

بررسی کارایی فرایند نانوفیلتراسیون در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیم، کروم شش ظرفیتی و مس از آبهای حاوی سولفات

احمد رجبی زاده^۲

عبدالعلی گلپایگانی^۱

محمد ملکوتیان^۱

پدیرش ۹۲/۶/۸

دریافت ۹۲/۴/۸

چکیده

فلزات سنگین از آلاینده‌های مهم محیط زیست است. هدف از این پژوهش بررسی کارایی غشای نانوفیلتر در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیم، مس و کروم شش ظرفیتی از آبهای حاوی سولفات بود. غشای استفاده شده از نوع NF، مدل حلزونی-ماریچی و قطر اسمی حد برابر ۲۷ دالتون، با جریان متقاطع و ظرفیت اسمی ۰/۸ لیتر بر دقیقه بود. اثر متغیرهای غلظت اولیه فلز (دامنه ۵ تا ۵۰ میلی گرم در لیتر برای سرب، کادمیم و مس و دامنه ۰/۱ تا ۰/۴ میلی گرم در لیتر برای کروم در ۴ غلظت)، pH (۹-۴)، دبی عبوری (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ لیتر بر دقیقه) و غلظت آنیون سولفات (۴ غلظت با دامنه ۲۰۰ تا ۸۰۰ میلی گرم در لیتر) بر کارایی فرایند در حذف فلزات بررسی شد. اندازه‌گیری با روش جذب اتمی و اسپکتروفوتومتری انجام شد. حداکثر راندمان حذف سرب، کادمیم، مس و کروم شش ظرفیتی در شرایط بهینه آزمایش به ترتیب برابر ۹۱، ۹۷، ۹۸ و ۹۵ درصد در نمونه‌های سنتتیک و ۷۲، ۵۳، ۸۷ و ۹۹ درصد در نمونه‌های واقعی بود. کارایی غشا در حذف سه فلز سرب، کادمیم و مس با افزایش pH و غلظت اولیه فلز نسبت معکوس داشت، اما در حذف کروم شش ظرفیتی، نسبت مستقیم بود. افزایش دبی تا میزان ۰/۶ لیتر بر دقیقه، افزایش نسبی کارایی غشا را در حذف هر چهار فلز به دنبال داشت. غشای NF، راندمان بالایی در حذف چهار فلز داشته و راندمان حذف در حضور یون‌های سولفات و افزایش دبی تا یک محدوده مشخص، به‌طور چشمگیری افزایش یافت. لذا می‌توان از این روش برای حذف آلاینده‌های ذکر شده استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: نانوفیلتر، سرب، کادمیم، مس، کروم شش ظرفیتی

Survey of Nanofiltration Process Efficiency in Pb, Cd, Cr⁺⁶ and Cu Ions Removal from Sulfate-Containing Waters

M. Malakootian¹

A. A. Golpayegani²

A. Rajabizadeh³

(Received June 29, 2013 Accepted Aug. 30, 2013)

Abstract

Heavy metals have been identified as major pollutants and also as one of the most serious environmental hazards. The aim of this study was to evaluate the efficacy of NF membrane to remove the heavy metals Pb, Cd, Cu and Cr⁺⁶ from waters containing sulfate. The membrane used in this study was of the NF₂₇ spiral-wound model with a MWCO equal to 27Da, a cross-flowed stream, and a nominal capacity of 0.8 L/min. The effects of the parameters initial metal concentration (within the range of 5 to 50 mg/L for Pb, Cd, and Cu and 0.1 to 0.4mg/L for Cr⁺⁶ at four different concentrations), pH (4-9), flow rate (0.2, 0.4, 0.6, and 0.8 mg/L), and sulfate anion concentration (four concentrations ranging from 200 to 800 mg/L) on heavy metal removal efficiency of the membrane were investigated. Measurements were performed using atomic absorption and spectrophotometry. The maximum removal rates of Pb, Cd, Cu and Cr⁺⁶ for synthetic samples under optimal experimental conditions were 91, 97, 98, and 95%, and those for real samples were 72, 53, 87, and 99%, respectively. It was observed that the membrane efficiency for removing the three metals of Pb, Cd, and Cu decreased with increasing pH and initial metal concentration while it increased in the case of Cr⁺⁶. Increasing flow to 0.6 L/min led to a slight increase in membrane removal efficiency for all the four metals. Based on the results obtained, NF membranes are capable of removing a high percentage of heavy metals and a significant increase is observed in their heavy metal removal efficiency in the presence of sulfate ions and with increasing flow up to a certain level.

Keywords: Nanofilter, Lead, Cadmium, Copper, Chromium (VI).

1. Prof. of Environmental Health Eng. Research Center and Dept. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran (Corresponding Autor) (+98 341) 3205074
m.malakootian@yahoo.com

2. MSc Student of Environmental Health Eng., Dept. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

3. Member of Environmental Health Eng. Research Center and Instructor of Dept. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

۱- استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران (نویسنده مسئول) ۳۲۰۵۰۷۴ (۰۳۴۱)
m.malakootian@yahoo.com

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۳- عضو مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و مربی گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

اولترافیلترها پتانسیل کمی برای حذف فلزات سنگین دارند. اسمز معکوس علی‌رغم کارایی بالا، دبی عبوری کمتر و مصرف انرژی بالاتری دارد. لذا نانوفیلترها با توجه به کارایی بالا و مصرف انرژی کم می‌توانند به‌عنوان یک فناوری رو به رشد در حذف فلزات سنگین در تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرند [۱، ۴، ۱۰ و ۱۱]. ملکووتیان و همکاران در سال ۱۳۸۹ در ایران از پایلوت NF در مطالعه تصفیه‌پذیری آبهای زیرزمینی استفاده کردند [۱۲]. مرتضوی و همکاران در سال ۱۳۸۹ در ایران، اثر فشار، غلظت و pH را در حذف کروم سه و شش ظرفیتی بررسی کردند. آنها دریافتند که نوع آنیون همراه کروم شش ظرفیتی، فشار بهره‌برداری و pH می‌تواند بیشترین تأثیر را در حذف این فلز داشته باشد [۱۳]. اخوت و موسوی در سال ۱۳۹۰ در ایران، عامل غلظت و فشار را در حذف آرسنیک، کروم و کادمیم مؤثر دانستند [۱۴]. کو و همکاران در سال ۲۰۰۵ در تایوان نشان دادند که افزایش بار آنیون همراه مس، اثر مستقیم بر حذف آن دارد. افزایش فشار طبق این مطالعه تا محدوده خاصی باعث افزایش دفع شده و بعد از آن اثر معکوس بر فرایند می‌گذارد [۲]. هانگتوگ و همکاران نیز در سال ۲۰۱۰ در تایلند، اثر مواد آلی طبیعی در آب روی کارایی حذف مس را مطالعه کرده و دریافتند که این مواد با ترکیب شدن با مس، حذف آن در غشای NF را ارتقا می‌دهند [۱۵]. بوران و همکاران در سال ۲۰۰۸ در فرانسه حذف سرب و کبالت را به‌تنهایی و به‌صورت همزمان مطالعه کردند و دریافتند که حذف هر دو فلز وابسته به وضعیت‌های عملیاتی NF مثل شار نفوذی، pH و غلظت نمک‌های فلزی است [۱۶]. چائودوری و همکاران در سال ۲۰۱۰ در هند، نتایج مشابهی در حذف نمک‌های کادمیم به‌دست آوردند [۱۷]. مکانیسم حذف توسط نانوفیلتر به‌علت دو پدیده واکنش الکتروستاتیک بین ماده حل‌شده و غشاء (اثر بار) و مانعت عبور به‌علت اختلاف اندازه ماده حل‌شده و سوراخ‌های غشاء (غربالگری^۳) است [۲ و ۱۱].

آنالیز شیمیایی زه‌آبهای اطراف معدن مس سرچشمه کرمان، حاکی از بالا بودن میزان تعدادی از فلزات سنگین و آنیون‌هایی مثل نترات و سولفات است [۸ و ۱۸]. هدف این پژوهش بررسی کارایی فرایند نانوفیلتراسیون در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیم، کروم شش ظرفیتی و مس از آب و تأثیر عوامل غلظت یون سولفات، pH، دبی و غلظت فلزات بر فرایند در مقیاس آزمایشگاهی و کاربرد آن در مجتمع مذکور بود.

فلزات سنگین به‌علت داشتن خاصیت تجمع‌ی، از آلاینده‌های مهم به‌شمار می‌آیند [۱ و ۲]. سرب، کادمیم، کروم شش ظرفیتی و مس از سمی‌ترین فلزات بوده و در فهرست سازمان حفاظت از محیط‌زیست امریکا^۱ جزو آلاینده‌های متقدم قرار گرفته‌اند [۳]. کادمیم توسط EPA به‌عنوان آلاینده‌ای که احتمال ایجاد سرطان در انسان را دارد، دسته‌بندی شده است. تماس مزمن با آن ایجاد نقص در عملکرد کلیه کرده و تماس با غلظت‌های بالای آن باعث مرگ می‌شود [۴]. دریافت بیش از حد مجاز مس (۱/۵ میلی‌گرم در لیتر) توسط انسان می‌تواند باعث مسمومیت حاد غذایی، آسیب‌های کبدی و کلیوی و تحریک سیستم عصبی مرکزی و تماس با بعضی ترکیبات آن باعث ایجاد سرطان می‌شود [۵]. کروم شش ظرفیتی که از فرم سه ظرفیتی آن بسیار سمی‌تر است، می‌تواند ایجاد سرطان ریه و پوست نموده و به کلیه و کبد آسیب برساند. سرب باعث آسیب در سیستم اعصاب مرکزی شده و می‌تواند به کبد، کلیه و سیستم تولید مثلی و عملکرد مغز آسیب برساند [۴]. مقادیر زیاد سولفات در آب آشامیدنی باعث مشکلات بهداشتی از جمله تحریک و ناراحتی‌های گوارشی شده و طعم تلخی به آب می‌دهد [۶].

معدنکاری ذخایر مس پورفیری، کانی‌های سولفیدی را در معرض هوازدگی سطحی قرار می‌دهد و هوازدگی شیمیایی را تسریع می‌کند [۷]. از اکسایش این کانی‌های سولفیدی، زه‌آب اسیدی تشکیل می‌شود. جریان زه‌آبهای اسیدی در سطح زمین تحت شرایط اسیدی و اکسیدی، باعث افزایش غلظت فلزاتی مثل کادمیم، روی، سرب، مس، آلومینیوم، آهن و آنیون‌هایی مانند سولفات می‌شود [۸].

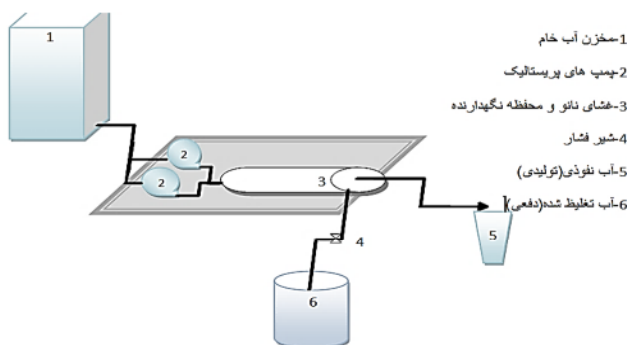
متداول‌ترین روش برای حذف فلزات سنگین، ترسیب شیمیایی است که به‌علت ایجاد لجن و مشکلات مربوط به حذف و باقی‌ماندن مواد شیمیایی مصرف‌نشده در محلول، مناسب نیست. همچنین این روش به‌علت محدودیت در باقیمانده قابل حل، نمی‌تواند واکنش را تا حذف مطلوب فلزات در آب پیش‌برد [۲]. تعویض یونی قادر به حذف کامل فلزات از آب است، ولی قیمت رزین‌های استفاده‌شده بالاست [۳]. عوامل مزاحم مثل سختی و سولفات به‌علت رقابت با فلزات سنگین، این فرایند را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهند [۹].

روش‌های غشایی به‌علت سادگی عملکرد و کنترل آسان در حذف فلزات سنگین، مورد توجه قرار دارند. میکروفیلترها و

² Charge Effect
³ Seiving Mechanism

¹ US. Environmental Protecting Agency (USEPA)

۲- مواد و روش‌ها



شکل ۱- فرایند جریان در پایلوت و موقعیت غشا

پساب‌های سطحی منطقه معدنی مس سرچشمه کرمان انجام شد. غشای استفاده شده در این پژوهش از نوع NF با مدول حلزونی- ماریچی و جریان از نوع متقاطع بود که از کشور کره خریداری شد. مشخصات غشا در جدول ۱ آمده است. برای جلوگیری از تغییرات غلظت در مایع ورودی، از روش عبور یکباره^۲ استفاده شد. نمونه برداری از آب تولیدی، بعد از ۲۰ دقیقه از شروع کار پایلوت و حداقل به میزان ۲۰۰ میلی لیتر انجام شد. بعد از اتمام هر مرحله آزمایش، سیستم با دو روش هیدرولیک و شیمیایی تمیزسازی شد. در مرحله هیدرولیکی از آب دیونیزه و به دنبال آن در مرحله شیمیایی از محلول‌های اسیدی و سیس بازی (اسید ستریک با pH برابر ۴ و هیدروکسید سدیم با pH برابر ۱۰ به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. درصد حذف از مقایسه غلظت ماده مورد نظر در مایع باز یافتی و غلظت اولیه در مایع ورودی طبق رابطه ۱ محاسبه شد

$$R = [1 - (C_p / C_f)] \times 100 \quad (1)$$

که در آن

C_f آب خام ورودی و C_p آب باز یافتی از فرایند است.

اندازه‌گیری سرب، کادمیم و مس با روش جذب اتمی با استفاده از دستگاه جذب اتمی فیلیپس مدل PU 9100X و به ترتیب در طول موج‌های ۲۱۷، ۲۲۸/۸ و ۳۲۴/۸ نانومتر و اندازه‌گیری کروم شش ظرفیتی و سولفات با روش اسپکتروفوتومتری با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل شیمادوز UV-1800 در طول موج‌های ۵۴۰ و ۴۹۰ نانومتر انجام شد. برای تعیین حجم نمونه‌ها، در این پژوهش از روش Full Factorial استفاده شد و با توجه به تکرار دوباره آزمایش‌ها، در مجموع ۳۵۴ نمونه مورد آزمایش قرار گرفت. آزمایش‌ها بر اساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب چاپ بیست و یکم انجام شد

این پژوهش در سال ۱۳۹۱ در مرکز تحقیقات بهداشت محیط و آزمایشگاه تحقیقاتی گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان با پایلوتی مطابق شکل ۱ انجام شد. اثر متغیرهای غلظت اولیه فلز، pH، دبی عبوری و غلظت آنیون سولفات بر کارایی فرایند در حذف فلزات سرب، کادمیم، مس و کروم شش ظرفیتی بررسی شد. نمونه‌های سنتتیک آب حاوی چهار غلظت اولیه برای هر فلز و چهار غلظت اولیه سولفات ساخته شد. محدوده این غلظت‌ها متناسب با غلظت فلزات در سیستم‌های رقیق مثل آب آلوده و پساب و سیستم‌های غلیظ‌تر مثل برخی از فاضلاب‌های صنعتی و همچنین استانداردهای قابل قبول این فلزات در آب آشامیدنی و آب‌های پذیرنده (با توجه به توانایی درصد حذفی که معمولاً نانوفیلترها برآورده می‌کنند) انتخاب شد. محلول‌های استوک فلزات به ترتیب از نیترات سرب، گرانول‌های خالص فلزی کادمیم، سیم مسی خالص و دی کرومات پتاسیم و محلول استوک سولفات با استفاده از سولفات سدیم تهیه شد. محلول‌های ورودی با غلظت‌های اولیه فلز برای سرب، کادمیم و مس برابر ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، برای کروم شش ظرفیتی برابر ۱/۰، ۲/۰، ۳/۰، ۴/۰ میلی‌گرم در لیتر و برای یون سولفات برابر با ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر به میزان کافی آماده‌سازی شد. همچنین محلول‌های استاندارد برای تهیه منحنی کالیبراسیون با غلظت‌های مناسب ساخته شد. کلیه مواد شیمیایی با خلوص بالا و از مرک^۱ آلمان تهیه شد. برای تعیین اثر pH روی فرایند حذف، pH نمونه‌ها از ۴ تا ۹ و با اختلاف واحد با کمک سود و اسیدکلریک یک نرمال تنظیم شد. این بازه انتخاب شده، محدوده‌ای است که به‌طور معمول در بسیاری از پساب‌ها و فاضلاب‌ها دیده می‌شود. بعد از تعیین غلظت بهینه هر فلز در فرایند حذف، از این غلظت در کنار چهار غلظت مختلف سولفات، در pHهای مختلف برای بررسی اثر غلظت سولفات بر فرایند حذف استفاده شد. همچنین به‌منظور بررسی دبی بر کارایی نانوفیلتر، محلول‌های فلزی در غلظت بهینه، pH برابر ۷ و دبی‌های چهارگانه بررسی شد. با استفاده از پیچ تنظیم و استفاده از یک یا دو پمپ به‌صورت همزمان، سیستم با دبی‌های ۲/۰، ۴/۰، ۶/۰ و ۸/۰ لیتر بر دقیقه به‌کار گرفته شد. دبی‌های به‌کار گرفته شده متناسب با فشار کاری پمپ‌ها (یکبار با نصف و یکبار با تمام توان هر پمپ) و نیز محدوده فشار قابل تحمل مدول نانوفیلتر انتخاب شد. میزان بازیابی آب در همه آزمایش‌ها با استفاده از شیر فشار حدود ۴۰ درصد ثابت شد. در نهایت، کارایی سیستم در حذف فلزات و سولفات، بر روی پنج نمونه واقعی از

² Once Through

¹ Merck

[۱۹]. برای توصیف نتایج از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات غشای نانوفیلتراسیون

تعریف	خصوصیات
پلی‌امید	ماده سازنده
۸-۱۶	حداکثر فشار
۴۵	حداکثر دما
۴-۱۱	دامنه pH
۲۷ دالتون	قطر اسمی حد (Da)
۰/۰۰۲	سطح غشا (m ²)
۰/۸ لیتر در دقیقه	ظرفیت اسمی
منفی	بار سطحی

به دست آمد. حداکثر راندمان حذف این فلزات در نمونه‌های واقعی به ترتیب برابر ۵۳، ۷۲، ۸۷ و ۹۹ درصد بود. تأثیر pH و غلظت اولیه سرب، کادمیم، مس و کروم شش ظرفیتی بر کارایی غشای نانوفیلتر در راندمان حذف این فلزات در جدول ۲ نشان داده شده است. طبق نتایج، با افزایش غلظت فلز در مایع ورودی، کارایی غشا در حذف هر چهار فلز کاهش می‌یابد. تأثیر pH کمی متفاوت است؛ به این ترتیب که با افزایش pH، کارایی حذف سرب، کادمیم و مس کاهش می‌یابد، در حالی که در مورد کروم شش ظرفیتی میزان حذف با افزایش pH نسبت مستقیم دارد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که کارایی غشا هنگام عدم حضور سولفات در محلول، در حذف سرب و کادمیم پایین (به ترتیب با حداکثر راندمان ۷۳ درصد و ۴۳ درصد) ولی در حذف مس و کروم شش ظرفیتی نسبتاً بالاست.

شکل ۲ راندمان حذف غلظت بهینه فلزات در دبی‌های مختلف را نشان می‌دهد. با افزایش دبی، غشا تمایل به حذف بیشتر فلزات از آب دارد، اما در بیشترین دبی (۰/۸ لیتر بر دقیقه)، این روند دچار اختلال شد. بیشترین میزان حذف در دبی ۰/۶ لیتر بر دقیقه صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

حداکثر راندمان حذف فلزات سرب، کادمیم، مس و کروم شش ظرفیتی در شرایط بهینه آزمایش (بهترین pH و غلظت سولفات) به ترتیب برابر ۹۱، ۹۷، ۹۸ و ۹۵ درصد و حداقل میزان حذف این فلزات به ترتیب ۵۳، ۳۰، ۷۸ و ۵۹ درصد در نمونه‌های سنتتیک

جدول ۲- راندمان حذف فلزات Cu، Cd، Pb و Cr^{۶+} از نمونه‌های سنتتیک در غلظت و pH های مختلف (n=2)

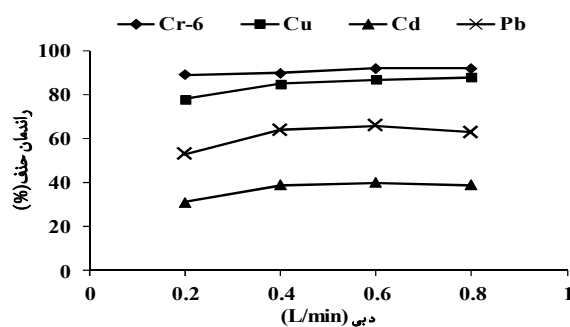
نام فلز	غلظت اولیه فلز (mg/L)	راندمان حذف در pH های ۴-۹ (%)					
		۹	۸	۷	۶	۵	۴
سرب	۵	۶۱	۶۲	۶۴	۶۷	۶۹	۷۳
	۱۰	۶۱	۶۳	۶۴	۶۵	۶۷	۷۲
	۲۰	۶۰	۶۲	۶۱	۶۵	۶۶	۷۰
	۵۰	۶۰	۶۲	۶۱	۶۳	۶۵	۶۸
کادمیم	۵	۳۶	۳۶	۳۷	۳۹	۴۰	۴۳
	۱۰	۳۵	۳۶	۳۶	۳۸	۴۰	۴۲
	۲۰	۳۳	۳۳	۳۵	۳۶	۴۱	۴۰
	۵۰	۳۰	۳۱	۳۴	۳۲	۳۷	۳۸
مس	۵	۸۴	۸۵	۸۵	۸۶	۸۷	۹۰
	۱۰	۸۱	۸۳	۸۴	۸۶	۸۷	۸۹
	۲۰	۷۸	۸۴	۸۳	۸۴	۸۶	۸۶
	۵۰	۷۹	۸۰	۸۰	۸۳	۸۴	۸۲
کروم شش ظرفیتی	۰/۱	۹۳	۹۲	۹۰	۸۲	۷۱	۵۹
	۰/۲	۹۲	۹۰	۸۸	۸۰	۶۹	۶۰
	۰/۳	۹۰	۹۱	۸۸	۷۹	۶۸	۶۱
	۰/۴	۸۹	۸۸	۸۶	۷۹	۶۷	۶۳

جدول ۳- راندمان حذف فلزات Cu، Cd، Pb و Cr⁺⁶ و آنیون سولفات از نمونه‌های سنتتیک در PH های مختلف (n=2)

محلول ورودی	غلظت اولیه (mg/L)	راندمان حذف در pH های ۹-۴ (%)				
		۹	۸	۷	۶	۵
سرب و Pb	۵	۹۱	۹۱	۸۹	۸۶	۷۸
سولفات SO ₄	۸۰۰	۹۳	۸۹	۸۷	۷۵	۶۱
کادمیم و Cd	۵	۹۷	۹۶	۹۶	۹۴	۹۴
سولفات SO ₄	۸۰۰	۹۵	۹۴	۹۲	۸۹	۵۳
مس و Cu	۵	۹۶	۹۵	۹۶	۹۵	۹۴
سولفات SO ₄	۸۰۰	۹۹	۹۸	۹۵	۹۴	۹۰
کروم شش Cr ⁺⁶	۰/۱	۹۲	۸۹	۹۱	۸۳	۷۶
ظرفیتی و سولفات SO ₄	۸۰۰	۸۹	۸۸	۸۶	۸۲	۷۷

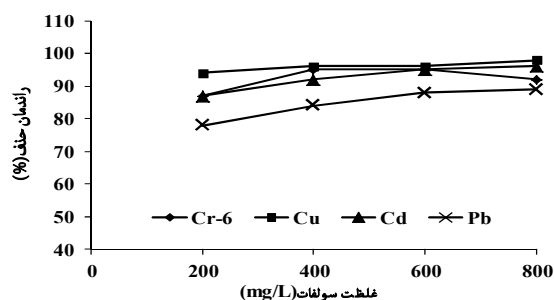
غربالگری نام می‌برند. طبق این مکانیسم، میزان حذف کاتیون‌ها، به دلیل انباشتگی آنها روی سطح غشا و گرفتگی غشا، کاهش می‌یابد. علت دیگر کاهش حذف با افزایش غلظت، اثر محافظتی کاتیون‌ها روی گروه‌های بار منفی غشاست که به صورت تصاعدی با کاهش نیروهای پس زنی، قدرت حذف یون‌ها توسط غشا را کاهش می‌دهد. این پدیده به عنوان پدیده دونان^۱ شناخته می‌شود [۲۰]. نتایج این پژوهش با پژوهش ملکوتیان و همکاران در ایران، در حذف کلسیم و منیزیم از آب و کانگ و همکاران در کره، در حذف نیترات همخوانی دارد [۱۲ و ۲۱]. در مورد فلزات سنگین هم می‌توان کاهش راندمان حذف را ناشی از افزایش سهولت عبور یون‌های مثبت فلزات از غشا با بیشتر شدن مقدار آنها و افزایش تأثیر بارهای ناهمنام غشاء و یون‌های فلزی ذکر کرد [۱۴].

طبق نتایج، افزایش pH بر کارایی حذف سه فلز سرب، کادمیم و مس تأثیر معکوس، ولی در مورد کروم شش ظرفیتی تأثیر مستقیم داشت. جداسازی ترکیبات فلزی بستگی به pH محلول در وضعیت‌های خاص آن فلز دارد [۲۲ و ۲۳]. به علت باردار شدن غشا در حالت اسیدی با بارهای مثبت، مشاهده می‌شود که راندمان حذف یون‌های مثبت در pH اسیدی افزایش می‌یابد [۲۴]. این وضعیت در کروم شش ظرفیتی متفاوت است. گونه‌های کروم شش ظرفیتی موجود در محلول‌های آبی در فرم یون‌های کرومات اسیدی، کرومات و دی کرومات وجود دارد. طالب احمد و همکاران در سال ۲۰۰۲ در فرانسه رفتار فیزیکوشیمیایی کروم و



شکل ۲- تأثیر دبی عبوری از غشا بر راندمان حذف فلزات Pb، Cu، Cd و Cr⁺⁶ از نمونه‌های سنتتیک (n=2)

تأثیر آنیون سولفات در غلظت‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۷ در حذف سرب، کادمیم، مس و کروم شش ظرفیتی در شکل ۳ آمده است. افزایش یون سولفات به مایع ورودی تغییر زیادی در حذف این فلزات ایجاد کرده و کارایی غشا را به صورت چشمگیری بالا برده است که در مورد سرب، راندمان حذف در غلظت ثابت ۵ میلی‌گرم در لیتر، از ۶۴ درصد به ۸۹ درصد افزایش یافته است.



شکل ۳- تأثیر غلظت‌های مختلف سولفات بر راندمان حذف فلزات Pb، Cu، Cd و Cr⁺⁶ از نمونه‌های سنتتیک (n=2)

تأثیر pH بر کارایی غشا در حذف همزمان فلزات و سولفات در pH های مختلف در جدول ۳ آمده است. افزایش pH، باعث افزایش حذف هر چهار فلز در حضور سولفات و آنیون سولفات در آب شد.

با توجه به اندازه‌گیری‌های انجام شده روی نمونه‌های واقعی، غلظت اولیه و درصد حذف هر یک از متغیرها در جدول ۴ آمده است. با توجه به حجم زیاد پساب‌هایی که نیاز به تصفیه در مقیاس واقعی دارد، pH و غلظت ورودی فلزات به غشا به همان صورت اولیه ثابت نگه داشته شد.

کاهش راندمان حذف فلزات با افزایش غلظت اولیه آنها را، می‌توان ناشی از خصوصیات غشا دانست که از آن به عنوان پدیده

¹ Donnan

جدول ۴- غلظت اولیه و راندمان حذف فلزات Cu, Cd, Pb و سولفات در نمونه های واقعی (n=5)

نمونه	pH	غلظت اولیه سولفات (mg/L)	غلظت حذف سولفات (%)	راندمان حذف سولفات	غلظت اولیه کادمیم (mg/L)	غلظت حذف کادمیم (%)	راندمان حذف کادمیم	غلظت اولیه مس (mg/L)	غلظت حذف مس (%)	راندمان حذف مس	غلظت اولیه کروم-۶ (mg/L)	غلظت حذف کروم-۶ (%)	راندمان حذف کروم-۶
۱	۴/۷	۳۱	۹۸	۱/۷	۰/۳۸	۵۳	۰/۳۸	۱۲۶	۸۵	۰/۰۳	۰/۰۳	۹۷	۶-کروم
۲	۴/۲	۴۶	۹۹	۲/۱	۰/۵	۵۰	۰/۵	۱۸۰	۸۲	۰/۰۱	۰/۰۱	>۹۹	۶-کروم
۳	۵/۱	۲۲	۹۸	۱/۳	۰/۳۲	۵۳	۰/۳۲	۷۹	۸۷	۰/۰۱	۰/۰۱	>۹۹	۶-کروم
۴	۵/۱	۱۸	۹۷	۰/۹	۰/۱۵	۵۳	۰/۱۵	۳۴	۸۵	۰/۰۲	۰/۰۲	۹۵	۶-کروم
۵	۴/۹	۲۵	۹۸	۲/۰	۰/۴	۵۳	۰/۴	۱۱۷	۸۵	۰/۰۱	۰/۰۱	۹۹	۶-کروم
میانگین	۴/۸	۲۸/۴	۹۸	۱/۵	۰/۳۵	۵۲/۴	۰/۳۵	۱۰۷/۲	۸۴/۸	۰/۰۱۶	۰/۰۱۶	--	۶-کروم
انحراف معیار	۰/۳۷	۱۰/۹	۰/۷۱	۰/۵۲	۰/۱۳	۱/۳۴	۰/۱۳	۵۴/۵۵	۱/۷۹	۰/۰۰۹	۰/۰۰۹	--	۶-کروم

۲۰۰۵ در فرانسه و کانگ و همکاران در سال ۲۰۰۹ در کره همخوانی دارد [۲۱ و ۲۷].

در باره اثر حضور سولفات بر میزان حذف یون های فلزی، نتایج نشان داد که در دبی ثابت ۰/۴ لیتر بر دقیقه و غلظت بهینه فلز، راندمان حذف فلزات، با افزایش غلظت اولیه سولفات در محلول ورودی افزایش می یابد. این افزایش بر روی غشا بر اساس پدیده دونان و غربالگری غشا شرح داده شده است. با توجه به دوز ظرفیتی بودن آنیون سولفات و بنابراین داشتن شعاع یونی بزرگ تر نسبت به آنیون های یک ظرفیتی مثل نیترات، این یون قادر به حذف کاتیون های همراه خود از سطح غشا خواهد بود و با نتایج طالب احمد و همکاران در سال ۲۰۰۲ در فرانسه مطابقت دارد [۲۵]. با افزایش غلظت آنیون های دوز ظرفیتی آب به ویژه سولفات، می توان حذف فلزات سنگین را تا بالای ۹۰ درصد افزایش داد [۲۸ و ۲۹]. با توجه به کوچک بودن ضریب انتشار یون های سولفات نسبت به آنیون هایی مثل کلراید (ضریب انتشار سولفات برابر $10^{-9} \times 1/0.6$ و ضریب انتشار یون کلراید برابر $10^{-9} \times 2/0.3$ مترمربع بر ثانیه است)، میزان انتشار سولفات در غشا کمتر و در نتیجه راندمان حذف آن بالاتر است. این پدیده هم علاوه بر افزایش دفع خود سولفات، با افزایش حذف و جذب آن در غشا، باعث افزایش غربالگری غشا به دلیل کوچک شدن حفرات غشا در اثر جذب یون های سولفات با شعاع یونی بزرگ شده و لذا راندمان حذف کاتیون های همراه را به صورت قوی افزایش می دهد [۱۳].

۴- نتیجه گیری

به طور کلی می توان نتیجه گرفت که غشای NF از نوع پلی آمید، قابلیت حذف درصد بالایی از فلزات سنگین در فشارهای کم را دارد و پساب با کیفیتی را تولید می کند. همچنین NF، روش مناسبی برای حذف همزمان سولفات و فلزات سنگین از آب است.

نانوفیلتراسیون را مورد بررسی قرار دادند. طبق بررسی آنها حذف کروم شش ظرفیتی وابسته به فشار عملیاتی، pH محلول و غلظت اولیه کروم است [۲۵]. با افزایش pH، به تدریج میزان یون های دو ظرفیتی CrO_4/Cr_2O_4 افزایش می یابد که درصد حذف بالاتری نسبت به تک ظرفیتی ها دارند. همچنین افزایش یون OH در pH های قلیایی باعث افزایش بار منفی سطح غشا می شود و میزان پس زنی را افزایش می دهد که با بررسی های ماتوکریشان و کواها در سال ۲۰۰۶ در هند و اخوت و همکاران در سال ۱۳۹۰ در ایران همخوانی دارد [۱۰ و ۱۴]. همچنین بررسی مرتضوی و همکاران در سال ۱۳۸۹ در ایران نتایج مشابهی را در شرایط حذف کروم شش ظرفیتی نشان می دهد [۱۳].

افزایش دبی محلول ورودی باعث افزایش نیروی رانشی مایع می شود که این نیرو بر مقاومت غشا غلبه می کند [۲۶]. با افزایش میزان جریان عبوری از غشا، راندمان حذف در هر چهار فلز توسط غشای NF تا دبی ۰/۶ لیتر بر دقیقه افزایش یافت. این افزایش تا دبی ۰/۴ لیتر بر دقیقه چشمگیر بود. علت آن است که در فشارهای متعادل، با افزایش فشار، انتقال همرفتی غلبه کرده و بنابراین راندمان حذف افزایش می یابد. البته پولاریزاسیون غلظتی نیز با افزایش فشار افزایش می یابد و نتیجه آن بر عکس و در جهت کم کردن حذف است که در دبی ۰/۸ لیتر بر دقیقه خود را نشان داد. موازنه مهم افزایش انتقال همرفتی و افزایش پولاریزاسیون غلظتی در نانوفیلترها، منجر به ثابت شدن مقدار حذف در فشار ۵ تا ۱۵ بار می شود [۱۷]. کاهش یا ثابت ماندن راندمان حذف در دبی خیلی زیاد را می توان به تخلیه گسترده یون ها روی سطح غشا و به دنبال آن عبور بیش از حد یون ها نسبت داد. این وضعیت به علت پولاریزاسیون غلظتی است که عبور مواد محلول را تحت تاثیر قرار می دهد. نتایج این پژوهش با نتایج کائوسراند و همکاران در سال

۶- مراجع

1. Murthy, Z.V.P., and Chaudhari, L.B. (2008). "Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters." *J. of Hazardous Materials*, 160(1), 70-77.
2. Ku, Y., Chen, S.W., and Wang, W.Y. (2005). "Effect of solution composition on the removal of copper ions by nanofiltration." *Separation and Purification Technology*, 43(2), 135-142.
3. Kim, H., Baek, K., Lee, J., Iqbal, J., and Yang, J.W. (2006). "Comparison of separation methods of heavy metal from surfactant micellar solutions for the recovery of surfactant." *Desalination*, 191(1-3), 186-192.
4. Fu, F., and Wang, Q. (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review." *J. of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
5. Casanovas Tardà, J., and Keiski, R. (2012). "Preconcentration of heavy metals by Donnan dialysis." MSc. Thesis, University of Oulu, Barcelona.
6. Benatti, C.T., Tavares, C.R.G., and Lenzi, E. (2009). "Sulfate removal from waste chemicals by precipitation." *J. of Environmental Management*, 90(1), 504-511.
7. Borden, R.K. (2003). "Environmental geochemistry of the bingham canyon porphyry copper deposit, Utah." *Environmental Geology*, 43(7), 752-758.
8. Orandi, S., Yaghoobpour, A.M., Nakhaei, M., Mehrabi, B., Sahrayi, H., and Behrooz, M. (2009). "Distribution and role of green algae in acidic run-off in the sarcheshmeh cooper mine." *Geosciences Scientific Quarterly Journal*, 18(72), 173-180. (In Persian)
9. Ritchie, S., and Bhattacharyya, D. (2002). "Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation." *J. of Hazardous Materials*, 92(1), 21-32.
10. Muthukrishnan, M., and Guha, B. (2006). "Heavy metal separation by using surface modified nanofiltration membrane." *Desalination*, 200(1-3), 351-353.
11. Wong, F.S., Qin, J.J., Wai, M., Lim, A., and Adiga, M. (2002). "A pilot study on a membrane process for the treatment and recycling of spent final rinse water from electroless plating." *Separation and Purification Technology*, 29(1), 41-51.
12. Malakootian, M., Mahvi, A.H., Fatehizadeh, A., and Ehrampoosh, M.H. (2010). "Efficiency of calcium and magnesium removal by nanofiltration membrane from synthetic water under different operating conditions." *TOLOE-E-BEHDASHT*, 9(4), 1-10.
13. Mortazavi, B., Barikbin, B., and Moussavi, G. (2010). "Survey of nano filtration performance for hexavalent chromium removal from water containing sulfate." *Iranian Journal of Health and Environment*, 3(3), 281-290. (In Persian)
14. Okhovat, A., and Mousavi, S.M. (2011). "Modeling of arsenic, chromium and cadmium removal by nanofiltration process using genetic programming." *Applied Soft Computing*, 12(2), 793-799.
15. Hongthong, P., Mattaraj, S., and Jiratananon, R. (2010). "Fouling characteristics of natural organic matter and copper ion by nanofiltration." *The 8th Asian-Pacific Regional Conference on Practical Environmental Technologies*, Thailand.

16. Bouranene, S., Fievet, P., Szymczyk, A., El-hadi Samar, M., and Vidonne, A. (2008). "Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane." *J. of Membrane Science*, 325(1), 150-157.
17. Chaudhari, L.B., and Murthy, Z. (2010). "Separation of Cd and Ni from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model." *J. of Hazardous Materials*, 180(1), 309-315.
18. Mirhosseini, S.M, Shahabpour, J., and Behrooz, M. (2008). "Chemistry of rainfall in sarcheshmeh area-kerman." *Science Journal of Chamran University*, (19B), 74-83. (In Persian)
19. APHA. (2005). *Standard method for examination of water and wastewater*, 21st Ed., American Public Health Association Publication, Washington DC.
20. Afonso, M.D. (2006). "Surface charge on loose nanofiltration membranes." *Desalination*, 191(1), 262-272.
21. Kang, M., Jeong, T.K., and Hwang, I.H. (2009). "Nitrate by nanofiltrations in very small drinking water systems." *World Appl. Sci. J.*, 5, 41-45.
22. Qdais, H.A., and Moussa, H. (2004). "Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: A comparative study." *Desalination*, 164(2), 105-110.
23. Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., and Lekkas, T.D. (2003). "Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger amberlite la-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry." *Analytica Chimica Acta*, 478(1), 119-127.
24. Ba, C. (2010). *Design of advanced reverse osmosis and nanofiltration membranes for water purification [dissertation]*, Urbana-Champaign, University of Illinois.
25. Taleb-Ahmed, M., Taha, S., Maachi, R., and Dorange G. (2002). "The influence of physico-chemistry on the retention of chromium ions during nanofiltration." *Desalination*, 145(1), 103-108.
26. Yao, P. (2010). *The removal of heavy metal pollutants with electrowinning techniques [dissertation]*, Rhode Island, Brown University.
27. Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J., and Singlande, E. (2005). "Dichloroaniline retention by nanofiltration membranes." *Water Research*, 39(8), 1594-1600.
28. Anim-Mensah, A.R., Krantz, W.B., and Govind, R. (2008). "Studies on polymeric nanofiltration-based water softening and the effect of anion properties on the softening process." *European Polymer Journal*, 44(7), 2244-2252.
29. Liu, F., Zhang, G., Meng, Q., and Zhang, H. (2008). "Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment." *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3), 441-445.