

مطالعه و بررسی عوامل مؤثر بر کارایی غشاءهای بسپاری نانوصافش به منظور حذف کروم و نیکل از فاضلاب صنایع آبکاری

سید سعید حسینی^{۱*}، آزاده نظیف^۲، عبدالصمد زرین قلم مقدم^۳

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۸/۱۹

پیام‌نگار: Saeid.Hosseini@modares.ac.ir

چکیده

به دلیل تعدد واحدهای آبکاری در ایران و حجم چشمگیر فاضلاب تولیدی آن، تصفیه فاضلاب حاصل در این صنعت از اهمیت زیادی برخوردار است. نانوصافش بدلیل مزایای متعدد گزینه مناسبی برای این منظور محسوب می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که شار و میزان دفع کروم و نیکل از طرفی به فرمولبندی و ساخت غشاء، و از سوی دیگر به پارامترهای عملیاتی فرایند وابسته است. همچنین، انتخاب بسپار مناسب در کنار اصلاح غشاء با استفاده از نانولوله‌ها، نانوذرات، پیوند زدن با بسپارهای آبدوست و سایر روشها می‌تواند میزان دفع را تا بیش از ۹۰ درصد افزایش دهد و شار تراوا را تا حد مطلوبی بهبود بخشد. تغییر شرایط عملیاتی مانند فشار، غلظت، pH و دیگر عوامل نیز می‌تواند به بهبود کارایی غشاء منجر شود. هدف این مقاله، بررسی و تحلیل عوامل مؤثر بر کارایی غشاء نانوصافش به منظور حذف کروم و نیکل فاضلاب آبکاری توسط غشاءهای بسپاری نانوصافش است.

کلیدواژه‌ها: نانوصافش، پساب آبکاری، کروم و نیکل، اصلاح غشاء، بهبود عملکرد

۱. مقدمه

مهندسی و شکل‌دهی الکتریکی است. به منظور جلوگیری از کدر شدن نیکل در فضای باز، در اوایل سال ۱۹۲۵ روی پوشش‌های پرداخت شده نیکل، لایه نازکی از کروم از طریق روشهای الکتریکی رسوب داده شد. همچنین، در اوایل دهه ۱۹۵۰ این شیوه به ابداع پوشش‌های چندلایه نیکل انجامید. پوشش‌های نیکل چندلایه همراه با پوشش کرومی قادرند بیشتر فلزات، آلیاژها و سایر مواد را در دراز مدت محافظت کنند و ظاهر آن‌ها را بهبود بخشند. پوشش‌های آبکاری الکتریکی کروم به طور گسترده‌ای برای اهداف کاربردی در

کروم و نیکل از مهمترین فلزاتی‌اند که در صنایع آبکاری مصرف می‌شوند. آبکاری با نیکل به منظور ایجاد یک لایه براق برای لایه بعدی مانند کروم، به دلیل فراهم آوردن جلای سطحی مناسب و مقاوم در برابر خوردگی قطعات فولادی و برنجی به کار می‌رود. حدود ۸۰٪ آبکاری نیکل برای موارد تزئینی و ۲۰٪ برای اهداف

* تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه تحقیقاتی علوم و فناوری غشایی

جدول ۱. غلظت کروم و نیکل در واحدهای مختلف آبکاری (mg/L).

مرجع	کروم	نیکل
[۴]	۱۷/۰۹	۰/۸۱
[۵]	-	۰/۰۴۲
[۶]	۰/۰۸۹	۰/۱۸۴
[۷]	۲۴	۲۳
[۸]	-	۱۶۰۰۰
[۹]	۲۱۳۶	۹۶/۱

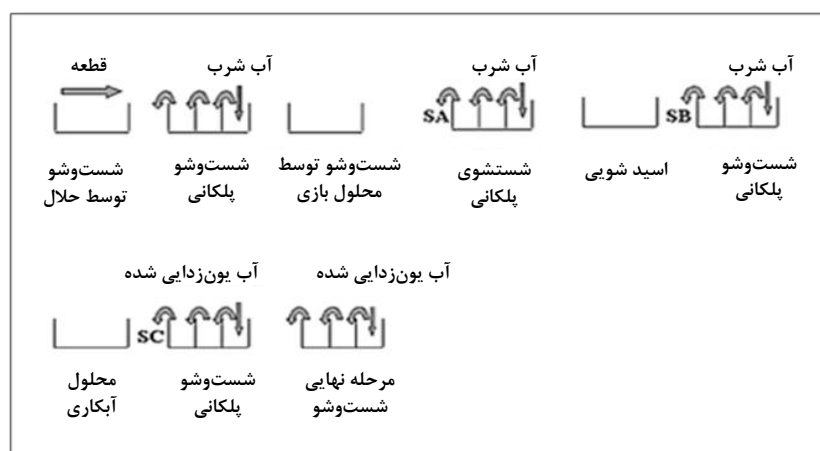
بیماری‌های کلیوی، التهاب پوستی و ناراحتی‌های گوارشی (اسهال، تهوع، استفراغ) اشاره کرد. پساب ناشی از فرایند کروم سه‌ظرفیتی در آب‌های طبیعی کمتر از غلظت کروم شش‌ظرفیتی است. همچنین، حالت اکسیدی کروم تأثیر چشمگیری در قیمت دارد، و نوع فرایند آبکاری کروم نیز حاوی مقادیر زیادی از کروم با سمیت بالاست. توجه به این نکته ضروری است که ویژگی‌های کروم به شدت به ساختار مولکولی ترکیبات کروم مرتبط است. کروم عنصری وابسته است که در دو حالت اکسید شش‌ظرفیتی^۱ و سه‌ظرفیتی^۲ یافت می‌شود. حذف کروم شش‌ظرفیتی از پساب به مراتب دشوارتر و میزان سمیت آن نیز ۱۰ تا ۱۰۰ بار بیشتر از کروم سه‌ظرفیتی است. مطابق با دسته‌بندی EPA، کروم شش‌ظرفیتی

صنعت خودرو، صنایع هوا فضا و غیره، به دلیل ویژگی‌هایی چون مقاومت بالا در برابر خوردگی، توانایی بالای چسبندگی با پایه خود و سختی زیاد به کار می‌رود.

به طور کلی، طی فرایند آبکاری، قطعه موردنظر را در چند مرحله شست‌وشو می‌کنند که شامل شست‌وشو با حلال، اسید، محلول بازی و شست و شوی بعد از آبکاری است. در شکل (۱) طرح کلی فرایند آبکاری و طبقه‌بندی پساب‌های ناشی از شست‌وشو را مشاهده می‌کنید [۱-۳].

اما، در کنار مزیت‌های یادشده به منظور بهبود خواص قطعات با آبکاری کروم و نیکل، و با توجه به شکل (۱)، مشخص می‌شود که حجم زیادی آب در این صنعت در مراحل شست‌وشو مصرف می‌شود. پساب تولید شده حاوی فلزات سمی بر رشد موجودات زنده تأثیر می‌گذارد. این فلزات در زنجیره غذایی انباشته می‌شوند و سلامت انسان، موجودات دریایی و سایر موجودات را تحت تأثیر قرار می‌دهند. غلظت یون‌های کروم و نیکل در پساب صنایع آبکاری ممکن است از ۰/۱ تا هزارها میلی‌گرم بر لیتر در واحدهای مختلف متفاوت باشد. در جدول (۱) به نمونه غلظت یونهای کروم و نیکل در چند واحد آبکاری درج شده است.

به طور کلی، پساب فرایند آبکاری نیکل حاوی مقدار زیادی NiSO_4 و NiCl_2 است. مصرف نیکل بیشتر از مقدار مجاز عوارض مختلفی دارد که از جمله‌ی آن می‌توان به بیماری‌های فیبروز ریوی،



شکل ۱. مراحل شست‌وشوی قطعه در فرایند آبکاری [۱].

1. Cr (VI)

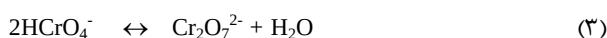
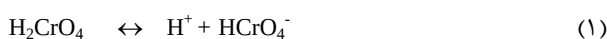
2. Cr (III)

را گزینه مناسبی برای تصفیه‌ی پساب کرده است [۱۴و۱۵]. نانوصافش، اسمز معکوس [۱۶و۱۷]، فراصافش [۹و۱۸] و فراصافش ارتقاء یافته با استفاده از عامل فعال سطحی^۸ [۱۹-۲۴] از جمله فرایندهای غشایی اند که در تصفیه پساب صنایع آبکاری به منظور حذف یونهای کروم و نیکل توسط پژوهشگران در مورد آنها تحقیق و بررسی شده است. در جدول (۲) فرایندهای مختلف غشایی با هم مقایسه شده‌اند. با توجه به این اطلاعات، می‌توان ادعا کرد که نانوصافش با برخورداری از مزایایی چون میزان دفع بالاتر برای یون‌های دو و چند ظرفیتی، فشار عملیاتی کمتر، بالاتر بودن شار آب عبوری از غشاء، و نیز مصرف انرژی کمتر، می‌تواند گزینه مناسب‌تری برای انجام فرایند تصفیه و حذف یونهای کروم و نیکل از پساب باشد.

نانوصافش، در مقایسه با سایر فناوریهای جداسازی غشایی، فناوری نسبتاً جدید تصفیه پساب با حفره‌های بسیار ریز (۱۰-۱ نانومتر) محسوب می‌شود. ورود نانوصافش به بخش صنعتی، تقریباً از اواخر سال ۱۹۷۰ آغاز شد و به سرعت برای فرایندهای جداسازی سنتی مثل تقطیر، استخراج و تبخیر به جایگزین مناسبی تبدیل شده است. نانوصافش فرایندی فشار محور است که در محدوده بین فراصافش و اسمز معکوس قرار دارد و در فشارهای نسبتاً بالا (۱۰ تا ۳۴ بار) ضمن ارائه شار جریان تراوای بالا، به مصرف مواد شیمیایی نیازی ندارد. وزن مولکولی قطع این نوع غشاء در محدوده ۲۰۰ تا ۲۰۰۰۰ دالتون قرار دارد. غشاء نانوصافش مورد استفاده در جداسازی مایعات باید دارای استحکام مکانیکی مناسب، پایداری شیمیایی و گرمایی باشد و مقاومت در برابر فشارهای زیاد را نیز داشته باشد [۲۷و۲۳و۱۵و۱۴].

از جمله غشاءهای رایج برای فرایند تصفیه پساب صنایع آبکاری غشاءهای بسپاری‌اند. در واقع، بسپارها مواد مهمی در فناوری غشایی‌اند و از مزیت‌هایی چون انعطاف‌پذیری و استحکام بالا برخوردارند. تقریباً تمام بسپارها می‌توانند به عنوان مواد سازنده غشاء به کار می‌روند اما به علت خواص فیزیکی و شیمیایی تفاوت بسیار زیادی دارند و فقط تعداد محدودی از آنها عملاً مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلی‌سولفون^۹ رایج‌ترین ماده برای ساخت غشاءهای بسپاری است و به طور گسترده در آماده‌سازی غشاءهای بسپاری با

به عنوان عامل سرطانزا از طریق استنشاق شناخته شده است؛ اما کروم سه‌ظرفیتی عامل سرطان زا نیست. کروم شش ظرفیتی پوست، دستگاه تنفس و کلیه را هدف قرار می‌دهد و موجب تغییرات ژنتیکی از طریق آسیب‌رساندن به DNA می‌شود. رایج‌ترین ترکیبات کروم شش‌ظرفیتی عبارت‌اند از کرومات^۱، هیدروژن کرومات^۲ (که بی‌کرومات^۳ نیز نامیده می‌شود). مقادیر نسبی این دو ترکیب وابسته به pH است. دی‌کرومات^۴ که آنیون ترکیبات کروم شش‌ظرفیتی است، از سایر ترکیباتی است که در پساب می‌تواند وجود داشته باشد. معادلات حالت تعادلی کروم در محلول‌های آبی از این قرارند:



به دلیل آثار زیانبار، تصفیه پساب فرایندهای آبکاری قبل از تخلیه به محیط زیست، علاوه بر امکان بازیابی و استفاده مجدد از این فلزات ارزشمند، هم از لحاظ زیست محیطی و هم اقتصادی، امری ضروری است [۱۴-۱۰].

تاکنون، روش‌های متعددی برای تصفیه‌ی پساب حاوی فلزات سنگین، به منظور کاهش آلاینده‌ها و بهبود کیفیت آب تصفیه شده به کار گرفته شده است. از جمله‌ی این روش‌ها، می‌توان به ترسیب شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی، جذب سطحی، فرایندهای الکتروشیمیایی و فرایندهای جداسازی غشایی اشاره کرد. در مقایسه با روش‌های معمول، فرایندهای جداسازی غشایی نظیر اسمز معکوس، فراصافش و نانوصافش در حذف فلزات سنگین از پساب دارای کارایی بالایی بوده‌اند. مزیت‌های جداسازی غشایی مانند مصرف کم انرژی، وابستگی کم به نیروی انسانی^۵، پیوستگی عملیات^۶، حجم اندک ناتراوه^۷، عدم تغییر فاز، گزینش‌پذیری انتخابی آلاینده‌ها با استفاده از عوامل فعال و یا اصلاح سطحی، این فناوری

1. CrO_4^{2-}

2. HCrO_4^-

3. Bichromate

4. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

5. Labor

6. Continuous Operation

7. Retentate

4. Complexation-Ultrafiltration
9. Polysulfone

جدول ۲. مقایسه انواع فرایندهای غشایی به منظور تصفیه پساب صنایع آبکاری از منظر شاخص‌های عملیاتی.

شاخص / فرایند	اسمز معکوس	نانوصافش	فراصافش	فراصافش ارتقاء یافته با استفاده از عامل فعال سطحی
مصرف انرژی	بالا [۱۴]	متوسط [۱۵]	فشار پایین [۲۶]	فشار پایین [۲۵]
میزان مصرف مواد شیمیایی در مرحله فرایند	بدون نیاز به مواد شیمیایی [۲۸]	بدون نیاز به مواد شیمیایی [۲۷]	بدون نیاز به مواد شیمیایی [۹ و ۲۶]	نیاز به کمپلکس کننده با قابلیت بازیابی [۲۴-۱۹]
پیچیدگی فرایند	نیازمند پیش تصفیه؛ گرایش به گرفتگی [۱۴ و ۳۰]	معمولاً نیازمند پیش تصفیه [۲۹]	عدم نیاز به پیش تصفیه [۹]	معمولاً عدم نیاز به پیش تصفیه؛ مرحله بازیابی بسپار؛ مناسب برای پساب حاوی غلظت‌های کم [۲۵ و ۲۲ و ۲۰ و ۱۹]
میزان دفع	بالا [۱۴]	زیاد [۱۵ و ۲۷] مناسب برای حذف یون‌های چند ظرفیتی [۱۴]	کم و معمولاً استفاده به صورت ترکیبی با یک فناوری دیگر [۳۱]	زیاد [۲۵ و ۲۲ و ۲۰ و ۱۹]
شار جریان تراوا	کم [۲۸]	زیاد [۱۵]	زیاد [۹]	زیاد [۲۵]

پایداری فیزیکی شیمیایی مناسب، مقاومت در برابر اکسید و کلردار شدن، مقاومت گرمایی و قابلیت استفاده در گستره وسیعی از pH (۲ تا ۱۲) کاربرد دارد. در کنار مزایای پیش گفته، غشاءهای پلی‌سولفون به آب‌گریزی گرایش دارند که عموماً نتیجه آن کاهش شار و طول عمر غشاء است. خاصیت آب‌گریزی پلی‌سولفون، یک مانع برای کاربرد آن در تصفیه آب محسوب می‌شود، به همین دلیل به منظور تصفیه پساب و حذف فلزات سنگین انجام اصلاحات مناسب ضروری است. از جمله روش‌هایی که برای بهبود ویژگی‌های پلی‌سولفون گزارش شده است، می‌توان به آمیختن آن با مواد آلی آبدوست مثل پلی‌وینیل پیرولیدون یا برخی مواد معدنی مانند زیرکونیم، پوشش‌دهی آن با استفاده از بسپارهای آبدوست و پیوند زدن^۱ با بسپارها یا تکپارهای آبدوست اشاره کرد. پلی‌اتر سولفون نیز ماده‌ای با نفوذپذیری کم است و به گرفتگی گرایش زیادی دارد. این امر به سبب خاصیت آبدوستی کم این بسپار نسبت به بسپارهایی چون پلی‌اکریلونیتریل، سلولز استات، پلی‌امید و پلی‌ایمید است. هرچند برای ساخت تعدادی از غشاءها به سبب

مقاومت مکانیکی بالا، پایداری گرمایی و قابلیت شکل‌پذیری مورد استفاده قرار می‌گیرد. غشاءهای سلولز که عموماً از نوع نامتقارن ساخته می‌شوند، در ساخت غشاءهای تجاری کاربرد دارد. همچنین، پلی‌امید معمولاً در ساخت غشاءهای نانوصافش و اسمز معکوس کاربرد دارد [۳۶-۳۴ و ۳۳].

در غشاءهای نانوصافش اساس جداسازی ذرات عمدتاً بر اساس فعل و انفعالات الکترواستاتیکی غشاء و ذرات روی سطح غشاء و اندازه ذرات^۲ استوار است. به همین دلیل، هم جداسازی ذرات باردار (کنش و واکنشهای الکتروستاتیکی) و هم ذرات آلی و غیرآلی (براساس اندازه) با استفاده از این غشاء امکان‌پذیر است. بسیاری از غشاءهای نانوصافش در pH طبیعی دارای بار منفی‌اند و بار سطح نقش مهمی را در سازوکار انتقال و خواص جداسازی غشاء دارد. سطح برخی از غشاءهای نانوصافش با آنیون‌هایی مثل کربوکسیلیک و سولفونیک دارای بار منفی شده است و در نتیجه دفع یون‌ها توسط غشاء نانوصافش را به کمک نظریهٔ دونان می‌توان توضیح داد. همچنین، سطح منفی غشاء باعث می‌شود که آنیون‌های موجود در

1. Grafting

2. Sieving

τ : زمان

و میزان دفع نیز از رابطه‌ی ۵ به دست می‌آید:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (5)$$

C_p : غلظت جریان تراوا (mg/L)

C_f : غلظت خوراک (mg/L)

مشاهدات و بررسی‌ها نشان می‌دهند که کارایی غشاء نانوصافش از طریق ترکیب محلول ریخته‌گری، مواد فعال سطحی، عوامل برقرار کننده‌ی اتصال عرضی، غلظت عوامل، روش‌های آماده‌سازی و شرایط عملیاتی کنترل می‌شود [۴۱]. در این مقاله به بررسی حذف و بازیابی یونهای کروم و نیکل از پساب صنعت آبکاری با استفاده از فناوری نانوصافش می‌پردازیم. در ادامه، فعالیت‌ها و پژوهشهای انجام شده به منظور حذف یونهای کروم و نیکل توسط غشاء نانوصافش و اصلاحات انجام شده روی این غشاء به منظور بهبود خواص و افزایش میزان دفع، بررسی می‌شود.

۲. غشاء نانوصافش

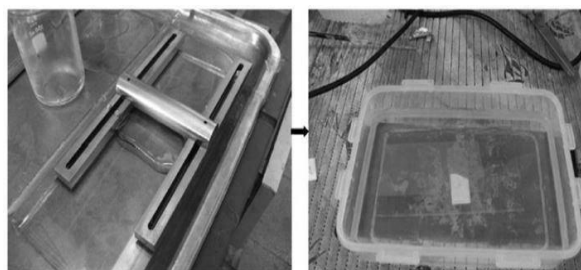
ساخت غشاء خالص نانوصافش با استفاده از روش جدایی فاز و بدون اضافه کردن افزودنی و یا اصلاح غشاء به منظور حذف فلزات سنگین از پساب را برخی پژوهشگران گزارش داده‌اند. مثلاً میزان دفع فلز کروم شش ظرفیتی به وسیله غشاء نانوصافش ساخته شده از پلی (m- فنیل ایزوفتالامید)^۱ توسط رن و همکاران ۹۸٪ گزارش شده است. بسیار یاد شده یکی از مهم‌ترین پلی آمیدهای آروماتیک است که به دلیل ویژگی‌های مکانیکی مطلوب و پایداری گرمایی به طور گسترده به کار گرفته می‌شود. همچنین، این بسیار به دلیل خاصیت باردار بودن ذاتی، نیازی به اضافه کردن افزودنی‌های دیگر ندارد و می‌تواند به تنهایی برای ساخت غشاء نانوصافش به کار رود [۱۲].

۳. اصلاح غشاء نانوصافش با استفاده از کیتوسان

کیتوسان فراوان‌ترین بسیار زیستی بعد از سلولز است که می‌توان آن را از پوسته خارجی سخت‌پوستان استخراج کرد. کیتوسان یک پلی ساکارید کاتیونی است که در محیط‌های قلیایی از حذف گروه‌های استیل کیتین به دست می‌آید و قابلیت انحلال در

5. Poly (M-Phenylene Isophthalamide)

پساب دفع شوند؛ غلظت کاتیون‌های موجود در غشاء زیاد و آنیون‌های موجود در غشاء کم شوند و در نتیجه یک پتانسیل به نام پتانسیل دونان بین غشاء و خوراک برقرار می‌شود. به دلیل برقراری خاصیت الکترون خنثایی^۱ کاتیون‌ها نیز به خوبی دفع می‌شوند. از جمله پارامترهای تأثیرگذار بر دفع یون‌ها توسط غشاء نانوصافش براساس نظریه دونان، می‌توان به ظرفیت بار غشاء نانوصافش، غلظت و ظرفیت یون‌های موجود در پساب اشاره کرد [۳۹-۳۷]. غشاءهای نانوصافش عموماً با استفاده از دو روش ساخته می‌شوند. روش جدایی فاز با استفاده از ضد حلال که نتیجه آن یک غشاء نامتقارن همگن است. در شکل (۲) مرحله قرار گرفتن محلول بسپاری بر دستگاه فیلم‌کش و قرار گرفتن در حمام حاوی ضد حلال مشاهده می‌شود. روش دیگر، بسپارش بین سطحی است که یک لایه کامپوزیتی نازک بر روی یک غشاء فراصافش و یا یک پایه متخلخل قرار می‌گیرد. از موادی که عموماً به عنوان پایه مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توان به پلی‌سولفون، پلی اتر سولفون، پلی وینیلیدن فلوراید^۲، پلی‌اکریلونیتریل^۳ و پلی‌اتر کتون^۴ اشاره کرد [۱۴].



شکل ۲. طرح کلی از روش جدایی فاز در ساخت غشاء نانوصافش [۴۰].

کارایی غشاء نانوصافش معمولاً توسط دو پارامتر میزان دفع و شار جریان عبوری از غشاء (شار جریان تراوا) ارزیابی می‌شود. در حوزه نظری، شار تراوا از رابطه (۴) به دست می‌آید [۳۸]:

$$J = \frac{V}{A \cdot \tau} \quad (4)$$

V : حجم شار تراوا (L)

A : سطح مؤثر غشاء (m^2)

1. Electro-Neutrality
2. PVDF
3. PAN
4. PEEK

عمده‌ی استفاده از نانولوله‌های کربنی، حل نشدن آنها در اکثر حلال‌ها و گرایش اندک به بسپارهاست؛ بنابراین، باید برای استفاده در غشاء به منظور بهبود ویژگی‌های غشاء اصلاحاتی روی نانولوله‌ها صورت گیرد. سطح زیاد و قطر نانومتري لوله‌های کربنی می‌تواند به طور مؤثری برای اصلاح غشاء پلی سولفون به کار گرفته شود و روشی است که می‌تواند فراصافش را به نانوصافش تبدیل کند؛ به همین دلیل می‌تواند در حذف فلزات سنگین از پساب مؤثر واقع شود. نانولوله‌ها به محلول حاوی پلی سولفون اضافه می‌شوند و انتظار می‌رود با گروه‌های سولفون تشکیل پیوندهای هیدروژنی دهند. در شکل (۳)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی غشاء پلی سولفون و عامل دار شدن آن با نانولوله‌های کربنی را مشاهده می‌کنید. همان‌طور که در تصویر مشخص است، غشاء پلی سولفون دارای ساختار متخلخل است و اضافه کردن نانولوله‌ها به کاهش اندازه حفره‌ها کمک می‌کند. همچنین، افزایش مقدار نانولوله‌ها باعث هموارتر شدن سطح می‌شود. میزان دفع ۹۴٪ برای یون کروم با استفاده از این روش گزارش شده است. در جدول (۳) تأثیر اصلاح غشاء از طریق نانولوله‌های کربنی بر میزان دفع یونهای کروم و کادمیم درج شده است [۴۵ و ۴۶].

جدول ۳. میزان دفع یون‌های کروم و کادمیم بر اثر اصلاح غشاء با مقادیر مختلف نانولوله‌های کربنی [۴۶].

میزان نانو لوله کربنی (%)	دفع کروم شش ظرفیتی (%)	دفع کادمیم (%)
۰	۱۰/۲	۹/۹
۰/۱	۸۰/۴	۷۲/۸
۰/۵	۹۰/۷	۷۷/۴
۰/۷	۹۲/۸	۷۷/۹
۱	۹۴/۲	۷۸/۲

۵. اصلاح غشاء نانوصافش از طریق پیوند زدن بسپارهای آبدوست

گرفتگی^۸ در جداسازی غشایی، چون به کاهش میزان دفع و شار آب عبوری از غشاء منجر می‌شود، پدیده‌ای نامطلوب به‌شمار می‌رود. با ایجاد سطح صاف‌تر و آبدوست‌تر در غشاء می‌توان گرفتگی را

محلول‌های آبی اسیدی دارد. کیتین و مشتقات کیتوسان دارای مشخصات یکسانی چون سازگاری زیستی بالا، سمیت اندک و تجدیدپذیری زیستی‌اند. مولکول‌های کیتوسان شامل تعداد زیادی از گروه‌های فعال هیدروکسیل^۱ و آمین^۲ است و می‌تواند گزینه بسیار مناسبی برای استفاده در ترکیب غشاء باشد.

کیتوسان با پوشش‌دهی^۳ و اتصالات عرضی بر روی غشاء فراصافش، نانوصافش را تشکیل می‌دهد. استفاده از کیتوسان برای اصلاح غشاء نانوصافش به منظور افزایش میزان دفع نمک نیکل سولفات و نیکل کلرید و شار جریان تراوا گزارش شده است. به دلیل وجود لایه فعال کیتوسان که حاوی گروه کربوکسی متیل است، میزان دفع نمک نیکل سولفات بیشتر از نمک نیکل کلرید گزارش شده است [۴۳ و ۴۲].

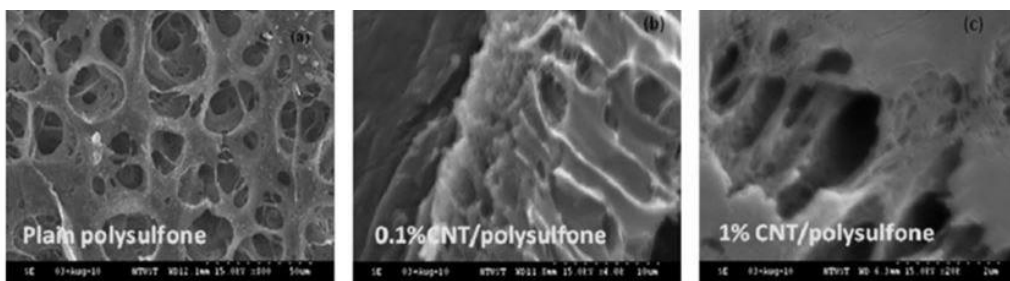
۴. اصلاح غشاء نانوصافش با استفاده از نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی، استوانه‌های نازک و طویل از جنس کربن هستند که در سال ۱۹۹۱ توسط سومیو لیجیما کشف شده‌اند. آن‌ها درشت‌مولکول‌های بزرگی‌اند که به دلیل اندازه، شکل و خواص فیزیکی قابل توجه‌شان منحصر به فردند. می‌توان آن‌ها را به عنوان یک صفحه گرافیتی (شبکه شش ضلعی کربن) مدور به شکل یک سیلندر تصور کرد. این ساختارهای جذاب، تحقیقات قابل توجهی را در سال‌های اخیر به خود اختصاص داده‌اند. در حال حاضر، هنوز خواص فیزیکی نانولوله‌ها در حال کشف و مورد بررسی‌اند. نانولوله‌ها محدوده بسیار وسیعی از خواص الکترونیکی، حرارتی و ساختاری را دارند که به انواع مختلف نانولوله‌ها (بر اساس قطر، طول، دستسائی^۴، پیچشی^۵) متفاوت است. نانولوله‌ها علاوه بر داشتن یک تک‌دیوار استوانه‌ای^۶ می‌توانند از دیواره‌های متعدد^۷ برخوردار باشند، به ترتیبی که یک استوانه درون استوانه دیگر قرار گیرد [۴۴].

اصلاح غشاء نانوصافش توسط نانولوله‌های کربنی نیز به منظور بهبود ویژگی‌های سطح غشاء و عملکرد آن گزارش شده است. مشکل

1. OH
2. NH₂
- 3 Coating
- 4 Chirality
5. Twist
6. SWCNT
7. MWCNTs

8. Fouling



شکل ۳. تصاویر میکروسکوب الکترونی غشاء پلی سولفون عامل دار شده با نانولوله های کربنی [۴۶].

۶. غشاءهای تجاری

در سال های اخیر تعداد زیادی غشاء تجاری به منظور حذف کروم و نیکل ارزیابی شده اند. این غشاءها فیلم های کامپوزیتی از جنس بسپارهای مختلفی اند که عموماً شامل گروه های باردارند. افزایش جداسازی یونهای کروم و نیکل از پساب به وسیله غشاءهای تجاری با تغییر پارامترهای عملیاتی گزارش شده است. در جدول (۴) فهرستی از غشاءهای تجاری بررسی شده در زمینه حذف کروم و نیکل، به همراه نتایج و سایر مشخصات مربوطه درج شده است.

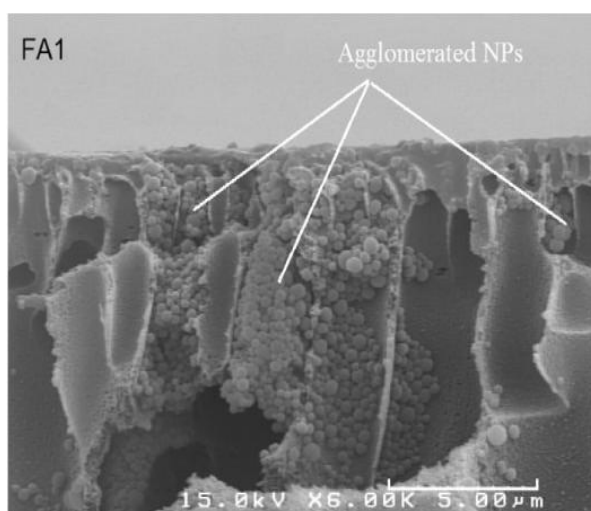
کاهش و در نتیجه میزان دفع و شار آب عبوری از غشاء را افزایش داد. پوشش دهی لایه انتخاب پذیر غشاء با بسپارهای عامل دار می تواند این مشکل را تا حدودی برطرف کند. در این راستا ژو و همکاران [۱۵] پلی آمیدوآمین^۱ را که دارای ساختاری متقارن و چندشاخه ای است به منظور پیوند زدن با لایه انتخاب پذیر بررسی کردند. این بسپار از تعداد زیادی گروه آمین^۲ روی شاخه های خود برخوردار است. به دلیل آب دوستی بسیار بالای این بسپار، خاصیت آب دوستی غشاء افزایش و نتیجه پدیده گرفتگی کاهش یافته است. میزان دفع این غشاء برای نیکل ۹۹٪ گزارش شده است.

جدول ۴. انواع غشاءهای تجاری بررسی شده به منظور حذف یونهای کروم و نیکل از پساب.

نام غشاء و شرکت سازنده	جنس لایه ها	فشار عملیاتی (bar)	یون هدف	میزان دفع (%)	مرجع
NF-300 (Permionics, Vadodara, India)	لایه رویی: پلی آمید لایه وسط: پلی سولفون لایه زیرین: پلی استر	۲۰-۴	Ni	۹۸	[۴۷]
NTR-7250 (Nitto Denko Co, Japan)	-	۰/۹۸-۴/۹	Ni	۸۸	[۳۷]
DI (Osmonics)	لایه پلی سولفون لایه اختصاصی لایه پلی آمید نازک	-	Cr	۹۶/۶	[۴]
Dk (Osmonics)	لایه پلی سولفون لایه اختصاصی لایه پلی آمید نازک	-	Cr	۹۴/۷	[۴]
NTR-7450 (Hydronautics)	لایه پلی سولفون لایه اختصاصی لایه پلی آمید نازک	۱۸-۶	Cr	< ۷۰	[۴]
NF-300 (Permionics, Vadodara)	پلی آمید	۲۰-۴	Ni	۹۸/۹	[۴۸]
HL (Osmonics, USA)	-	۸-۲	Ni	> ۹۵	[۴۹]
Nano-Pro- 3012	ملامین پلی آمین پلی اترسولفون	۳۰	Ni	۸۳-۱۰۰	[۵۰]
NF90	پلی آمید	۱۰	Ni	۹۳-۱۰۰	[۵۰]
CK (Osmonics)	سلولز استات	-	Cr	۸۰	[۵۱]
DL (Osmonics)	پلی پیرازین آمید	-	Cr	۹۶-۹۸	[۵۲]
HL (Osmonics)	پلی پیرازین آمید	-	Cr	۹۷-۹۸	[۵۲]

1. Poly Amidoamin (PAMAM)

2. NH₂



شکل ۴. نمایش کلوخه شدن و انباشت نانوذرات در مقداری بیش از حد بهینه در غشاء [۵۳].

۸. انجام آزمایشها در مقیاس نیمه صنعتی

مطالعات گسترده‌ای در زمینه‌ی تصفیه‌ی پساب با استفاده از غشاء در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است؛ اما برای مؤثر بودن یک روش باید بررسی شود که چه عوامل و ضرورت‌هایی در مقیاس نیمه صنعتی این فرایند باید در نظر گرفته شود.

به این منظور، امکان‌سنجی غشاء نانوصافش به منظور تصفیه آب حاصل از شست‌و شو در آخرین مرحله صنعت آبکاری در مقیاس نیمه صنعتی در سنگاپور بررسی شده و هدف نهایی دستیابی به آب یون‌زدایی شده با کیفیت بسیار بالا گزارش شده است. فرایند تصفیه در چهار مرحله انجام شده است: جداسازی پساب آخرین مرحله صنعت آبکاری، پیش تصفیه، مرحله حذف فلزات سنگین و مرحله پاکسازی نهایی با استفاده از رزین‌های تبادلگر یونی. در واقع، حذف فلزات سنگین هسته اصلی فرایند یاد شده است که از غشاء نانوصافش با مدول مارپیچی بهره گرفته شده است. میزان دفع فلزات سنگین نیکل، کروم و سایر فلزات از ۶۵ تا ۹۹ درصد، بسته به شرایط عملیاتی و ترکیب‌بندی مدول غشایی، متفاوت است. مرحله نهایی که توسط ستون رزین‌های تبادلگر یونی انجام شده، به منظور دستیابی به آب بدون یون است [۲۹].

۷. اصلاح غشاء نانوصافش با استفاده از نانوذرات

یکی دیگر از روش‌های اصلاح غشاء به منظور افزایش عملکرد غشاء، آمیختن آن با نانوذرات غیرآلی مانند آهن اکسید، تیتانیوم اکسید^۱، آلومینیوم اکسید^۲ و بنتونیت است. قرار دادن نانوذرات غیرآلی در ساختار غشاء می‌تواند استحکام و سختی غشاء، خاصیت آب‌دوستی، نفوذپذیری، میزان دفع و خاصیت ضد گرفتگی غشاء را افزایش دهد. نانوذرات فلزی^۳ مانند ذرات آهن اکسید، منگنز اکسید، سرب اکسید و تیتانیوم دی اکسید دارای سطح ویژه و گرایش زیاد به جذب فلزات سنگین از سیستم‌های آبی هستند. در زمینه تصفیه پساب و حذف فلزات سنگین با اصلاح نانوذرات، غلامی و همکاران حذف فلز سرب از طریق غشاء نانوصافش را گزارش داده‌اند [۵۳]. جنس غشاء انتخابی پلی‌وینیل کلراید آمیخته شده با سلولز استات و از نانوذرات آهن اکسید استفاده شده است. نتیجه افزودن این نانوذره، افزایش میزان دفع این فلز از پساب بوده است. در میان نانوذرات، نانوذرات آهن اکسید برای حذف فلزات سنگین از سیستم‌های آبی به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی خوب، خاصیت مغناطیسی و سازگاری زیستی کاربرد دارد و به‌منظور بهبود عملکرد غشاء مورد استفاده قرار می‌گیرد. غشاء پلی‌اتر سولفون اصلاح شده توسط نانوذرات پلی‌آنیلین / اکسید، به‌منظور افزایش میزان حذف یون مس از پساب نیز از جانب دارایی و همکاران بررسی شده و نتیجه آن را میزان دفع ۸ برابری نسبت به غشاء اصلاح نشده گزارش داده‌اند [۵۴]. در مبحث نانوذرات باید به این نکته توجه کرد که افزایش مقدار نانو ذره لزوماً به افزایش میزان دفع منجر نخواهد شد. مقادیر زیاد نانوذره به کلوخه شدن آن‌ها و توزیع کمترشان و نزدیکتر شدن فاصله آن‌ها به یکدیگر می‌انجامد و در نتیجه سطح مؤثر را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، مقادیر زیاد نانوذره باعث افزایش گرانیوی محلول ریخته‌گری می‌شود و کند شدن فرایند جدایی فاز را در پی دارد. در شکل (۴) توزیع نامناسب نانوذرات را مشاهده می‌کنید. از این رو توزیع مناسب نانوذرات یا عدم انباشت آن‌ها نقش مؤثری در ایجاد سایت‌های مناسب برای جذب فلزات سنگین بازی می‌کند.

1. TiO_2
2. Al_2O_3
3. Nanosized Metal Oxides (NMOs)

۹. پارامترهای عملیاتی تأثیرگذار بر کارایی غشاء نانوصافش

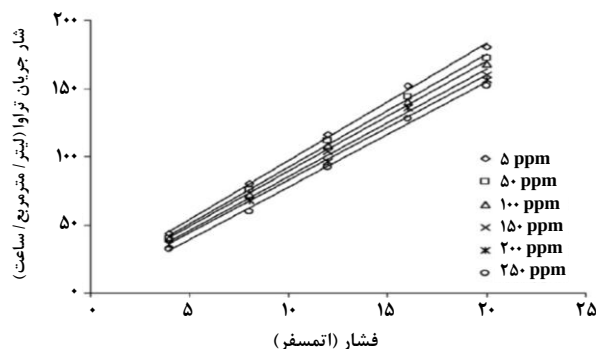
هدف سازندگان غشاء در حوزه تصفیه پساب حاوی فلزات سنگین، افزایش میزان دفع این فلزات و بالا بردن میزان جریان خروجی از غشاء (شار جریان تراوا) است که در قالب کارایی غشاء معرفی می‌شود. به همین دلیل، تأثیر پارامترهای عملیاتی گوناگونی چون فشار، pH، دما، غلظت یون‌های فلزی کروم و نیکل در خوراک و سایر موارد تأثیرگذار بر کارایی غشاء از جانب پژوهشگران مختلفی ارزیابی و آزمایش شده است. این پارامترها بر کارایی غشاء تأثیرهای متفاوتی دارند. لذا تغییر پارامترهای عملیاتی، ابزار مفیدی برای بررسی ویژگی‌های جداسازی و انتخاب شرایط بهینه پارامترهاست که در ادامه به آن پرداخته می‌شود.

۹.۱ اثر فشار

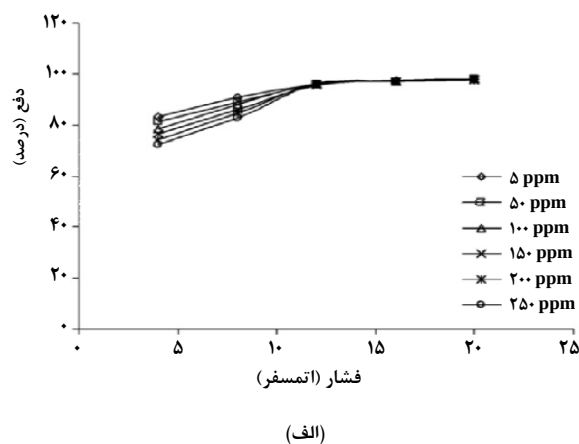
بنابر تحقیقات انجام شده در خصوص غشاءهای نانوصافش به منظور دفع فلزات سنگین، عموماً شار جریان تراوا با افزایش فشار زیاد می‌شود و این را می‌توان به نقش مهم پدیده‌های انتقال همرفتی^۱ و قطبش غلظت^۲ بر اثر افزایش فشار مرتبط دانست. اما روند تغییرات میزان دفع با فشار می‌تواند متغیر باشد. به بیان دیگر، نتایج بررسی‌ها حاکی از آن است که با افزایش فشار پدیده قطبش غلظت تشدید می‌شود و این امر کاهش میزان دفع را در پی دارد. اما از سوی دیگر، افزایش فشار به افزایش انتقال از غشاء از طریق جریان همرفتی می‌انجامد و در نتیجه میزان دفع افزایش می‌یابد. در واقع، برآیند این دو پدیده می‌تواند در میزان دفع فلزات سنگین و پیروی آن از فشار تأثیر گذار باشد [۳۸]. در شکل (۵)، روند تغییرات شار جریان تراوا به تناسب فشار را برای غلظت‌های مختلف نیکل در خوراک مشاهده می‌کنید. مطابق شکل (۵) شار جریان تراوا به طور خطی با فشار افزایش می‌یابد و حاکی از آن است که تأثیر قطبش غلظت در سیستم مورد بررسی، ناچیز است. همچنین در شکل (۶) - (الف) روند تغییرات دفع نیکل با افزایش فشار را مشاهده می‌کنید که حاکی از افزایش میزان دفع به تناسب فشار تا مقادیر حدود ۱۲ اتمسفر، و سپس ثابت ماندن آن در فشارهای بالاتر است. محققان علت این امر را افزایش نقش انتقال همرفتی نسبت به نفوذ یون‌ها بیان کرده‌اند [۴۷].

1. Convective Transport
2. Concentration Polarization

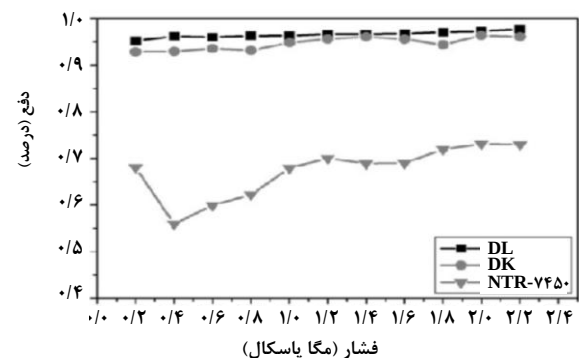
در شکل (۶) - (ب)، روند تغییرات دفع یون کروم به تناسب فشار برای سه نوع غشاء نانوصافش را مشاهده می‌کنید. همان گونه که پیداست، افزایش فشار تأثیر بسیار اندکی بر افزایش میزان دفع این یون می‌گذارد. این نتیجه می‌تواند به این دلیل باشد که افزایش فشار منجر به افزایش نفوذ آب می‌شود، نفوذ در حالی که تأثیری بر ضریب نفوذ یون کروم ندارد، و از این رو میزان یونهای عبور کرده از غشاء در مقایسه با مولکولهای آب بسیار کمتر می‌شود [۴].



شکل ۵. تأثیر فشار بر شار جریان تراوا برای خوراک حاوی نیکل با غلظت‌های مختلف [۴۷].



(الف)

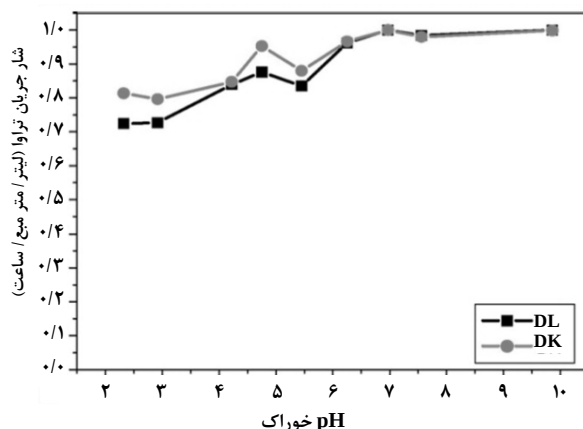
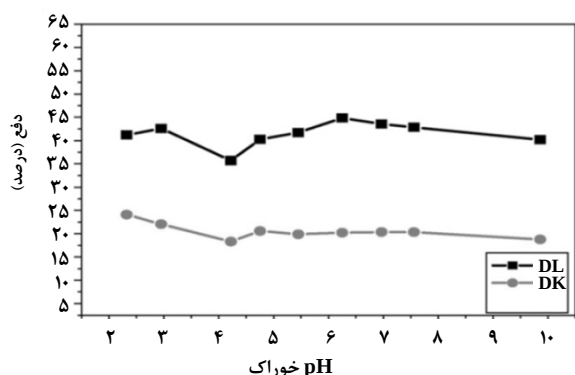


(ب)

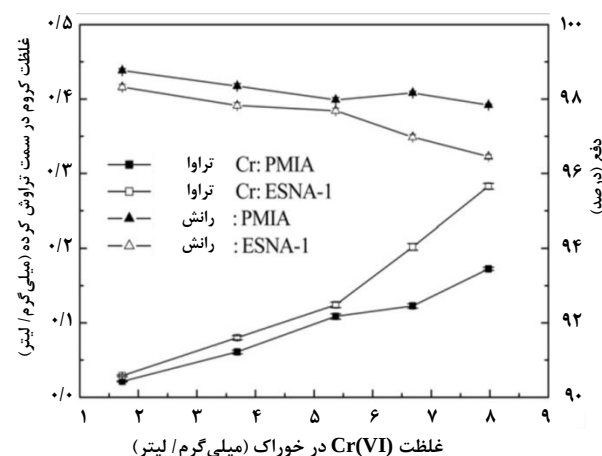
شکل ۶. تأثیر فشار بر میزان دفع: (الف) نیکل (ب) کروم از طریق غشاءهای نانوصافش [۴۷].

۲.۹ اثر غلظت خوراک

مطابق شکل (۵) نیز نمایش داده شد، افزایش غلظت خوراک حاوی نیکل منجر به کاهش شار جریان تراوا شده است. دلیل این امر را می توان به افزایش اختلاف غلظت بین دو سوی غشاء و در پی آن، افزایش فشار اسمزی سمت خوراک نسبت داد. در واقع، افزایش فشار اسمزی سمت خوراک مانعی مهم در مقابل نیروی محرکه تراوایی به شمار می رود. مقادیر دفع نیکل در غلظتهای مختلف آن در خوراک نیز حاکی از کاهش میزان دفع با افزایش غلظت خوراک است (شکل (۶) - الف). این پدیده در غشاهای نانوصافش رایج است و یکی از عوامل آن قطبش غلظت است. در شکل (۷) نیز تأثیر افزایش غلظت خوراک بر میزان دفع کروم توسط چند نمونه غشاء نانوصافش را مشاهده می کنید. افزایش غلظت خوراک یک لایه از کاتیون ها در طرف فشار بالای غشاء تشکیل می دهد. این لایه بارهای منفی را خنثی می کند. در نتیجه، مجموع بارهای نهایی غشاء کاهش می یابد و رانش بین غشاء و آنیون ها کاهش می یابد که می تواند عبور آسان یونها از غشاء را امکان پذیر کند. البته، این امر برای غشاهای اسمز معکوس، نانوصافش و فراصافش نیز صادق است. به بیان دیگر، می توان نتیجه گرفت که دستیابی به شار و میزان دفع بالا در غلظتهای کم امکان پذیر است [۳۸ و ۴۷ و ۴۸ و ۵۵].



شکل ۸. تأثیر pH خوراک بر میزان دفع یون کروم و شار جریان تراوا با خوراک پساب آبکاری توسط دو نوع غشاء نانوصافش (DL و DK) با لایه فعال پلی آمیدی [۴].



شکل ۷. تأثیر غلظت خوراک بر میزان دفع کروم توسط چند نمونه غشاء نانوصافش [۱۲].

۳.۹ اثر pH خوراک

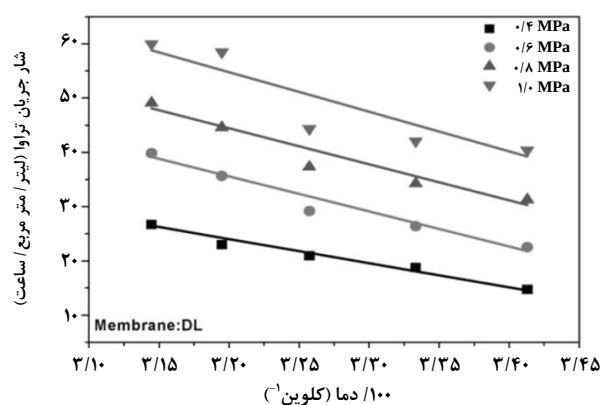
نتایج تحقیقات و بررسی ها حاکی از آن است که میزان دفع غشاهای نانوصافش و اسمز معکوس در pH های پایین تر کاهش

۹. اثر زمان

با افزایش سرعت متقاطع مشاهده شده است. در هر صورت، استحکام مکانیکی غشاء، و ساختار سامانه جداسازی، تعیین کننده میزان سرعت مجاز است. توجه به این نکته ضروری است که بالابردن سرعت بیش از میزان مجاز ممکن است به شکستگی غشاء و مازول آن منجر شود [۵۶ و ۱۲].

۹.۶ اثر دما

مطابق شکل (۱۰)، افزایش دمای فرایند به افزایش شار جریان تراوا می انجامد. اما میزان دفع وابستگی زیادی به دمای فرایند ندارد [۱۴ و ۴]. چون افزایش دما به کاهش گرانیوی و در نتیجه سهولت عبور جریان از غشاء منجر می شود، افزایش ضریب نفوذ حلال در غشاء و در نتیجه تحرک زنجیره بسپاری را می توان دلیل دیگر افزایش شار عبوری دانست.

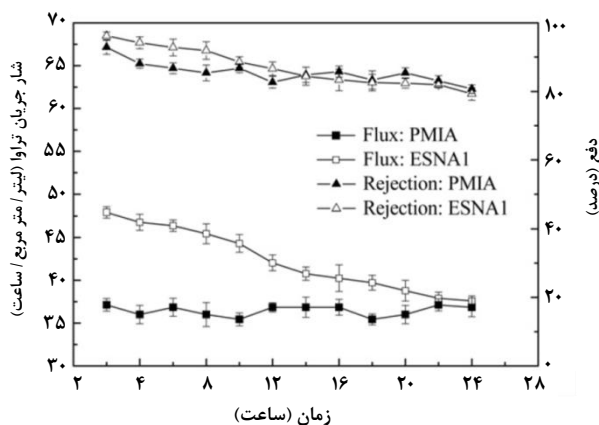


شکل ۱۰. اثر دما بر شار جریان تراوا در فشارهای مختلف برای خوراک حاوی پساب آبکاری [۴].

۹.۷ استحکام یونی

تأثیر قدرت یونی بر میزان دفع فلز کروم و نیکل با افزودن نمک های مختلفی چون سدیم نیترات و سدیم کلرید در غلظت های مختلف سنجیده می شود. مشاهده شده است که با افزایش غلظت این نمک ها در خوراک، میزان دفع فلز نیکل کاهش یافته است [۵۷]. در واقع، افزایش غلظت نمک ها در خوراک باعث تشکیل لایه کاتیونی از Na^+ در نزدیکی سطح غشاء می شود و به خنثی شدن بار منفی سطح غشاء می انجامد. در نتیجه، بار کل سطح غشاء کاهش می یابد و عبور یون ها از درون غشاء تسهیل می شود.

معمولاً با گذشت زمان، شار جریان تراوا کاهش می یابد و این امر عمدتاً ناشی از پدیده گرفتگی و قطبش غلظت است [۱۲ و ۴]. در طول زمان با افزایش تدریجی غلظت خوراک، فشار اسمزی هم به تدریج افزایش می یابد، ضمن این که گرفتگی غشاء جدی تر می شود و در نتیجه کاهش شار جریان تراوا رخ می دهد. معمولاً، هرچه سطح غشاء دارای ناهمواری بیشتری باشد، گرفتگی و قطبش غلظت افزایش می یابد و کاهش شار تشدید می شود. در شکل (۹) تأثیر زمان بر شار جریان تراوا و میزان دفع یون کروم شش ظرفیتی در دو نمونه غشاء های نانوصافش را مشاهده می کنید. همانگونه که از نتایج پیداست، غشاء های نانوصافش ارائه شده توانسته اند میزان دفع خود را در بازه زمانی ۲۴ ساعته در حداقل ۸۰٪ حفظ کنند.



شکل ۹. تأثیر زمان فرایند بر شار جریان تراوا و دفع یون کروم شش ظرفیتی توسط دو نوع غشاء نانوصافش [۱۲]

۹.۵ اثر سرعت متقاطع

در فرایندهای نانوصافش، تأثیر سرعت متقاطع عموماً به منظور کمینه کردن پدیده قطبش غلظت در طول فرایند مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج حاکی از آن است که میزان دفع با افزایش سرعت، افزایش می یابد که اصلی ترین دلیل آن می تواند افزایش ضریب انتقال جرم باشد. همچنین، زمانی که سرعت متقاطع جریان افزایش می یابد، اختلاف بین میزان دفع مشاهده شده با میزان دفع واقعی کمتر می شود و این امر حاکی از آن است که تأثیرات قطبش غلظت با افزایش سرعت کاهش می یابد. این رفتار را می توان با افزایش ضریب انتقال جرم در لایه قطبش با افزایش سرعت متقاطع توضیح داد. در مواردی هم تغییر ناچیزی بر میزان دفع و شار عبوری

۱۰. نتیجه گیری کلی

کروم و نیکل به دلیل آثار ضدخوردگی، زیبایی، استحکام، و مقاومت در برابر عوامل شیمیایی که به قطعات می‌دهند، به طور گسترده در فرایند آبکاری برای پوشش‌دهی به کار گرفته می‌شوند. چون بعد از فرایند آبکاری قطعات شست‌وشو می‌شود پساب حاصل از این صنایع حاوی غلظت زیادی از این فلزات است. به دلایل زیست محیطی، این پساب‌ها باید تصفیه شوند. نانوصافش با برخورداری از مزایایی چون مصرف انرژی بهینه، عدم نیاز به مواد شیمیایی، سادگی فرایند و کارایی بالا گزینه مناسبی برای تصفیه محسوب می‌شود. به منظور افزایش میزان دفع کروم و نیکل و شار جریان تراوا در غشاء نانوصافش، معمولاً اصلاحاتی چون استفاده از کیتوسان، اصلاح سطحی، نانوذره، نانو لوله، پوشش‌دهی با بسپارهای آبدوست و مانند آنها، به منظور بهبود خواص غشاء انجام می‌شود. بنابر نتایج مطالعات صورت گرفته، این اصلاحات بر کارایی غشاء تأثیرات مثبتی داشته‌اند و به افزایش میزان دفع غشاء به بیش از ۹۰٪ و افزایش شار عبوری از غشاء منجر شده‌اند. برخی اصلاحات چون استفاده از بسپارهای آبدوست و استفاده از نانوذرات به دلیل این که گرفتگی را در غشاء کاهش داده‌اند، به افزایش آبدوستی غشاء و در نتیجه افزایش شار جریان تراوا انجامیده‌اند. هر کدام از اصلاحات یاد شده، به نوعی منجر به افزایش میزان کارایی غشاء شده‌اند که بنابر دسترس‌پذیری منابع و امکانات موجود می‌توانند به کار گرفته شوند. علاوه بر پارامترهای ساخت و اصلاح غشاء، تغییر پارامترهای عملیاتی هم تأثیرات چشمگیری بر کارایی غشاء داشته‌اند. افزایش فشار عملیاتی و دما منجر به افزایش شار جریان تراوا می‌شود، در حالی که تأثیر اندکی بر میزان دفع داشته‌اند. pH خوراک بسته به نوع بار و جنس غشاء، تأثیرات مختلفی بر میزان دفع غشاء داشته است. افزایش غلظت خوراک و وجود چند یون در خوراک به دلیل ایجاد پدیده گرفتگی منجر به کاهش شار جریان تراوا و در اکثر موارد، کاهش میزان دفع می‌شود. سرعت جریان خوراک ورودی در مواردی تأثیر اندک بر کارایی غشاء و در مواردی نیز منجر به افزایش کارایی غشاء شده است. با گذشت زمان، به دلیل پدیده گرفتگی و قطبش غلظتی، میزان شار جریان تراوا و دفع توسط غشاء کاهش می‌یابد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که در صورت اصلاح مناسب غشاء با روش‌های یاد شده و تعیین شرایط

عملیاتی بهینه، نانوصافش غشایی مناسب برای تصفیه پساب صنایع آبکاری است که به لحاظ مصرف انرژی نسبت به اسمز معکوس مزیت دارد و به دلیل عدم نیاز به عوامل کمپلکس‌کننده و در نتیجه کاهش هزینه ضمن کارایی بالا نسبت به فراصافش بهبود یافته در جایگاه اقتصادی بهتری قرار دارد.

مراجع

- [1] Qin, J. J., Oo, M. H., Wai, M. N., Ang, C. M., Wong, F. S., Lee, H., "A dual membrane UF/RO process for reclamation of spent rinses from a nickel-plating operation-a case study". *Water Research*, 37(13): p. 3269-3278, (2003).
- [۲] بشارت، ا.، مهندسی آبکاری فلزات. "مهندسی آبکاری فلزات". طراح، (۱۳۸۸).
- [3] Martinkovič, M., Kottfer, D., Ferdinandy, M., Maňková, I., "The characterization of electroplated Cr coating". *Mater. Sci. Technol*, 2: p. 31-37, (2011).
- [4] Wang, Z., Liu, G., Fan, Z., Yang, X., Wang, J., Wang, S., "Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration". *Journal of Membrane Science*, 305(1): p. 185-195, (2007).
- [5] Mohammad, A. W., Othaman, R., Hilal, N., "Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating". *Desalination*, 168: p. 241-252, (2004).
- [6] Kumar, G. S., Thatheyus, A., "Bioremediation of Chromium, Nickel and Zinc in Electroplating Effluent by *Escherichia coli*". *Annual Review & Research in Biology*, 3(4), (2013).
- [7] Machado, M. D., Soares, H. M., Soares, E. V., "Removal of chromium, copper, and nickel from an electroplating effluent using a flocculent brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*". *Water, Air, & Soil Pollution*, 212(1-4): p. 199-204, (2010).
- [8] Chen, C. S., Huang, Y. J., Huang, Y. H., "Treatment of lead frame nickel-plating wastewater with newly designed electrodeposition reactor". *Sustainable Environment Research*, 21(6): p. 341-345, (2011).
- [9] Srisuwan, G., Thongchai, P., "Removal of heavy metals from electroplating wastewater by membrane". *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 24: p. 965-976, (2002).
- [10] Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., Belgaid, J. E., "Treatment of electroplating wastewater containing Cu 2+, Zn 2+ and Cr (VI) by electrocoagulation". *Journal of Hazardous Materials*, 112(3): p. 207-213, (2004).
- [11] Boricha, A. G., Murthy, Z., "Preparation and performance of N, O-carboxymethyl chitosan-polyether sulfone composite nanofiltration membrane in the separation of nickel ions from aqueous solutions". *Journal of applied polymer science*, 110(6): p. 3596-3605, (2008).

- [12] Ren, X., Zhao, C., Du, S., Wang, T., Luan, Z., Wang, J., Hou, D., "Fabrication of asymmetric poly (< i> m</i>-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium (VI) removal". Journal of Environmental Sciences, 22(9): p. 1335-1341, (2010).
- [13] Hawley, L., Deeb, A., Kavanaugh, C., Jacobs, R., "Treatment technologies for chromium (VI)". Chromium (VI) handbook. CRC Press, Boca Raton: p. 275-310, (2004).
- [14] Abhang, R. M., Wani, K. S., Patil, V. S., Pangarkar, B. L., Parjane, S. B., "Nanofiltration for Recovery of Heavy Metal Ions from Waste Water-A Review". International Journal of Research in Environmental Science and Technology, 3: p. 29-34, (2013).
- [15] Zhu, W.-P., Gao, J., Sun, S.-P., Zhang, S., Chung, T.-S., "Poly (amidoamine) dendrimer (PAMAM) grafted on thin film composite (TFC) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metal removal". Journal of Membrane Science, 487: p. 117-126, (2015).
- [16] Benito, Y., Ruiz, M., "Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater". Desalination, 142(3): p. 229-234, (2002).
- [17] Ipek, U., "Removal of Ni (II) and Zn (II) from an aqueous solution by reverse osmosis". Desalination, 174(2): p. 161-169, (2005).
- [18] Katsou, E., Malamis, S., Haralambous, K. J., Loizidou, M., "Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater". Journal of Membrane Science, 360(1): p. 234-249, (2010).
- [19] Akita, S., Castillo, L. P., Nii, S., Takahashi, K., Takeuchi, H., "Separation of Co (II)/Ni (II) via micellar-enhanced ultrafiltration using organophosphorus acid extractant solubilized by nonionic surfactant". Journal of Membrane Science, 162(1): p. 111-117, (1999).
- [20] Aliane, A., Bounatiro, N., Cherif, A., Akretche, D., "Removal of chromium from aqueous solution by complexation-ultrafiltration using a water-soluble macroligand". Water research, 35(9): p. 2320-2326, (2001).
- [21] Aroua, M. K., Zuki, F. M., Sulaiman, N. M., "Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration". Journal of hazardous materials, 147(3): p. 752-758, (2007).
- [22] Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, P., Jaya, N., Mohan, D., Raajenthiran, M., "Removal of chromium from aqueous solution using cellulose acetate and sulfonated poly (ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes". Journal of Hazardous Materials, 139(1): p. 44-49, (2007).
- [23] Bade, R., Lee, S. H., "A review of studies on micellar enhanced ultrafiltration for heavy metals removal from wastewater". Journal of Water Sustainability, 1(1): p. 85-102, (2011).
- [24] Barakat, M., "Removal of Cu (II), Ni (II) and Cr (III) Ions from Wastewater Using Complexation-Ultrafiltration Technique". Journal of Environmental Science and Technology, 1(3): p. 151-156, (2008)
- [25] Barakat, M., Schmidt, E., "Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater". Desalination, 256(1): p. 90-93, (2010).
- [26] Nouzaki, K., Nagata, M., Arai, J., Idemoto, Y., Koura, N., Yanagishita, H., Negishi, H., Kitamoto, D., Ikegami, T., Haraya, K., "Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment". Desalination, 144(1): p. 53-59, (2002).
- [27] Hafiane, A., Lemordant, D., Dhahbi, M., "Removal of hexavalent chromium by nanofiltration". Desalination, 130(3): p. 305-312, (2000).
- [28] Ozaki, H., Sharma, K., Saktaywin, W., "Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters". Desalination, 144(1): p. 287-294, (2002).
- [29] Wong, F.-S., Qin, J.-J., Wai, M., Lim, A., Adiga, M., "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): p. 41-51, (2002).
- [30] Wu, B., Li, X., Wang, H., Xue, X., Li, J., "Full-scale Application of an Integrated UF/RO System for Treatment and Reuse of Electroplating Wastewater". Journal of Water Sustainability, 2(3): p. 185-191, (2012).
- [31] Katsou, E., Malamis, S., Haralambous, K., "Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes". Journal of hazardous materials, 182(1): p. 27-38, (2010).
- [32] Muthukrishnan, M., Guha, B., "Heavy metal separation by using surface modified nanofiltration membrane". Desalination, 200(1): p. 351-353, (2006).
- [33] Chen, S. H., Chang, D. J., Liou, R. M., Hsu, C. S., Lin, S. S., "Preparation and separation properties of polyamide nanofiltration membrane". Journal of applied polymer science, 83(5): p. 1112-1118, (2002).
- [34] Homayoonfal, M., Akbari, A., Mehrnia, M. R., "Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening". Desalination, 263: p. 217-225, (2010).
- [35] Mansourpanah, Y., Madaeni, S., Rahimpour, A., Farhadian, A., Taheri, A., "Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO₂ photo-catalyst: Performance, characterization and fouling-resistant capability". Journal of Membrane Science, 330(1): p. 297-306, (2009).
- [36] Saljoughi, E., Mousavi, S. M., "Preparation and characterization of novel polysulfone nanofiltration membranes for removal of cadmium from contaminated water". Separation and Purification Technology, 90: p. 22-30, (2012).
- [37] Ahn, K. H., Song, K. G., Cha, H. Y., Yeom, I. T., "Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration". Desalination, 122(1): p. 77-84, (1999).

- [38] Al-Rashdi, B., Johnson, D., Hilal, N., "Removal of heavy metal ions by nanofiltration". *Desalination*, 315: p. 2-17, (2013).
- [39] Gherasim, C. V., Mikulášek, P., "Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration". *Desalination*, 343: p. 67-74, (2014).
- [40] Saljoughi, E., Amirilargani, M., Mohammadi, T., "Effect of PEG additive and coagulation bath temperature on the morphology, permeability and thermal/chemical stability of asymmetric CA membranes". *Desalination*, 262(1): p. 72-78, (2010).
- [41] Agboola, O., Maree, J., Mbaya, R., "Characterization and performance of nanofiltration membranes". *Environmental chemistry letters*, 12(2): p. 241-255, (2014).
- [42] Boricha, A. G., Murthy, Z., "Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent". *Separation and purification technology*, 65(3): p. 282-289, (2009).
- [43] Miao, J., Chen, G., Gao, C., Lin, C., Wang, D., Sun, M., "Preparation and characterization of N -carboxymethyl chitosan (NOCC)/polysulfone (PS) composite nanofiltration membranes". *Journal of membrane science*, 280(1): p. 478-484, (2006).
- [44] Scoville, C., Cole, R., Hogg, J., Farooque, O., Russell, A., "Carbon Nanotubes".
- [45] Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Khalili, S., Mollahosseini, A., Zirepour, A., Rajaeian, B., "Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane". *Desalination*, 286: p. 99-107, (2012).
- [46] Shah, P., Murthy, C., "Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal". *Journal of Membrane Science*, 437: p. 90-98, (2013).
- [47] Murthy, Z., Chaudhari, L. B., "Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters". *Journal of hazardous materials*, 160(1): p. 70-77, (2008).
- [48] Chaudhari, L. B., Murthy, Z., "Separation of Cd and Ni from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model". *Journal of hazardous materials*, 180(1): p. 309-315, (2010).
- [49] Wahab Mohammad, A., Othaman, R., Hilal, N., "Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating". *Desalination*, 168: p. 241-252, (2004).
- [50] Agboola, O., Maree, J., Mbaya, R., Kolesnikov, A., Sadiku, R., Verliefe, A., D'Haese, A., "Microscopical characterizations of nanofiltration membranes for the removal of nickel ions from aqueous solution". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(4): p. 731-742, (2015).
- [51] Religa, P., Kowalik, A., Gierycz, P., "Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater". *Journal of hazardous materials*, 186(1): p. 288-292, (2011).
- [52] Religa, P., Kowalik-Klimczak, A., Gierycz, P., "Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium (III) recovery from salt mixture solution". *Desalination*, 315: p. 115-123, (2013).
- [53] Gholami, A., Moghadassi, A., Hosseini, S., Shabani, S., Gholami, F., "Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4): p. 1517-1522, (2014).
- [54] Daraei, P., Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Salehi, E., Khadivi, M., Moradian, R., Astinchap, B., "Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced performance for Cu(II) removal from water". *Journal of Membrane Science*: p. 250-259, (2012).
- [55] Rautenbach, R., Gröschl, A., "Separation potential of nanofiltration membranes". *Desalination*, 77: p. 73-84, (1990).
- [56] Gherasim, C. V., Mikulášek, P., "Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration". *Desalination*, (2013).
- [57] Ballet, G., Hafiane, A., Dhahbi, M., "Influence of operating conditions on the retention of nickel in water by nanofiltration". *Desalination and Water Treatment*, 9(1-3): p. 28-35, (2009).