفید، لاک غلط گیر، ساخت لباس های عایق، سایل آتش بازی، مواد منفجره، آلیاژها، حفاظت اشعه در لامپ های فلئورسنت، راکتورهای هسته ای، داروسازی و پزشکی استفاده می شود. در جدول ۱-۱ میزان مصرف ترکیبات باریم در جهان آورده شده است.

جدول ۱-۱ میزان مصرف ترکیبات باریم در جهان [۴۴]

کاربرد	بر حسب هزارتن	بر حسب درصد
گل حفاری (صنعت نفت)	۵۱۰۰	۸۵
تولید کربنات باریم	۵۰۰	۸
سایر ترکیبات شیمیایی باریم دار	۲۵۰	۴
پرکننده ها و سایر کاربردها	۱۵۰	۳
مصرف کل	۶۰۰۰	۱۰۰

## ۱-۴-۱ گل حفاری

باریت کانی تمیز، نسبتاً نرم، بی اثر و کاملاً ارزان با وزن مخصوص بیش از ۴ گرم بر سانتی متر مکعب است که در گل حفاری مورد استفاده در چاه های عمیق به روش چرخشی می تواند ۴۰ درصد از مواد تشکیل دهنده را شامل شود. این کاربری ۸۵ درصد مصرف باریت را در برمی گیرد. باریت یک کانی حیاتی در صنعت حفاری نفت و گاز محسوب می گردد. طبق آمار سال ۱۹۸۰، حدود ۹۰ درصد از باریت تولیدی دنی در گل حفاری به مصرف می رسد. زیرا باریت به دلیل وزن مخصوص بالا، سادگی مصرف در حین کار، خنثی بودن از نظر شیمیایی، نرمی و مناسب بودن از نظر قیمت در گل حفاری مورد استفاده قرار می گیرد. میزان باریت مصرفی در هر کیلومتر حفاری حدود ۴۲۹ تن گزارش شده است. این کانی برای خنک کردن و روان نمودن مته های حفاری، پوشش درونی چاه، انتقال مواد ناشی از حفاری به سطح زمین و کنترل فشارهای غیر عادی دورن چاه های نفت و گاز استفاده می شود. به طور محسوسی وزن مخصوص گل را بالا برده و سبب شناور شدن سنگریزه ها می شود.

باریت حدود ۴۰ درصد از گل حفاری را تشکیل می دهد. این گل مخلوطی از آب، رس، و باریت بوده که بر اساس تفاوت در شرایط محلی مخزن و نسبت مواد تشکیل دهنده گل حفاری متفاوت خواهد بود. وزن مخصوص این گل باید ۲/۷ باشد. علاوه بر مصرف باریت در گل حفاری، از این کانه در صنایع گوناگونی استفاده می کنند که در ذیل ارائه شده اند.

## ۱-۴-۲ پر کننده

باریت به عنوان یک پرکننده صنعتی مورد استفاده قرار می گیرد. باریت خرد شده به صورت شسته شده و یا شسته نشده توسط اسید سولفوریک به عنوان یک عامل پر کننده صنعتی معمولی در مصارف گوناگون مورد استفاده قرار می گیرد. مصرف اصلی باریت به عنوان یک عامل پرکننده در رنگسازی و مصارف پوششی است. باریت بی رنگ و پودر شده می تواند به عنوان پر کننده در رنگ به کار رود. علاوه بر آن در تهیه لیتوپون یا رنگ دانه های سفید که دارای ۷۰ درصد سولفات باریم و ۳۰ درصد سولفید روی می باشد و در اثر واکنش سولفید باریم با سولفات روی تشکیل می شود، بکار می رود. از سال ۱۹۵۰ باریت اهمیت خود را در ساخت لیتوپون از دست داد و  $TiO_2$  در ساختن رنگدانه رنگ سفید به میزان زیادی جایگزین آن شد. علت این امر، قدرت پوششی زیادی است که  $TiO_2$  به رنگ می دهد. ولی باید توجه داشت که استفاده از آن در ساخت لیتوپون از نظر قیمت تمام شده گرانتر می باشد. سولفات باریم طبیعی با خلوص ۹۵-۹۰ درصد و همراهی کمتر از ۱ درصد اکسید آهن به طور عمده برای تولید رنگ سفید و نیز برای سیال کننده رنگ



استفاده می شود. سولفات باریم مصنوعی یک رنگدانه سفید حاصل از رسوب شیمیایی سولفات باریم خالص است که در اثر واکنش نمک صفر ظرفیتی سولفات سدیم هیدراته با سولفید باریم تشکیل می شود و به عنوان یک پر کننده در رنگ، کاغذ و پلاستیک، کاربرد وسیعی دارد بیشترین کاربرد سولفات باریم مصنوعی و باریتهای با درجه بندی پوششی در صنعت رنگسازی است. این ترکیب شیمیایی، هیچ گونه تاثیر رنگدانه ای نامطلوب نداشته و برای تکمیل توزیع یکنواخت ذرات رنگی و جهت تقویت نمودن خواص این ترکیب به عنوان پوشش مقاوم در برابر باز شدگی ترکهای پر شده، عمل می نماید. این ماده همچنین در ساخت رنگهای ویژه هنر نقاشی نیز به کار می رود. باریت در رنگ سازی، پلاستیک، کاغذ و لاستیک به عنوان ماده پر کننده به مصرف می رسد. همچنین به دلیل وزن مخصوص بالا و خاصیت جذب اشعه رادیو اکتیو، در ساخت بلوک های سیمانی کاربرد دارد. مخلوط لاستیک، آسفالت و ۱۰ درصد باریت را در ساختن ایستگاهها و باند فرودگاه به کار می برند. خواص بالا به همراه رنگ روشن و جذب کم رطوبت و روغن، اجازه می دهد تا از باریت به عنوان پر کننده در ترکیبات آکوستیک، پلاستیک، چسبنده و کالاهای ورزشی مانند توپ های بولینگ، کف پوش ها و تایر وسایل نقلیه سنگین استفاده شود.

باریت در صنایع کاغذسازی با خلوص ۹۵-۹۰ درصد بوده و مقدار اکسید آهن در آن کمتر از ۱٪ می باشد هرچه خلوص باریت بیشتر و اندازه پودر آن کوچکتر باشد. کاربرد بیشتری در آستری سفید و اندود کاری کاغذهای مخصوص می یابد.

### ۱-۴-۳ مصارف دارویی باریت

باریت مورد استفاده در صنایع داروسازی باید درجه خلوص صد در صد داشته باشد. پودر سولفات باریم به علت حاجب بودن در مقابل اشعه ایکس، برای رادیولوژی مورد استفاده قرار می گیرد.

از سوسپانسیون های سولفات باریم در رادیولوژی مری، معده، اثنی عشر و روده بزرگ استفاده می شود. و برای هریک از اندام های فوق مقداری بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ میلی لیتر سوسپانسیون های سولفات باریم با تشخیص طبیب یا رادیولوژیست به کار می رود.

### ۱-۴-۴ مواد شیمیایی

از باریت به منظور تهیه انواع ترکیبات باریم دار استفاده می شود. باریت با درجه خلوص بالا، پیش ماده صنایع شیمیایی است.



## ۱-۵ ترکیبات باریم

ترکیبات باریم شامل کربنات، نیترات، اکسید، پراکسید، هیدروکسید، سولفید، سولفات، استات، آلومینات، کرومات، فلورید، هیدرات، متاسففات، پرکلرات، اکسالایت، فسفات، سیلیکوفلئورید، تیوسینات است.

هر کدام از این ترکیبات باریم کاربردهای گوناگونی در صنایع مختلف دارند. به عنوان مثال کلرید باریم در سختی بخشیدن به فولاد مورد استفاده در حمام های کربوری استفاده می شود.

باریم قدرت جذب اشعه گاما را دارد. بنابراین برای تهیه لباس های عایق نیز استفاده می شود به علاوه نوع مخصوص آن در ساخت دیوارهای سپر امواج رادیواکتیویته در نیروگاه ها، اماکن حاوی ضایعات اتمی و مراکز تحقیقات اتمی و آزمایشگاههای رادیو تراپی استفاده می شود. استفاده از باریت باعث می شود که از مصرف سپرهای گران قیمت سرب کاسته شود.

مهمترین مورد استفاده سولفات باریم در آزمایشات X-ray در ناحیه روده است سالیانه حدود ۲۰-۱۵ هزار تن سولفات باریم به مصرف عکسبرداری پزشکی می رسد اگرچه مصرف آن به علت سایر تکنیکهای تشخیصی مانند آندوسکوپی و اسکن های (ام، آر، آی) رو به کاهش گذاشته است. اما همچنان استفاده از پودر سولفات باریم در عکسبرداری از روده به عنوان یک روش با ارزش و موثر در پزشکی محسوب می شود. از سولفات باریم در کارخانجات ریخته گری مس نیز استفاده می شود. وقتی که عیار مس به ۹۸ درصد رسید، در کوره ذوب و سپس در قالب های مورد نیاز ریخته می شود. به منظور جلوگیری از جوش خوردن مذاب به قالب و سهولت در غلتیدن در کف قالب و توزیع یکنواخت بار در قالب قبل از ریختن مس مذاب به داخل آن، مقداری پودر سولفات باریم توسط اسپری در کف قالب پاشیده می شود. این امر در سهولت جدایش مس قالب شده از قالب به ریخته گر کمک می کند.

از دیگر مصارف کربنات باریم تولید سموم کشاورزی برای از بین بردن جوندگان و تهیه سم موش است.

## ۱-۵-۱ اکسید یا هیدروکسید باریم

از اکسید باریم خالص (با خلوص ۹۹/۹۹ درصد) در آبگیری و اسید زدایی روغن ها، چربی ها و واکس متالورژی و پیش ماده نمک های باریم آلی و از اکسید باریم با خلوص کمتر در شیشه سازی، کوره های الکتریکی قالب سازی، و از هیدروکسید باریم  $Ba(OH)_2$  در تصفیه و تهیه شکر از ملاس استفاده می شود.

### ۱-۵-۲ سولفید باریم (Bas)

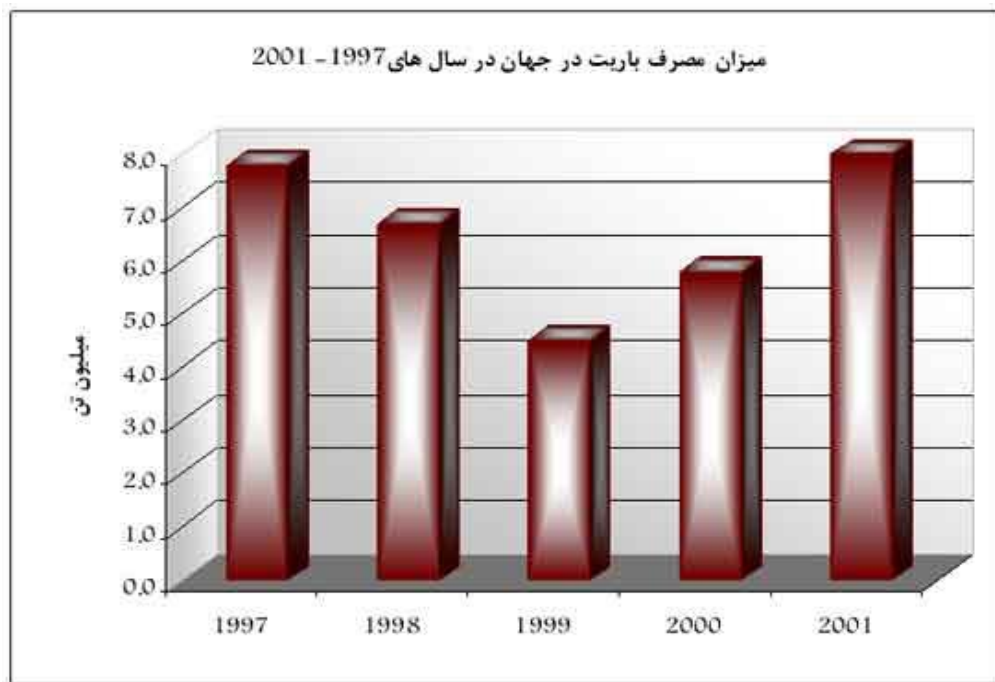
انواع نسبتاً خالص سولفید باریم با نام تجاری خاکستر سیاه<sup>۱</sup> به عنوان ماده احیاء کننده ترکیبات هیدرو کربوری مانند زغال، کک نفتی و متان کاربرد دارد.

### ۱-۵-۳ نیترات باریم

از نیترات باریم در لامپ های سبز، گلوله های رسام (منور)، چاشنی های انفجاری و چراغ های راهنمایی با نور سبز استفاده می شود.

### ۱-۵-۴ کلرات باریم

از کلرات باریم در لامپ های سبز، چاشنی و رنگهای به کار رفته در وسایل آتش بازی استفاده می شود. در شکل ۱-۱ مصرف باریت در سال های ۱۹۹۷ تا ۲۰۰۱ میلادی آورده شده است



شکل ۱-۱ مصرف جهانی باریت در سال های ۱۹۹۷-۲۰۰۱ میلادی [۴۵]

## ۱-۶ معادن سولفات باریم (باریت) در ایران

با آغاز فعالیت حفاری و اکتشاف چاه های نفت در ایران باریت یک ماده معدنی اقتصادی به شمار آمد. در ایران تا سال ۱۳۳۸ هجری شمسی باریت مورد نیاز برای شرکت های نفتی از خارج تأمین می شد. ولی از این تاریخ به بعد اولین استخراج و بهره برداری از معادن توسط ایران آغاز گردید

و در سال های ۵۶-۱۳۵۵ به اوج تولید خود یعنی ۲۲۰ هزار تن در سال رسید. در سال ۱۳۴۰ اولین کارخانه تهیه پودر باریت تأسیس و به مرحله بهره برداری رسید و دو کارخانه دیگر تولید پودر باریت در سال ۱۳۵۳ در پرندک ساوه و سلفچگان شروع به کار نمودند. در سال ۱۳۵۳ تعداد ۳۰ معدن باریت فعال بوده که اکثریت آن ها در استان مرکزی واقع شده اند.

عامل مهم تعیین کننده تقاضا برای باریت، میزان فعالیت صنایع حفاری در جهان است. بنابراین تولید باریت به میزان تقاضا برای نفت بستگی دارد. میزان تولید باریت نوسانات وسیعی را طی دو دهه گذشته نشان می دهد. تولید باریت به حداکثر میزان خود در سال ۱۹۸۱ رسید که بالغ بر ۸/۵ میلیون تن بود در اواسط دهه ۹۰ به دلیل کاهش بازدهی میزان تولید باریت به ۴/۸ میلیون تن رسید. باید توجه داشت که اکتشاف حوزه های نفتی جدید، اکتشاف مواد معدنی در اعماق بیشتر، رعایت مسائل زیست محیطی در صنایع شیمیایی مصرف کننده باریت نیز بر رشد تولید این کانی تأثیر دارند

## ۱-۷ اثر باریم بر روی سلامتی

میزان باریم طبیعی موجود در محیط زیست بسیار اندک است و این عنصر تنها در خاک و در غذاهایی مانند آجیل و ماهی و گیاهان خاصی یافت می شود. معمولاً مقدار باریم موجود در غذا و آب آنقدر زیاد نیست که سلامتی را به خطر بیندازد و افرادی که در صنعت باریم فعالیت می کنند، بیشتر از سایرین در معرض خطر هستند. قسمت عمده این عوارض در اثر تنفس هوایی که حاوی سولفات باریم یا کربنات باریم است ایجاد می شوند. در بسیاری از محل های دفن زباله مقدار مشخصی باریم وجود دارد، افرادی که در نزدیکی این مکان ها زندگی می کنند در معرض خطر هستند. عوارض ناشی از باریم در اثر تنفس گرد و غبار باریم، خوردن خاک یا گیاهان یا آب آشامیدنی آلوده به باریم ایجاد می شوند. تماس با پوست هم ممکن است باعث آلودگی انسان به فلز باریم شود.

عوارض ناشی از باریم بستگی به میزان انحلال پذیری ترکیبات آن دارد. آن دسته از ترکیبات باریم که در آب محلول هستند. برای سلامتی انسان مضر می باشند. جذب مقدار زیادی از باریم محلول در آب باعث فلج شدن انسان و در بعضی موارد موجب مرگ می شود.

مقادیر اندک باریم محلول در آب باعث مشکلات تنفسی، افزایش فشار خون، تغییرات ضربان قلب، سوزش معده، ضعف ماهیچه ها، تغییر واکنش های عصبی، تورم مغزو آسیب رساندن به کبد، کلیه و قلب می شود.

### ۱-۸ اثرات زیست محیطی باریم

لیوم فلزی نقره‌ای، سفیدرنگ است. که در محیط زیست به طور طبیعی وجود دارد. باریم در ترکیب با دیگر عناصر شیمیایی مانند سولفور، کربن، و اکسیژن وجود دارد. ترکیبات باریم در صنعت نفت و گاز در تهیه گل حفاری به کار می رود. و به علت مصارف گسترده باریم در صنعت و فعالیت های بشری مقدار زیادی باریم در محیط زیست پراکنده شده است. در نتیجه غلظت باریم در بسیاری جاها در هوا، آب، و خاک بیشتر از حد طبیعی است. به طور کلی باریم در اثر فعالیت های معدنی، فرآیند تصفیه، و تولید ترکیبات باریم وارد هوا می شود. به علاوه در اثر سوختن ذغال و نفت هم باریم وارد هوا می شود. بعضی از ترکیبات باریم که در اثر فرآیند های صنعتی در محیط پراکنده می شوند. به آسانی در آب حل می شوند و در دریاچه ها، رودخانه ها و جریان ها یافت می شوند. به خاطر حلالیت باریم در آب ترکیبات باریم می توانند در مسافتی طولانی پراکنده شوند

هنگامی که ماهی ها و دیگر جانداران آبی ترکیبات باریم را جذب می کنند، باریم در بدن آن ها تجمع می یابد و از آن طریق وارد بدن انسان می شود.

ترکیبات باریم پایدار معمولاً در سطوح خاک یا در رسوبات موجود در آب باقی می ماند و همچنین باریم در خاک اکثر مناطق وجود دارد. ممکن است میزان باریم در محل دفن زباله های خطرناک بیشتر باشد.

### ۱-۹ روش های حذف یا کم کردن غلظت باریم در آب های آلوده

روش های ذیل معمولاً برای حذف یا کم کردن غلظت باریم در آب های آلوده استفاده می شوند:

۱. تبادل یونی، ۲. اسمز معکوس، ۳. الکترودیالیز

هریک از روشهای فوق دارای معایب و مزایایی هستند. ابتدا روش تبادل یونی و سپس دو روش دیگر توضیح داده می شود.

## ۱-۹-۱ تبادل یونی

فایند تبادل یونی با قابلیت احیاء مجدد، به عنوان یک روش بهینه هم از نظر بازدهی و هم از نظر هزینه برای

جداسازی ناخالصی های یونی موجود در آب آشامیدنی و منابع آبی مطرح می شود

در واقع فرآیند تبادل یونی، واکنش شیمیایی بین یون های داخل فاز مایع و یون های فاز جامد می باشد. یون های خاصی در داخل مایع توسط مبدل یونی جامد جذب می شود. و به خاطر این که باید حالت خنثای الکتریکی برقرار گردد مبدل جامد یون هایی را به داخل مایع آزاد کرده که جایگزین یون های جذب شده می گردد. فرآیند تبادل یونی به طور عمده در نرم سازی آب، حذف مواد معدنی، نمک زدایی، حذف نیترژن به کار می رود [۴].

تبادل یونی برای حذف تمام کاتیون ها و آنیون ها اعم از باریم، منگنز و آهن از آب استفاده می شود. در حذف کل مواد معدنی، رزین های کاتیونی یون های هیدروژن را با کاتیون ها مبادله می نمایند. و رزین های آنیونی یون های هیدروکسیل را با آنیون ها مبادله می نمایند. بنابراین آب تصفیه شده فقط حاوی یون های هیدروژن و هیدروکسیل خواهد بود. در نتیجه آبی خالص حاصل می شود. برای بهبود عملکرد روش تبادل یونی برای حذف باری م از جذب هیدرات تیتانیم اکساید<sup>۱</sup> استفاده شده است. آزمایشات نشان می دهد که pH تاثیر بسزایی بر حذف باریم توسط هیدرات تیتانیم اکساید دارد بطوری که با افزایش pH (محیط قلیایی) جذب باریم از آب های آلوده افزایش می یابد

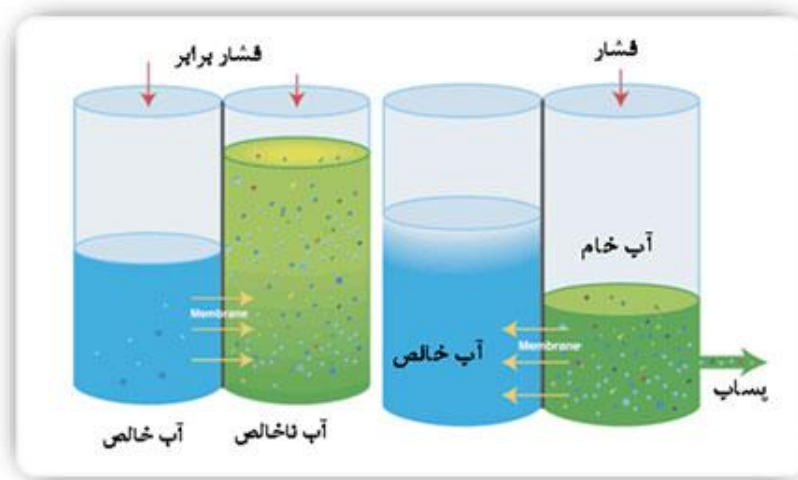
## ۱-۹-۲ اسمز معکوس

اسمز معکوس یک فرآیند فیزیکی است که می توان از محلولی (حلال + ناخالصی) به کمک یک غشاء نیمه تراوا حلال تقریباً خالص تهیه کرد به عنوان مثال به کمک این روش می توان از آب شور، آب آشامیدنی مطلوب تهیه کرد. اسمز معکوس می تواند تا ۹۸ درصد مواد معدنی حل شده و مواد آلی و کلوئیدی آب را حذف کند تکنولوژی اسمز معکوس در دهه های اخیر با به بازار آمدن انواع جدیدی از غشاءها، بطور قابل توجهی گسترش یافته است.

## ۱-۹-۲-۱ اساس کار اسمز معکوس

اگر یک غشاء نیمه تراوا بین دو محلول با غلظت های متفاوت قرار گیرد. مقداری از حلال از یک طرف غشاء به طرف دیگر منتقل می شود. غشاء معمولاً از جنس استات سلولز و یا پلی آمید است. البته امروزه غشاء را از مخلوط استات سلولز و تری استات سلولز می سازند.

جهت طبیعی حرکت حلال به گونه ای است که محلول غلیظ تر، رقیق می شود. در شکل ۱-۲ آب خالص از غشاء عبور کرده و وارد آب ناخالص می شود. اگر به سیستم اجازه رسیدن به تعادل داده شود در آن صورت سطح آب نمک (آب حاوی ناخالصی) از سطح آب خالص بالاتر خواهد رفت. این اختلاف سطح در دوطرف غشاء را فشار اسمزی می گویند. در واقع تنها مولکول های آب قادر به عبور از غشاء نیمه تراوا هستند.



شکل ۱-۲ شماتیک اساس کار اسمز معکوس

### با توجه به شکل بالا

**سمت چپ:** مولکول های آب در قسمت آب خالص، به خاطر پدیده طبیعی اسمز وارد محفظه آب ناخالص می شوند  
**سمت راست:** می توان با اعمال فشار  $P$  (به میزان بالاتر از فشار اسمزی) مولکول های آب را وادار کرد که از محفظه آب شور وارد محفظه آب خالص شوند. این همان مفهوم اسمز معکوس است و راهی است برای تهیه آب شیرین از آب شور، بنابراین با اعمال فشار مکانیکی به آب حاوی ناخالصی مولکول های آب از مولکول ه ای ناخالصی جدا می شوند. این فرآیند را اسمز معکوس می گویند

هر دستگاه اسمز معکوس به صورت ساده شامل قسمت های زیر است:

(الف) غشاء نیمه تراوا (ب) پمپی که بتواند فشار لازم آب ورودی به سیستم را تأمین کند



اسمز معکوس می تواند املاح آب را ۹۰ تا ۹۸ درصد کاهش دهد. حذف باکتری‌ها و ویروس‌ها و دیگر میکروبه‌ها با اسمز معکوس تقریباً صد درصد است اما به علت عدم آب بندی کامل سیستم اسمز معکوس مقدار کمی از این ناخالصی‌ها ممکن است از غشاء عبور کرده و در آب تصفیه شده دیده شوند [۲].

جدول ۱-۲ میزان حذف عناصر در دستگاه اسمز معکوس نیمه صنعتی

نام لاتین	نام عنصر	درصد حذف توسط RO	نام لاتین	نام عنصر	درصد حذف توسط RO
Chromium	کروم	93-98%	Sodium	سدیم	90-95%
Lead	سرب	93-98%	Calcium	کلسیم	93-98%
Chloride	کلراید	90-95%	Magnesium	منیزیم	93-98%
Bicarbonate	بی کربنات	90-95%	potassium	پتاسیم	90-95%
Nitrate	نیترات	85-90%	Iron	آهن	93-98%
Fluoride	فلوراید	90-95%	Manganese	منگنز	93-98%
Phosphate	فسفات	93-98%	Aluminum	آلومینیوم	93-98%
Chromate	کرومات	90-95%	Copper	مس	93-98%
Cyanide	سیانید	90-95%	Nickel	نیکل	93-98%
Sulfate	سولفات	93-98%	Zinc	روی	93-98%
Boron	بور	55-60%	Strontium	استرانتیوم	93-98%
Arsenic +3	آرسنیک +۳	70-80%	Cadmium	کادمیوم	93-98%
Arsenic +5	آرسنیک +۵	93-98%	Silver	نقره	93-98%
Selenium	سلنیوم	93-98%	Mercury	جیوه	93-98%
Radioactivity	مواد رادیواکتیو	93-98%	Barium	باریم	93-98%

جدول ۱-۲ بیانگر میزان اسمی حذف عناصر توسط غشاهای بکار رفته در دستگاه‌های اسمز معکوس نیمه صنعتی است که در شرایط نرمال کار می‌کنند. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان حذف باریم ۹۸-۹۳ درصد است.

### ۱-۹-۲-۲ تصفیه پساب با فرآیند اسمز معکوس

تصفیه پساب ها و کنترل آلودگی ها یکی از مهمترین کاربردهای اسمز معکوس می باشد. تنها و مهمترین محدودیتی که در این کاربرد وجود دارد، گرفتگی و آلودگی غشاء توسط ذرات ریز جامد موجود در پساب است که غلظت بالای آن دارند. بیشترین کاربرد این فناوری جداسازی ماده شیمیایی از پساب است. به عنوان مثال، بازگویی نیکل از آب حاصل از شستشوی صفحاتی که با نیکل روکش دار شده اند یکی از موارد کاربرد اسمز معکوس است، که کنسانتره نیکل بدست آمده را می توان دوباره استفاده کرد [۵].

### ۱-۹-۳ فرایند الکترو دیالیز

الکترو دیالیز به جداسازی اجزای باردار (یون ها) به کمک جریان الکتریسیته از آب گویند. الکترو دیالیز برای یون زدایی از آب کاربرد دارد. درصد تبدیل آب خام به آب تصفیه شده در الکترو دیالیز حدود ۹۰ درصد می باشد. یعنی ۹۰ درصد آب ورودی یون زدایی شده و یون ها در ۱۰ درصد باقی مانده تجمع پیدا می کنند. که این فاضلاب تولیدی باید به نحوی مناسب دفع گردد، زیرا ممکن است اثرات زیست محیطی نامطلوبی در برداشته باشد. آب مورد تصفیه در فرآیند الکترو دیالیز نیاز به پیش تصفیه داشته و لازم است کلیه جامدات معلق و مواد آلی محلول آن جدا شود چون این ناخالصی ها باعث گرفتگی غشاء ها می شوند. تنظیم pH در دامنه نسبتاً اسیدی برای جلوگیری از رسوب مواد معدنی می تواند مفید واقع شود. الکترو دیالیز نسبت به اسمز معکوس برای دبی های کم کاربرد دارد.

### ۱-۹-۳-۱ اصول کار فرآیند الکترو دیالیز

دستگاه الکترو دیالیز تشکیل شده است از دو الکتروود آند و کاتد که به یک منبع برق مستقیم وصل می شوند و مجموعه ای از غشاء ها. در الکترو دیالیز دو نوع غشاء داریم غشاء کاتیونی و غشاء آنیونی، این غشاء ها بصورت متناوب در کنار یکدیگر قرار گرفته و تشکیل کانال هایی را می دهند که آب در فواصل بین آن ها جریان می یابد. ضخامت غشاء ها در حدود ۰/۵mm بوده که به وسیله فضاهای متخلخلی (کانال ها) با عرض حدود ۱ میلی متر از همدیگر جدا شده اند غشاء های کاتیونی اجازه عبور یون های مثبت آب را داده و از عبور یون های منفی جلوگیری می کنند. عکس این عمل در مورد غشاء های آنیونی روی می دهد. از مجموع یک غشاء آنیونی و یک غشاء کاتیونی یک سل الکترو دیالیز ایجاد می شود. در اثر برقراری جریان الکتریسیته بین آند و کاتد اختلاف ولتاژی پدید می آید که این اختلاف ولتاژ باعث می شود

کاتیون ها به سمت کاتد (قطب منفی) و آنیون ها به سمت آند (قطب مثبت) حرکت نمایند. و براساس خاصیت انتخابی غشاءها در دستگاه الکترودیالیز از یون های بعضی از سل ها کاسته شده (آب تصفیه شده) ولی در سل مجاور به یون های آب خام افزوده می شود. و محلول غلیظی از یون ها حاصل می شود (فاضلاب). در عمل یک دستگاه الکترودیالیز ممکن است تا حدود ۵۰۰ جفت سل داشته باشد.

### ۱-۹-۳-۲ مشکلات و معایب فرآیند الکترو دیالیز

۱. با توجه به اینکه جنس غشاءها در فرآیند الکترو دیالیز از جنس رزین های تبادل یون می باشد که معمولاً به شکل صفحاتی به طول یک متر به کار می روند و با توجه به این که رزین های تبادل یون، ذرات جامدی هستند که می توانند یون های نامطلوب در محلول را با همان مقدار اکسی و آلان یون مطلوب و با یون مشابه جایگزین کنند. لذا خواص آن ها با غلظت محیط ودما و حتی نوع یون دستخوش تغییر می گردد که این امر موجب تغییر در میزان کارایی غشاءها می گردد.
۲. این فرآیند فقط قادر به حذف مواد معدنی محلول بوده، لذا آب باید مراحل پیش تصفیه را گذرانده باشد. و فاقد هرگونه مواد جامد معلق باشد.
۳. فرآیند الکترودیالیز سیستم مدرنی بوده و نیاز به نگهداری و نظافت ماهرانه دارد و همچنین به نیروی کار با تجربه نیاز دارد تا سیستم الکترودیالیز مورد بهره برداری قرار گیرد.
۴. برای دستگاه های الکترودیالیز نیاز به جریان برق مستقیم با میزان ولتاژ بالایی می باشد که چنین ولتاژی کاملاً خطر آفرین است. لذا لازم است محیط کاملاً از نظر الکتریکی عایق باشد از طرفی جریان های ناشی در اطراف دستگاه الکترودیالیز می تواند باعث خوردگی شدید شوند [۳].

## فصل ۲

آشنایی با انواع غشاها و فرآیندهای

غشاء مایع