

تصفیه درجای آلاینده سرب توسط نانوذرات آهن با روکش نیکل

محمد رضا فدائی تهرانی^۱، منوچهر وثوقی^۲، ابوالفضل شمسانی^۳، ندا مهین خاکی^۴

۱- دانش‌آموخته دکترا، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران (نویسنده مسئول) ۰۹۱۲۶۳۹۳۰۳۶ fadaei@mehr.sharif.edu

۲- استاده، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۳- استاده، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۴- کارشناس ارشد مهندسی عمران، پژوهشکده بین‌المللی زلزله‌شناسی و مهندسی زلزله، تهران، ایران

(دریافت ۹۳/۳/۴ پذیرش ۹۳/۷/۲۷)

چکیده

در این پژوهش توانایی نانوذرات دو فلزی آهن با روکش نیکل در تصفیه درجای آب آلوده به سرب دو ظرفیتی مطالعه شد. ابتدا نانوذرات سنتز شد و سوسپانسیون آن به کمک بیوپلیمر نشاسته پایدار شد و سپس آزمایش‌های ارزیابی توانایی آن برای حذف آلاینده سرب در دو گروه جریان منقطع و جریان پیوسته انجام گرفت. بر اساس نتایج آزمایش‌های منقطع، واکنش حذف سرب دو ظرفیتی بر مدل شبه مرتبه اول انطباق داشته و ثابت سرعت واکنش آن به صورت تابعی از pH محلول و نسبت استکیومتری بین آهن و سرب، در محدوده ۰/۱ تا ۰/۳۵ گرم/میلی‌گرم/دقیقه تغییرات داشت. بر مبنای آزمایش‌های جریان پیوسته سرعت تراوش، مقدار و تازگی نانوذرات آهن و نوع دانه‌های محیط متخلخل متغیرهای اصلی تأثیرگذار در حذف درجای سرب دو ظرفیتی محسوب می‌شوند. حداکثر راندمان حذف سرب دو ظرفیتی در آزمایش‌های منقطع و جریان پیوسته در مدل آزمایشگاهی به ترتیب ۹۵ و ۸۰ درصد به دست آمد. بر اساس یافته‌های این پژوهش، نانوذرات آهن با روکش نیکل، برای تصفیه درجای آب زیرزمینی آلوده به سرب دو ظرفیتی، کارایی بالایی ندارند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات آهن با روکش نیکل، آلاینده سرب، تصفیه درجا، آب زیرزمینی

۱- مقدمه

یون‌های فلزات سنگینی نظیر کروم، کادمیم و سرب از نظر شدت آلودگی در گروه آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند. سرب به طور طبیعی در محیط زیست وجود دارد ولی در اکثر موارد، آلودگی سرب حاصل فعالیت‌های بشری از قبیل پساب صنایع باتری‌سازی، رنگرزی، زباله‌های خانگی، صنایع غذایی و کاربرد در تولید بنزین است [۱]. از عوارض منفی افزایش غلظت سرب در بدن می‌توان به اختلال بیوسنتز هموگلوبین و کم‌خونی، افزایش فشار خون، آسیب به کلیه، سقط جنین و نارسایی نوزاد، اختلال سیستم عصبی، آسیب به مغز، ناباروری مردان، کاهش قدرت یادگیری و اختلالات رفتاری در کودکان اشاره نمود [۲]. سازمان بهداشت جهانی^۱، حد مجاز برای تخلیه آلاینده سرب به آب‌های سطحی را ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر و برای آب‌های آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین نموده است. در استاندارد آب آشامیدنی ایران نیز حد مجاز سرب در آب آشامیدنی برابر ۰/۰۵ میلی‌گرم در

لیتر تعیین شده است [۳].

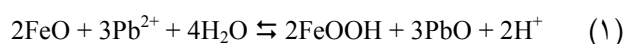
حذف سرب از آب و پساب با روش‌های فیزیکی، شیمیایی و گاهی بیولوژیکی صورت می‌گیرد که از این دسته می‌توان اسمز معکوس، تبادل یونی، الکترودیالیز، ترسیب شیمیایی، جذب سطحی و در نهایت جذب بیولوژیکی را نام برد که به صورت "غیر درجا" قابل انجام است و کاربرد عملی این روش‌ها برای بهبود کیفیت منابع آب زیرزمینی آلوده به علت هزینه‌های بالای پمپاژ و تصفیه، اقتصادی نیست [۴].

امروزه با رشد جمعیت و صنعت، نیاز فزاینده به آب‌های زیرزمینی بیشتر به چشم می‌خورد. از یک سو رشد روز افزون فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی و از سوی دیگر عدم توجه به استانداردهای محیط زیستی موجب ورود مقادیر زیادی از آلاینده‌های مختلف به منابع آب زیرزمینی و تخریب جدی آن شده است. به طوری که آلودگی خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی به وسیله آلاینده‌های آلی و معدنی یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های محیط زیستی قرن حاضر تلقی می‌شود. احیا و رفع آلودگی آب‌های زیرزمینی مخارج سنگینی را در پی داشته و نیازمند روش‌های

¹ World Health Organization (WHO)

پیچیده‌ای است. یکی از روش‌های به‌کار رفته برای حذف آلاینده‌های موجود در منابع آب زیرزمینی، پمپاژ آن به سطح زمین و تصفیه است که با هزینه بالا و موفقیت محدودی روبرو بوده است [۴].

در سال‌های اخیر کاربرد نانو مواد در حوزه محیط زیست به ویژه صنعت تصفیه آب و پساب توسعه یافته است. از این بین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) توجه زیادی را به خود معطوف ساخته به نحوی که طیف وسیعی از کاربردهای زیست‌محیطی را در حوزه فناوری نانو تحت تأثیر قرار داده است. واکنش پذیری بالای nZVI در نتیجه بالا بودن سطح تماس آن نسبت به آهن دانه‌ای است. بنابراین تراکم مکان‌های قابل واکنش روی سطح آن بالاتر است [۵]. با توجه به این واکنش‌پذیری بالا، توانایی نانوذرات آهن در حذف انواع آلاینده‌ها از منابع آبی نظیر فلزات سنگین، نیترات، سرب، تتراکلریدکربن و بنزن، آرسنیک و ترکیبات سمی ارگانیک مورد مطالعه قرار گرفته است [۶-۱۱]. پوندرو و همکاران در سال ۲۰۰۰ رابطه زیر را برای واکنش حذف سرب توسط نانوذرات آهن پیشنهاد نمودند [۱]



ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان دادند مکانیسم حذف سرب توسط نانوذرات آهن، احیای یون سرب دو ظرفیتی با انحلال پذیری بالا به سرب صفر ظرفیتی با انحلال پذیری نسبتاً کم در آب و سمیت پایین تر است. پس از احیای یون سرب، جذب سطحی آن به سمت نانوذرات آهن و جدایی از محلول شدت می‌یابد [۱۲]. در سال ۲۰۱۳ ژابین و همکاران با بررسی متغیرهای مؤثر بر فرایند حذف سرب توسط نانوذرات آهن، راندمان بالای تصفیه سرب با این روش را گزارش نمودند [۱۳].

پژوهش‌های قبلی مرتبط با موضوع حذف آلاینده سرب از آب توسط نانوذرات آهن، عمدتاً به صورت جریان منقطع بوده و به ویژه در شرایط جریان پیوسته در محیط متخلخل متناسب با شرایط واقعی جریان آب زیرزمینی، مطالعه چندانی صورت نگرفته است. به علاوه حذف سرب توسط نانوذرات دو فلزی آهن با روکش نیکل که با بیوپلیمر نشاسته پایدار شده باشند، تاکنون پژوهش نشده است. اهداف اصلی این مطالعه شامل موارد زیر بود:

۱- تولید نانوذرات دوفلزی آهن با روکش نیکل که سوسپانسیون (مخلوط) آن با نشاسته پایدار شده، S-nZVI/Ni، به نحوی که پایداری لازم برای تحرک پذیری و پخش در محیط‌های متخلخل را داشته باشد؛ ۲- بررسی سینتیک واکنش حذف سرب توسط نانوذرات آهن و ارزیابی متغیرهای اصلی مؤثر بر آن، و ۳- مطالعه

تأثیر مشخصه‌های جریان در محیط متخلخل بر راندمان حذف در جای سرب.

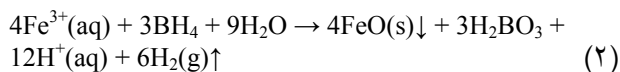
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در این مطالعه برای آماده‌سازی محلول سرب از انحلال نمک نیترات سرب در بافر تیروزیل و آب مقطر استفاده شد. نیترات سرب و سایر مواد شیمیایی نظیر NaBH_4 ، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با درجه خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک^۱ آلمان و بافر تیروزیل از صنایع شیمیایی اراک تهیه شد. همچنین در تمامی آزمایش‌ها برای اندازه‌گیری غلظت سرب از دستگاه جذب اتمی مدل واریان اسپکتر^۲ ساخت کشور آلمان واقع در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشگاه صنعتی شریف استفاده شد.

۲-۲- آماده‌سازی سوسپانسیون نانوذرات آهن

نانوذرات آهن با وجود قدرت بالای احیا کنندگی در بسیاری از موارد به دلیل نیروهای واندروالسی و جاذبه بین ذرات به صورت توده در آمده و ظرفیت احیاگری آن کاهش می‌یابد. در نتیجه افزایش پایداری سوسپانسیون نانوذرات یکی از نکات کلیدی برای استفاده عملی از آن در اهداف تصفیه و پاکسازی می‌باشد. تاکنون برای افزایش پایداری نانوذرات آهن از پایدارکننده‌های مختلفی نظیر پلی‌اتیلن‌گلیکول، ژئولیت، صمغ گوار و نشاسته استفاده شده است [۱۲]. در این پژوهش برای حفظ پایداری سوسپانسیون نانوذرات از بیوپلیمر نشاسته مطابق روش ارائه شده توسط فنگ‌هی و همکاران در سال ۲۰۰۵ استفاده شد [۱۴]. همچنین در مراحل مختلف این پژوهش، به منظور جلوگیری از اکسایش بیش از حد، نانوذرات آهن در محل و زمان انجام آزمایش‌ها ساخته شدند. برای آماده‌سازی سوسپانسیون نانوذرات، محلول ۰/۱۵ مولار سدیم بروهیدراید (NaBH_4) به آهستگی با سرعت ۱ تا ۲ میلی‌لیتر در دقیقه به محلول ۱۰ درصد نشاسته حاوی ۰/۱ مولار کلرید آهن ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) در دمای ثابت و اختلاط سریع (۴۰۰ rpm) اضافه شد. طی این واکنش یون فریک تحت تأثیر سدیم بروهیدراید به ذرات سیاه رنگ آهن صفر ظرفیتی (FeO) احیا شد. مسیر این واکنش عبارت است [۱۵]



برای افزودن فلز دوم یعنی نیکل، روی سطح نانوذرات آهن

¹ Merck

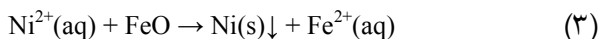
² Varian SpectrAA 220

دستگاه DLS مدل مالورن^۳ واقع در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف به دست آمدند. این نتایج نشان می‌دهند سطح نانوذرات آهن تولیدی با لایه‌ای از نیکل پوشانده شده و اندازه نانومواد سنتز شده در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر قرار دارد.

۲-۳- روش‌ها

آزمایش‌های جریان منقطع در ارلن‌های با گنجایش ۲۰۰ میلی‌لیتر انجام گرفت و برای آزمایش‌های با جریان پیوسته مطابق شکل ۲ از ستون شفاف از جنس پلکسی‌گلاس به قطر داخلی ۵۵ و طول ۶۵۰ میلی‌متر با محیط متخلخل شفاف از جنس دانه‌های شیشه‌ای استفاده شد. قبل از هر آزمایش در مدل ستون متخلخل شفاف، دانه‌های شیشه‌ای به مدت ۱۰ ساعت در محلول پراکسید هیدروژن مستغرق، سپس با آب دی‌یونیزه شستشو و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس برای ۲۴ ساعت خشک شدند [۱۷].

تشکیل شده در مرحله قبل، از محلول کلرید نیکل استفاده شد. این فرایند در شرایط اختلاط بسیار سریع صورت گرفته و در آن فلز نیکل روی سطح nZVI قرار می‌گیرد. این جایگذاری از مسیر زیر پیروی می‌نماید [۱۶]

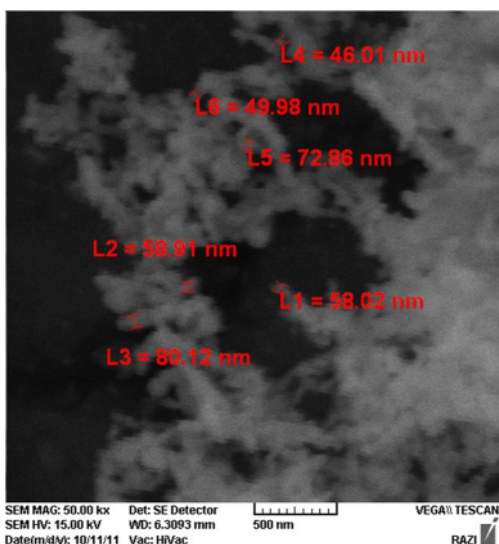


پس از انجام واکنش بالا، نانوذرات به کمک کاغذ صافی از محیط جداسازی و با آب دی‌یونیزه و اتانول سه مرتبه شستشو و خصوصیات آن با روش‌های XRD، SEM و DLS تعیین شد که نتایج آن در شکل ۱ ارائه شده است. این نتایج توسط دستگاه XRD مدل X'PertMPD ساخت شرکت پن آنالیتیکال^۱ واقع در مجموعه آزمایشگاهی کفا، دستگاه SEM مدل S4160 FE-SEM ساخت شرکت فیلیپس^۲ هلند واقع در دانشکده مواد دانشگاه تهران و

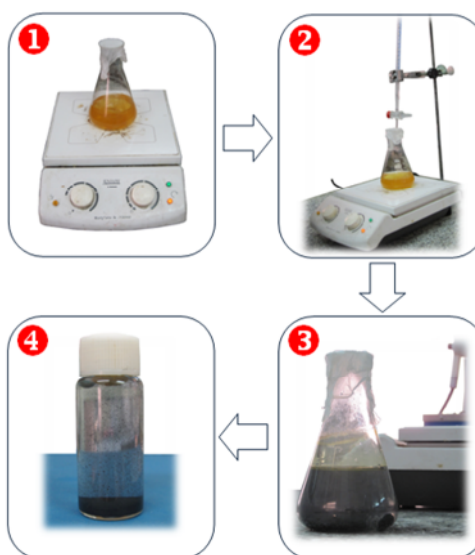
³ MRK656 Malvern

¹ PAN Analytical

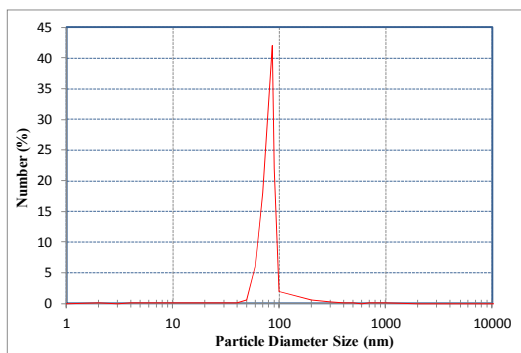
² Philips



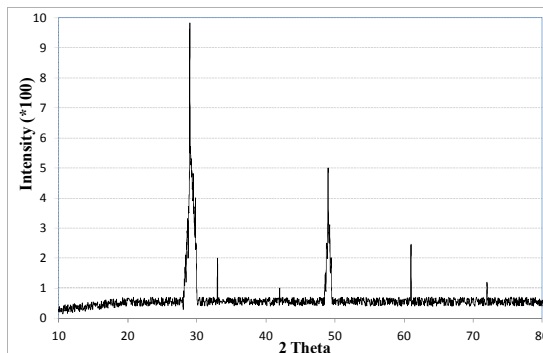
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱- مشخصات نانوذرات آهن/نیکل ساخته شده با نسبت $\text{W}_{\text{Ni}}/\text{W}_{\text{Fe}} = 3\%$. (الف) مراحل سنتز نانومواد، (ب) تصویر SEM، (ج) نمودار XRD، (د) نتایج DLS

جدول ۱- مشخصات و شرایط انجام آزمایش‌ها

گروه و شماره	متغیر مورد بررسی	مقادیر متغیر مورد بررسی			
۱-۱	pH محلول	۸	۶	۴	۲
۱-۲	غلظت S-nZVI/Ni (g/L)	۲/۰	۱/۰	۰/۵	۰/۲۵
۱-۳	غلظت اولیه سرب (mg/L)	۸۰۰	۴۰۰	۲۰۰	۱۰۰
۲-۱	مقدار تزریق nZVI (g)	۱۰	۵	۲	
۲-۲	سرعت تراوش (m/d)	۴۰	۲۰	۱۰	۵

که در این روابط

C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت بعد از جذب سرب، q_e میزان سرب جذب شده روی سطح nZVI بعد از فرایند جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم کل S-nZVI بر حسب گرم را نشان می‌دهند.

به منظور تحلیل فرایند جذب سطحی سرب روی نانوذرات آهن، از برازش داده‌های آزمایش‌ها در فرم خطی ایزوترم لانگمیر و ایزوترم فروندلیچ و برای بررسی سینتیک واکنش حذف سرب از مدل شبه مرتبه اول به صورت رابطه ۶ استفاده شد.

$$\ln(C/C_0) = -K_{obs}t \quad (۶)$$

که در آن

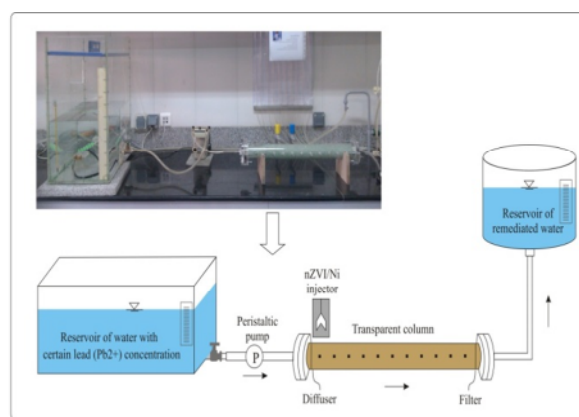
C غلظت فلز در فاز آبی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، K_{obs} ثابت سرعت مشاهده شده بر حسب یک بر دقیقه، و t زمان واکنش بر حسب دقیقه است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمایش‌های جریان منقطع

۳-۱-۱- تأثیر pH محلول بر راندمان حذف

برای بررسی تأثیر pH محلول بر راندمان حذف سرب توسط نانوذرات آهن ساخته شده در این تحقیق، آزمایش‌ها در محیط بافر با pH معادل ۲، ۴، ۶ و ۸ در شرایط یکسان (غلظت اولیه سرب ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت S-nZVI/Ni برابر ۰/۵ گرم در لیتر) انجام شد که نتایج به دست آمده در شکل ۳ و جدول ۲ ارائه شده است. این نتایج نشانگر تأثیر قابل توجه pH روی راندمان حذف سرب است. برای شرایطی که مقدار pH در محدوده ۴ تا ۶ قرار دارد، راندمان حذف بالا مشاهده شد به طوری که ظرف مدت ۶۰ دقیقه از شروع آزمایش، میزان حذف سرب از ۸۰ درصد فزونی یافت. در حالی که برای pH خارج از این محدوده، راندمان حذف به

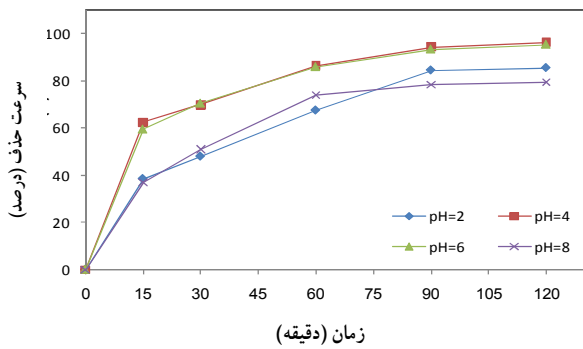


شکل ۲- عکس و تصویر شماتیک مدل ستون شفاف پر شده از دانه‌های شیشه‌ای

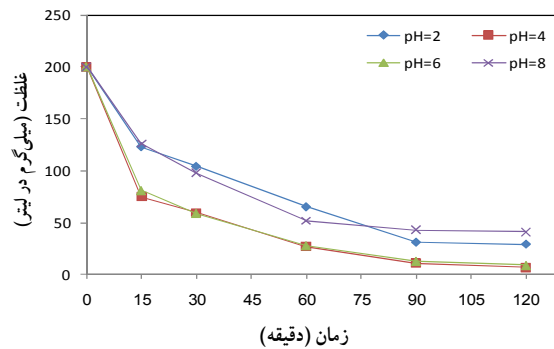
شرایط و مشخصات آزمایش‌های صورت گرفته برای دستیابی به اهداف این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است. این چیدمان آزمایش‌ها بر اساس سایر مطالعات مرتبط و همچنین انجام یک سری پیش‌آزمایش به نحوی طراحی شده است که با حداقل تعداد آزمایش، بتوان نتایج معتبر را در محدوده گسترده منطبق بر شرایط واقعی و نیاز صنعت به دست آورد. به دلیل تأثیر pH، آزمایش‌های جریان منقطع در محیط بافر تیروزیل و آزمایش‌های جریان پیوسته در ستون متخلخل با آب دوبار تقطیر صورت گرفت که در آن pH جریان به کمک محلول اسید کلریک ۰/۱ نرمال در حدود ۴ و دما نیز ۱۵ تا ۲۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. در این تحقیق برای تعیین میزان و ظرفیت جذب از روابط زیر استفاده شد

$$\text{درصد راندمان حذف} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (۴)$$

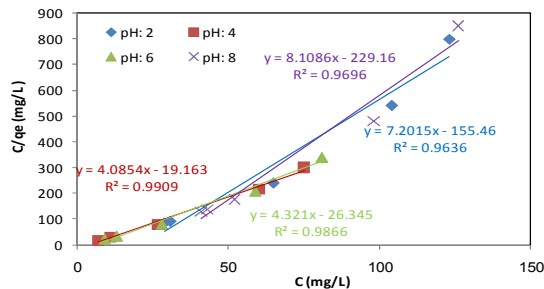
$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (۵)$$



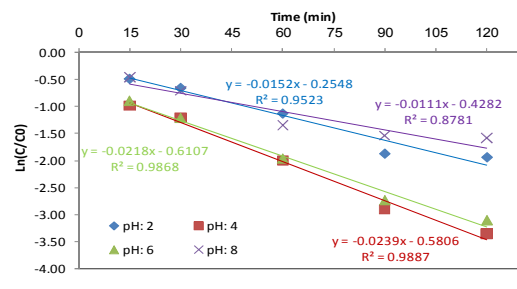
(ب)



(ف)



(د)



(ج)

شکل ۳- نتایج بررسی تأثیر pH محلول بر راندمان حذف، الف) غلظت سرب در طول آزمایش، ب) راندمان حذف، ج) برازش داده‌ها در مدل سینتیک شبه مرتبه اول، د) برازش داده‌ها در مدل جذب لانگمیر

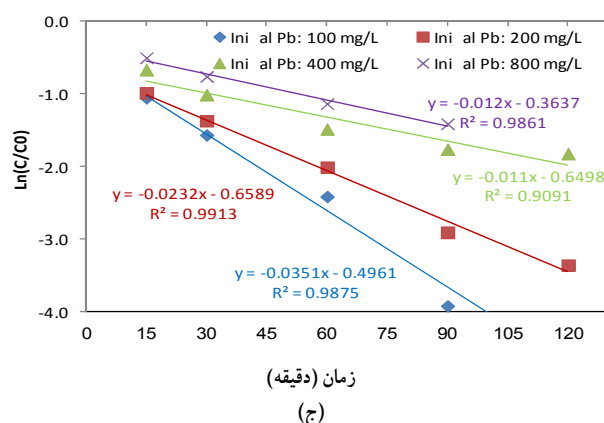
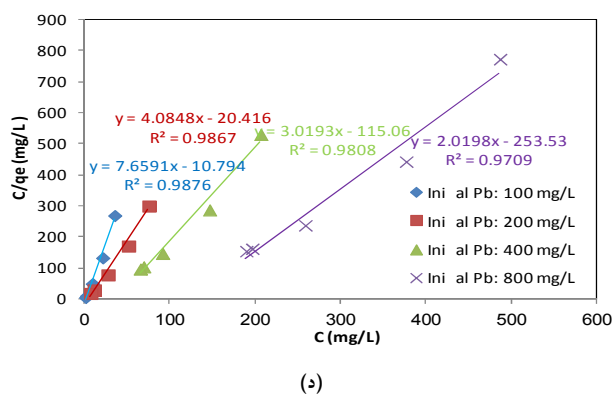
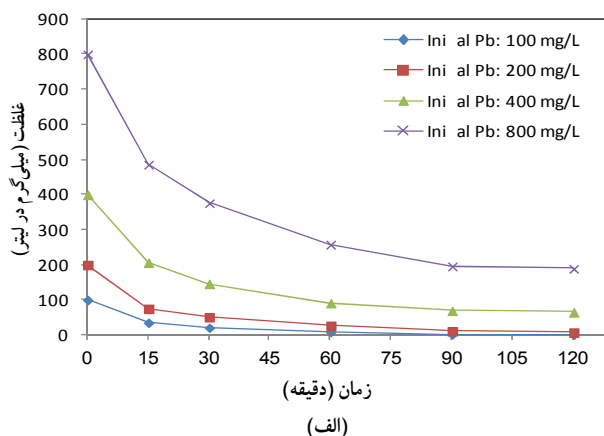
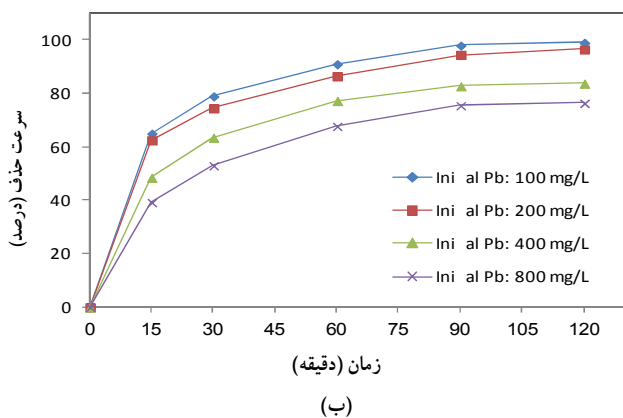
پایدار شده با نشاسته، در بازه ۸/۰ تا ۸/۵ قرار دارد [۱۸]. در pH های کمتر از نقطه بار صفر سطحی نانوذرات، بار سطحی مثبت و در pH های بالاتر از آن بار سطحی منفی است. در نتیجه در pH های بالاتر جذب بهتری را مشاهده می‌شود. از سوی دیگر واکنش احیای سرب توسط نانوذرات آهن نیز متأثر از pH محلول است. وجود H^+ در سمت راست واکنش احیا در رابطه ۱، نشانگر این است که شرایط اسیدی برای احیای شیمیایی سرب مناسب‌تر است.

جدول ۲- برازش نتایج آزمایش‌های بررسی تأثیر pH محلول در ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ

pH محلول بافر	۲/۰	۴/۰	۶/۰	۸/۰	
ایزوترم q_{max}	۰/۱۴	۰/۲۴	۰/۲۳	۰/۱۲	
لانگمیر K_L	۰/۰۵	۰/۲۱	۰/۱۶	۰/۰۴	
ایزوترم $1/n$	-۰/۵۱	-۰/۱۸	-۰/۲۱	-۰/۶۵	
فروندلیچ K_n	۱۹۹۶	۵۷۱	۶۲۹	۳۶۶۲	

۳-۱-۲- تأثیر غلظت اولیه آلاینده سرب بر راندمان حذف در این قسمت آزمایش‌ها با غلظت‌های اولیه متفاوت سرب (۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و یکسان گرفتن سایر شرایط (غلظت S-nZVI برابر ۰/۵ گرم در لیتر و pH محلول برابر ۴) انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۴ و جدول ۳ ارائه شده است. بر اساس این نتایج، با افزایش غلظت اولیه سرب، راندمان حذف کاهش می‌یابد که این موضوع به کاهش آهن در دسترس و محدود شدن محل‌های جذب روی سطح nZVI/Ni با افزایش غلظت اولیه سرب نسبت داده می‌شود. برای غلظت‌های اولیه سرب ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر پس از گذشت ۶۰ دقیقه از شروع آزمایش، به ترتیب معادل ۹۱، ۸۷، ۷۷ و ۶۸ درصد سرب اولیه

میزان قابل توجهی کمتر مشاهده شد. همچنین برازش داده‌های آزمایش‌ها در مدل سینتیک شبه مرتبه اول دارای همبستگی بالا است. ثابت واکنش در pH محلول از ۴ تا ۶، بیشتر از ۰/۰۲ گرم/میلی‌گرم/دقیقه بوده و در خارج از این محدوده به ۰/۰۱ کاهش پیدا نمود. لذا بالاترین نرخ واکنش برای حذف سرب توسط نانوذرات آهن در pH معادل ۵ پیشنهاد می‌شود. همچنین با توجه به ارقام ارائه شده در جدول ۲ در مورد ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ، بهترین شرایط جذب در شرایط pH در محدوده ۴ تا ۶ رخ داده است. در فرایند حذف سرب توسط نانوذرات آهن، پارامتر pH هم در خاصیت جذب و هم در سرعت احیاء، می‌تواند تأثیرگذار باشد. با توجه به نتایج به دست آمده از مطالعات اخیر و همچنین نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا، نقطه بار صفر سطحی نانوذرات آهن



شکل ۴- نتایج بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده سرب بر راندمان حذف، الف) غلظت سرب در طول آزمایش، ب) راندمان حذف، ج) برازش داده‌ها در مدل سینتیک شبه مرتبه اول، د) برازش داده‌ها در مدل جذب لانگمیر

۲ با یکسان گرفتن سایر شرایط (غلظت اولیه سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH محلول برابر ۴) مورد آزمایش قرار گرفت. نسبت استوکیومتری بین آهن و سرب محلول برای شرایط بالا به ترتیب معادل ۰/۵، ۱/۲۵، ۰/۲۵، ۵ و ۱۰ بوده است. نتایج این آزمایش‌ها، که در شکل ۵ و جدول ۴ ارائه شده، نشان‌دهنده تأثیر قابل توجه نسبت استوکیومتری بین آهن/سرب بر راندمان حذف است. برای شرایطی که این نسبت ۲/۵ یا بیشتر است پس از گذشت ۶۰ دقیقه راندمان حذف بیش از ۸۰ درصد مشاهده شد، ولی برای نسبت‌های استوکیومتری کمتر حتی پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف پایین بود. همچنین با افزایش غلظت نانوذرات آهن شیب منحنی سرعت واکنش افزایش می‌یابد که دلالت بر افزایش سرعت انجام واکنش‌ها با افزایش غلظت آهن دارد. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۴ ظرفیت جذب با بالا رفتن میزان نانوذرات آهن تزیقی افزایش چشمگیری پیدا می‌کند.

۳-۱-۴- بحث روی نتایج آزمایش‌های منقطع

در سه بخش قبلی نتایج آزمایش‌های منقطع، با هدف شناسایی و

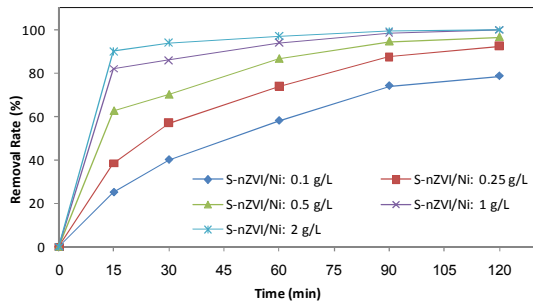
حذف شد که نشانگر تأثیر قابل توجه این متغیر است. در شکل ۴-ج ثابت واکنش از ۰/۰۳ در غلظت ۱۰۰ به ۰/۰۱ در غلظت ۸۰۰ کاهش یافته است. در مقابل نتایج تحلیل ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۳ هر دو نشانگر افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه سرب می‌باشد.

جدول ۳- برازش نتایج آزمایش‌های بررسی تأثیر غلظت اولیه سرب در ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ

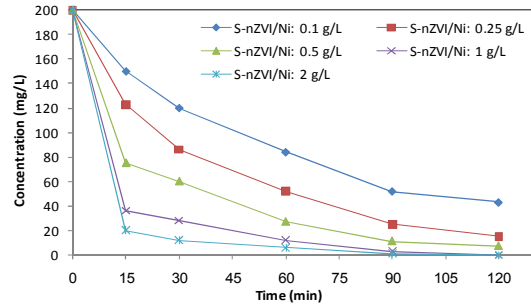
غلظت اولیه سرب (mg/L)	۸۰۰	۴۰۰	۲۰۰	۱۰۰
q_{max}	۰/۵۰	۰/۳۳	۰/۲۴	۰/۱۳
K_L ایزوترم لانگمیر	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۲۰	۰/۷۱
$1/n$	-۰/۶۷	-۰/۴۵	-۰/۱۷	-۰/۱۱
K_n ایزوترم فروندلیچ	۴۳۱۴۳	۴۶۱۵	۵۶۴	۲۰۸

۳-۱-۳- تأثیر غلظت نانوذرات آهن بر راندمان حذف

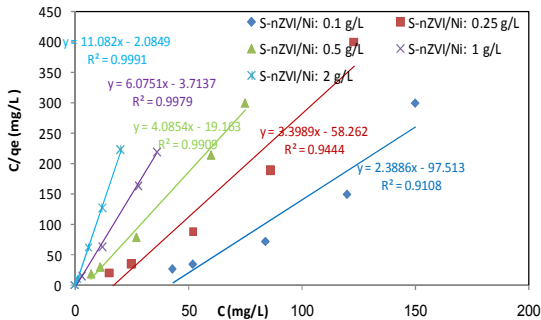
برای بررسی میزان تأثیر غلظت نانوذرات آهن بر راندمان حذف سرب، غلظت‌های مختلف S-nZVI برابر ۱، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و



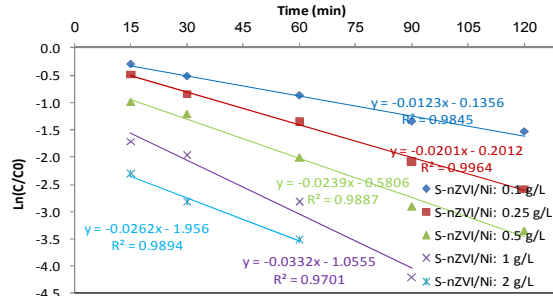
(ب)



(ف)



(د)



(ج)

شکل ۵- نتایج بررسی تأثیر غلظت S-nZVI/Ni بر راندمان حذف، (الف) غلظت سرب در طول آزمایش، (ب) راندمان حذف، (ج) برازش داده‌ها در مدل سینتیک شبه مرتبه اول، (د) برازش داده‌ها در مدل جذب لانگمیر

جدول ۴- برازش نتایج آزمایش‌های بررسی تأثیر غلظت S-nZVI/Ni در ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ

غلظت S-nZVI/Ni (g/L)						
۲/۰	۱/۰	۰/۵	۰/۲۵	۰/۱		
۰/۰۹	۰/۱۶	۰/۲۴	۰/۲۹	۰/۴۲	q_{max}	ایزوترم لانگمیر
۲/۸۳	۱/۴۳	۰/۲۱	۰/۰۶	۰/۰۲	K_l	
-۰/۰۳	-۰/۰۵	-۰/۱۸	-۰/۳۹	-۰/۸۵	$1/n$	ایزوترم فروندلیچ
۳۸	۲۰۴	۵۷۱	۲۳۳۵	۴۳۲۲۸	K_n	

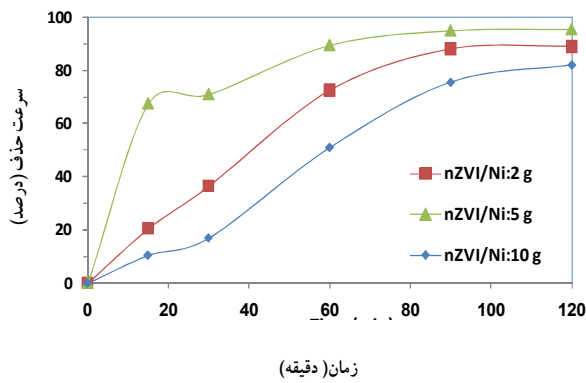
قابلیت واکنش‌پذیری می‌شود. بنابراین خاصیت دوگانه جذب و احیای نانوذرات آهن در حذف سرب و بسیاری از سایر انواع فلزات سنگین از آب موثر است.

۲-۳- آزمایش‌های جریان پیوسته

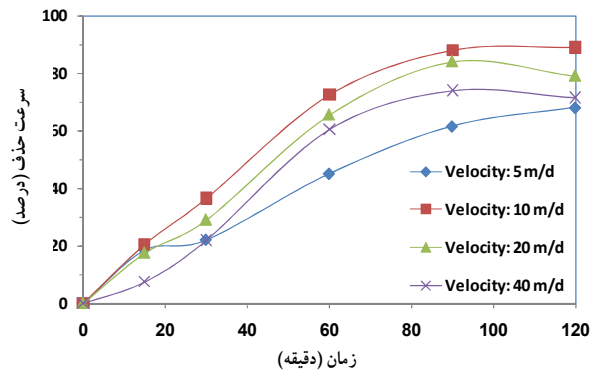
۱-۲-۳- تأثیر سرعت جریان بر راندمان حذف

به منظور بررسی تأثیر سرعت تراوش بر راندمان حذف سرب، برای سرعت‌های تراوش مختلف، در ورودی ستون متخلخل شفاف معادل ۵ گرم S-nZVI تزریق و درصد حذف سرب در خروجی ستون مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج به دست آمده برای سرعت‌های تراوش ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ متر در روز در شکل ۶-الف ترسیم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بین سرعت تراوش

بررسی میزان تأثیر متغیرهای اصلی فرایند حذف سرب توسط نانوذرات آهن، ارائه شد. بر اساس این نتایج و بررسی نتایج سایر مطالعات، مکانیسم احیا و جذب سطحی یون‌های سرب بر روی نانوذرات آهن را می‌توان با ساختار هسته-پوسته و خاصیت الکترون‌دهندگی آن در ارتباط دانست. از نظر الکتروشیمیایی، فلزات واکنش‌پذیر از جمله آهن می‌توانند به عنوان الکترون‌دهنده یا کاهنده، فلزات با واکنش‌پذیری کمتر از خود را احیاء نمایند. آلیاژ کردن نانوذرات آهن با فلز ثانویه نظیر نیکل منجر به تسهیل انتقال الکترون از هسته نانوذره به سطح و در نهایت انتقال به یون‌های محلول می‌شود. این مسئله منجر به افزایش سرعت و دوام فرایند احیاء می‌شود [۱۹]. وجود لایه اکسید روی سطح نانوذره منجر به حفاظت ذره در مقابل اکسیدشدن بیش از حد و از دست دادن



(ب) بررسی تاثیر دز تزریق



(الف) بررسی تاثیر سرعت جریان

شکل ۶- نتایج آزمایش‌های حذف سرب توسط S-nZVI در مدل ستون متخلخل شفاف با جریان پیوسته

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش مطالعات آزمایشگاهی گسترده‌ای برای بررسی کارایی نانوذرات دوفلزی آهن با روکش نیکل در حذف سرب و بررسی امکان کاربرد به‌منظور بهبود کیفیت منابع آب زیرزمینی آلوده صورت پذیرفت. نتایج به‌دست آمده نشان‌دهنده توانایی بالای S-nZVI/Ni در حذف آلاینده سرب بود. بر اساس نتایج آزمایش‌های منقطع، pH محلول، غلظت اولیه سرب و دز تزریق nZVI/Ni به‌عنوان عوامل اصلی تأثیرگذار در فرایند حذف و نتایج واکنش حذف از تطابق مناسبی با مدل شبه مرتبه اول برخوردار است. نتایج آزمایش‌های جریان پیوسته در ستون متخلخل شفاف نشان می‌دهد که با کاهش سرعت تراوش در بستر متخلخل، راندمان حذف افزایش می‌یابد لیکن اگر سرعت از حد ۱۰ متر بر روز کمتر شود، به‌دلیل عدم پخش نانوذرات در محیط، راندمان حذف کاهش خواهد یافت. در آزمایش‌های این پژوهش، راندمان حداکثر حذف آلاینده سرب توسط نانوذرات آهن در شرایط جریان پیوسته ۸۰ درصد به‌دست آمد، لیکن حذف برخی آلاینده‌های دیگر نظیر بنزن در شرایط جریان پیوسته توسط نانوذرات آهن مغناطیسی تا ۹۴/۵ درصد نیز گزارش شده است.

و راندمان حذف ارتباط معناداری وجود دارد. مناسب‌ترین شرایط حذف در سرعت نزدیک به ۱۰ متر در روز رخ داد و در سرعت‌های کمتر یا بیشتر راندمان حذف کمتری مشاهده شد. این سرعت تراوش علاوه بر اینکه منجر به پخش مناسب نانوذرات در کل ستون متخلخل شده، زمان تماس کافی بین سرب و S-nZVI/Ni را برای انجام کامل واکنش حذف و جذب سطحی فراهم آورده است. در سرعت‌های کمتر، پخش مناسب نانوذرات در بستر متخلخل رخ نخواهد داد و در سرعت‌های بالا نیز زمان تماس کافی برای تکمیل شدن واکنش احیا و جذب وجود نخواهد داشت.

۳-۲-۲- تأثیر دز تزریق نانوذرات آهن بر راندمان حذف

برای بررسی تأثیر نرخ تزریق S-nZVI بر راندمان حذف سرب، در ستون متخلخل شفاف تزریق مقادیر متفاوت ۰.۲، ۰.۵ و ۱.۰ گرم در شرایط یکسان (سرعت تراوش ۱۰ متر بر روز، pH برابر ۴ و غلظت اولیه سرب ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) تکرار شد. نتایج این آزمایش‌ها، که در شکل ۶-ب ارائه شده، نشان می‌دهد در شرایط تزریق ۲ گرم S-nZVI حداکثر راندمان حذف ۵۰ درصد بوده لیکن برای تزریق ۵ و ۱۰ گرم، حداکثر راندمان حذف به ترتیب ۶۵ و ۸۰ درصد مشاهده شد.

۵- مراجع

1. Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E. (2000). "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using nanoscale zero-valent iron." *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2564-2569.
2. Berlin, M., and Reiner, D. (1985). *Handbook of the toxicology of metals*, V012, 2nd Ed., Elsevier Science Publishers B.V., London, 376-405.
3. Iranian Institute of Standard and Industrial Researches. (1997). *Standard Number 1053: Specification for Physical and chemical requirement drinking water*, 5th Ed., Tehran. (In Persian)

4. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., and Adrian, D.D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals." *Water Res.*, 33, 2469-2479.
5. Cundy, A.B., Hopkinson, L., and Whitby, R.L.D. (2008). "Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review." *Science of the Total Environment*, 400, 42-51.
6. Rangsvik, R., and Jekel, M.R. (2005). "Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): Kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment." *Water Research*, 39, 4153-4163.
7. Yang, G.C.C., and Lee, H.L. (2005). "Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways." *Water Research*, 39, 884-894.
8. Xi, Y., Mallavarapu, M., and Naidu, R. (2010). "Reduction and adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by nano-zero-valent iron; A SEM, TEM and XPS study." *Materials Research Bulletin*, 45, 1361-1367.
9. Zhang, X., Deng, B., Guo, J., Wang, Y., and Lan, Y. (2011). "Ligand-assisted degradation of carbon tetrachloride by microscale zero-valent iron." *Journal of Environmental Management*, 92, 1328-1333.
10. Kim, K.R., Lee, B.T., and Kim, K.W. (2012). "Arsenic stabilization in mine tailings using nano-sized magnetite and zero valent iron with the enhancement of mobility by surface coating." *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 124-129.
11. Fagerlund, F., Illangasekare, T.H., Phenrat, T., Kim, H.J., and Lowry, G.V. (2012). "PCE dissolution and simultaneous dechlorination by nanoscale zero-valent iron particles in a DNAPL source zone." *Journal of Contaminant Hydrology*, 131, 9-28.
12. Zhang, X., Lin, S., Lu, X.Q., and Chen, Z.L. (2010). "Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron." *Chemical Engineering Journal*, 163, 243-248.
13. Jabeen, H., Kemp, C., and Chandra, V. (2013). "Synthesis of nano zero valent iron nano particles - Graphene composite for the treatment of lead contaminated water." *Journal of Environmental Management*, 130, 429-435.
14. He, F., and Zhao, D. (2005). "Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water." *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3314-3320.
15. Lee, C., Jee, Y.K., Won, I.L., Nelson, K.L., Yoon, J., and Sedlak, D.L. (2008). "Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*." *Environmental Science and Technology*, 42, 4927-4933.
16. Lien, H.L., and Zhang, W.X. (2007). "Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydrodechlorination." *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 110-116.
17. Kanel, S.R., Neppolian, B., Choi, H., and Yang, J.W. (2003). "Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: Kinetics, mechanism, and implication." *Soil and Sediment Contamination*, 12, 101-117.
18. Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., and Kocur, C. (2013). "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation." *Advances in Water Resources*, 51, 104-122.
19. Lv, X., Xu, J., Jiang, G., Tang, J., and Xu, X. (2012). "Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)- Fe_3O_4 nanocomposites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions." *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, 460-469.