

# جذب سطحی آنتیموان از پساب کارخانه طلای زرشوران بر روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشش داده شده بر روی بنتونیت

محمود عبداللهی<sup>۳</sup>

احمد خدادادی دربان<sup>۲</sup>

نادر نصرتی<sup>۱</sup>

پذیرش ۹۲/۷/۲۴

(دریافت ۹۲/۳/۱)

## چکیده

پساب کارخانه طلای زرشوران دارای مقدار فراوانی آرسنیک، آنتیموان، جیوه و بیسموت است که همگی از عناصر سمی محسوب می‌شوند. زائدات این معادن نیز بسیار سمی بوده و با در معرض انحلال قرار گرفتن آن‌ها، خطر آلودگی کل منطقه وجود دارد. هدف این پژوهش، بررسی روش‌های مختلف حذف آنتیموان از آب و پساب و در نهایت تولید نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشش داده شده بر روی کانی‌های صنعتی به‌عنوان روشی مؤثر و کم هزینه و استفاده از آن برای حذف آنتیموان از پساب واقعی بود. در این تحقیق نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با ابعاد ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر با افزودن قطره‌ای از محلول بورهیدرید سدیم به محلول آبی آهن سه ظرفیتی، در دمای محیط با اختلاط به‌وسیله گاز نیتروژن سنتز شد. برای جلوگیری از آگلومراسیون و افزایش قابلیت کاربرد آن در مصارف محیط زیستی، نانو ذرات آهن بر روی کانی صنعتی بنتونیت پوشش داده شد. برای انجام آزمایش‌های جذب سطحی از شیشه پنی‌سیلین ۲۰ میلی‌لیتری استفاده شد. ۱۰ سی سی از پساب سنتزی - واقعی به داخل شیشه ریخته شد و آزمایش‌ها با مقدار جاذب، زمان، pH و دماهای مختلف، تحت شرایط اختلاط شدید با همزن مغناطیسی انجام شد. بعد از اتمام زمان آزمایش، پساب، فیلتر شد و برای انجام آنالیز جذب اتمی مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌ها نشان داد که جذب سطحی ذرات سنتز شده از سینتیک مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. ظرفیت جذب آنتیموان برای این ذرات از پساب واقعی ۲/۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب و حداکثر حذف آنتیموان ۹۹/۵۶ درصد به‌دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** آنتیموان، آلودگی آب، جذب سطحی، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، بنتونیت

## Antimony Adsorption from Zarshouran Gold Mineral Processing Plant Wastewater by Nano Zero Valent Iron Coated on Bentonite

N. Nosrati<sup>1</sup>

A. Khodadadi Darban<sup>2</sup>

M. Abdollahi<sup>3</sup>

(Received May 22, 2013 Accepted Oct. 16, 2013)

### Abstract

The effluent from Zarshouran gold mineral processing plant contains high quantities of arsenic, antimony, mercury, and bismuth. These metals and metalloids are soluble in water and very toxic when they enter the environment. Their solubility in water causes the polluted area to extend beyond their point of origin. In this article, different methods of antimony removal from water and wastewater were reviewed and the zero-valent iron nanoparticles coated on Bentonite were selected as an effective and low cost material for removing antimony from wastewater. For the purposes of this study, zero-valent iron nanoparticles of 40-100 nanometers in size were synthesized by dropwise addition of sodium borohydride solution to an Iron (III) aqueous solution at

1. Grad. MSc of Mineral Processing, Tarbiat Modares University, Tehran (Corresponding Author) 09367860686 nosrati.nader@gmail.com
2. Assoc. Prof. and Dean of Environmental Research Institute, Tarbiat Modares University, Tehran
3. Prof., Dept. of Mining Eng., Tarbiat Modares University, Tehran

- ۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد فراوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مسئول) ۰۹۳۶۷۸۶۰۶۸۶ nosrati.nader@gmail.com
- ۲- دانشیار، رئیس پژوهشگاه محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۳- استاد، بخش مهندسی معدن، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

ambient temperature and mixed with nitrogen gas. To avoid particle agglomeration and to enhance the product's environmentally safe application, the nanoparticles were coated on Bentonite and characterized by SEM/EDAX and BET. The experiments were carried out by intense mixing of the adsorbent with 10ml of real/synthetic wastewater samples in 20ml bottles. The effects of pH, contact time, temperature, and adsorbent dosage on antimony removal efficiency were investigated under intense mixing using a magnetic mixer. Finally, the effluents were filtered upon completion of the experiments and used for atomic adsorption analysis. The results of the experiments showed that the adsorption isotherms of the synthesized nanoparticles obeyed the Langmuir and Freundlich models. The experiments carried out on real samples showed that antimony adsorption capacity for B-nZVI was 2.6 mg/g of the adsorbent and that the highest antimony removal efficiency was 99.56%.

**Keywords:** Antimony, Water Pollution, Adsorption, Nano Zero Valent Iron, Bentonite.

## ۱- مقدمه

سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا روش‌های اسمز معکوس و کوگولاسیون-فیلتراسیون و جذب با استفاده از جاذب‌ها را به‌عنوان بهترین روش‌های در دسترس برای حذف آنتیموان معرفی نموده است [۵]. فرایند جذب سطحی یکی از روش‌های مناسب برای حذف آلاینده‌های سمی از آب است. از مزایای جذب سطحی به موارد زیر می‌توان اشاره کرد [۷]:

در غلظت‌های پایین نیز کاربردی است، سادگی در کاربرد و اجرا دارد، امکان استفاده مجدد و احیاء دارد، قابل اطمینان است و از لحاظ اقتصادی به صرفه است.

نانو مواد در مقایسه با مواد در ابعاد بزرگ دارای سطوح بسیار وسیع تری هستند [۸]. آهن در حالت فلزی، بسیار واکنش‌پذیر است و به‌سرعت در شرایط اتمسفری اکسید می‌شود [۹]. مطالعات بسیاری نشان داده است که آهن صفر ظرفیتی به خاطر خصوصیت کاهندگی<sup>۳</sup> بالا، در پایداری و تخریب بسیاری از آلاینده‌ها مؤثر است. از این رو، آهن صفر ظرفیتی (ZVI) به‌عنوان یکی از بهترین مواد واکنشگر در فناوری موانع نفوذپذیر واکنش‌دهنده پیشنهاد می‌شود [۱۰]. گزارش شده است که نانو ذرات آهن، در مقایسه با پودر آهن ۳۲۵ مش، ۳۰ برابر نرخ پاکسازی بالاتری برای حذف فلزات Cr(VI) و Pb(II) دارند [۱۱]. در مقیاس آزمایشگاهی، از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی برای تخریب و یا ثابت نگه داشتن بسیاری از آلاینده‌ها استفاده شده است [۳۰-۱۲].

nZVI را می‌توان با روش‌های متفاوتی تولید نمود. روشی که بیشترین کاربرد را برای مصارف محیط زیستی داراست، احیای Fe(II) و Fe(III) در محیط آبی است. روشی که به‌وسیله وانگ و ژانگ ارائه شد، شامل افزودن قطره به قطره محلول بروهیدرید سدیم به محلول Fe(II) و Fe(III) بود [۱۲]. شکل ۱ ساختار هسته-پوسته nZVI را قبل و بعد از تماس با فلزات مختلف و سه پیشنهاد احتمالی دفع فلزات را روی سطح nZVI نشان می‌دهد.

هدف پژوهش حاضر، بررسی روش‌های مختلف حذف آنتیموان از آب و پساب و در نهایت تولید نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشش داده شده بر روی کانی صنعتی بنتونیت و استفاده از

آبادی زرشوران در ۳۱ کیلومتری شمال تکاب، با مختصات جغرافیایی عرض "۳۶°۳۷'۱۹" شمالی و طول "۴۶°۶'۴۳" شرقی واقع شده است. کانسار طلای زرشوران در حدود ۶ کیلومتری شمال-شمال شرق آبادی زرشوران واقع شده است. دستیابی به منطقه از طریق مسیر آسفالته تکاب-شاهین دژ میسر است [۱].

بسیاری از ذخایر سولفیدی چند فلزی، حاوی مقادیر قابل توجهی آنتیموان، آرسنیک، کادمیم و جیوه هستند که نمونه آن را در معادن طلای رگه‌ای می‌توان مشاهده نمود. پیریت فراوان‌ترین سولفید است که معمولاً با سولفیدهای آرسنیک و آنتیموان و جیوه همراه است. آنتیموان یکی از سمی‌ترین عناصر است و عموماً با کانسارهای غیر آهنی مانند مس، سرب، روی، طلا و اورانیوم همراه است.

اثر نامطلوب آلودگی فلزات سنگین سمی، بر تصفیه کردن پساب قبل از تخلیه کاهش می‌یابد. با توجه به سمیت فلزات سنگین، به‌خصوص آرسنیک و آنتیموان، پساب کارخانه فراوری طلا قبل از آزادسازی باید تصفیه شود [۱ و ۲].

آنتیموان، عنصر شیمیایی است که در جدول تناوبی دارای نشان Sb و عدد اتمی ۵۱ است [۳ و ۴]. در سال ۱۹۷۴ آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده<sup>۱</sup> حداکثر غلظت آنتیموان موجود در آب آشامیدنی را ۶ میکروگرم در لیتر تصویب کرد. آنتیموان می‌تواند به‌صورت‌های فیزیکی، شیمیایی و یا بیولوژیکی در آب آلودگی ایجاد نماید [۵]. سمیت آنتیموان تابعی از حلالیت در آب و درجه اکسیداسیون آن است. آنتیموان سه ظرفیتی بسیار سمی‌تر از آنتیموان پنج ظرفیتی است و ترکیبات غیر آلی آنتیموان، سمی‌تر از ترکیبات آلی آن است. سمی‌ترین ترکیب آنتیموان استیبین<sup>۲</sup> (SbH<sub>3</sub>) است. آنتیموان نمک‌های محلول، بعد از جذب خوراکی، اثر تحریک‌کننده قوی در سیستم گوارش داشته و باعث استفراغ می‌شوند [۶].

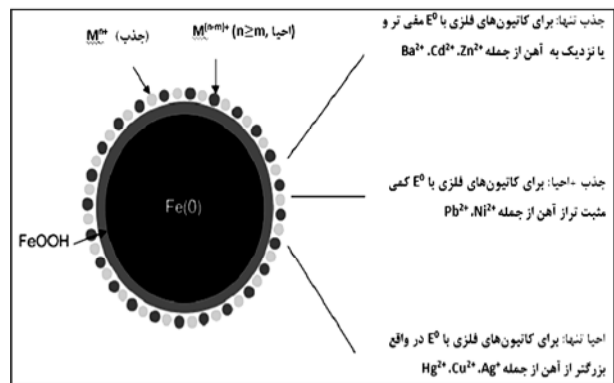
<sup>1</sup> U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

<sup>2</sup> Stibine

<sup>3</sup> Reduction

آن برای حذف آنتیموان از پساب واقعی بود.

داده شده بر روی کانی‌های صنعتی به‌گونه‌ای تولید شد که کل سطح کانی‌های صنعتی با آهن صفر ظرفیتی پوشانده شود. برای پوشش‌دهی به کانی‌های صنعتی ابتدا مقدار مشخصی از کانی‌ها با محلول حاوی آهن (III) به داخل سلول سنتز ریخته شد و پس از حدود پنج دقیقه که اکسیژن محلول به‌وسیله گاز نیتروژن خارج شد و نیز یون‌های آهن جذب سطح کانی‌ها شدند، محلول بروهیدرید سدیم (عامل کاهنده) به‌صورت قطره قطره با سرعت یک قطره در ثانیه با استفاده از بورت به داخل سلول ریخته شد. با اضافه شدن اولین قطرات، رسوب سیاه رنگ نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی کانی‌ها مشاهده شد. این کار تا تمام شدن محلول کاهنده ادامه یافت و سپس مواد فیلتر شدند و به‌منظور جلوگیری از اکسیداسیون، سه بار با اتانول خالص شسته شدند و سپس در اون خشک شدند (شکل ۲) [۱۲].



شکل ۱ - مدل فرضی حذف فلزات به‌وسیله nZVI با تغییراتی در مرجع [۳۱ و ۳۲]

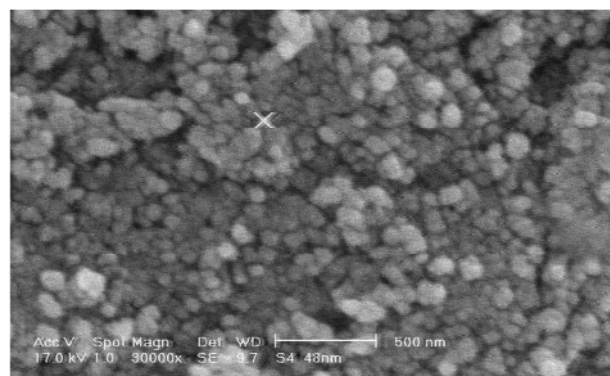
## ۲- مواد و روش‌ها

### ۱-۲- مواد

برای ساخت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  محصول شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان استفاده شد. برای ساخت پساب مصنوعی آنتیموان از محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آنتیموان (III) شرکت مرک استفاده شد. برای اکسیداسیون آنتیموان (III) به آنتیموان (V) از آب اکسیژنه محصول شرکت مرک استفاده شد. pH پالپ خروجی از کارخانه ۱ رسانده شد؛ که در این حالت غلظت آنتیموان  $31/82$  میلی‌گرم در لیتر به‌دست آمد و آزمایش‌های جذب سطحی بر روی همین پساب صورت پذیرفت. پالپ فیلتر شده خروجی کارخانه در pH برابر ۷ دارای غلظت آنتیموان  $9/7$  ppm بود. در pH کمتر از یک، نانو ذرات پوشش داده شده بر روی کانی‌های صنعتی، پایداری لازم را ندارند و با توجه به pH اسیدی از سطح کانی‌ها شسته شده و احتمالاً تشکیل کلرید آهن می‌دهند. انحلال جامد خشک حاصل از پساب با استفاده از تیزاب سلطانی، عیار آنتیموان  $1562$  ppm را به‌دست داد که احتمالاً ناشی از وجود استینیت در خاک خروجی کارخانه بوده است.

### ۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت‌ها

سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشش داده شده بر روی کانی‌های صنعتی بر مبنای احیای آهن (III) به‌وسیله محلول بروهیدرید است. برای سنتز این ترکیب، تتراکلرید آهن و سدیم بروهیدرید، به‌ترتیب به‌عنوان منابع آهن و بروهیدرید استفاده شدند. نانو ذرات پوشش



شکل ۲ - مشخصات SEM نانو ذرات آهن سنتز شده در بزرگ‌نمایی  $30000\times$  برابر قبل از پوشش‌دهی بر روی بنتونیت

### ۲-۳- آزمایش‌های جذب

برای انجام آزمایش‌های جذب سطحی از شیشه پنی‌سیلین ۲۰ میلی‌لیتری استفاده شد. برای انجام آزمایش‌ها، ۱۰ سی‌سی از پساب سنتزی - واقعی به داخل شیشه ریخته شد و با مقدار جاذب، زمان، pH، و دماهای مختلف، تحت شرایط اختلاط شدید با همزن مغناطیسی انجام شد. بعد از اتمام وقت آزمایش، پساب، فیلتر شد و برای انجام آنالیز جذب اتمی مورد استفاده قرار گرفت. درصد حذف و همچنین ظرفیت جذب توسط روابط زیر به‌دست آمد

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (2)$$

که در این روابط

$C_0$  و  $C_e$  به‌ترتیب غلظت اولیه و غلظت بعد از آزمایش جذب سطحی فلز است.  $q_e$  میزان فلز جذب شده بر روی جاذب بعد از

<sup>1</sup> Merck

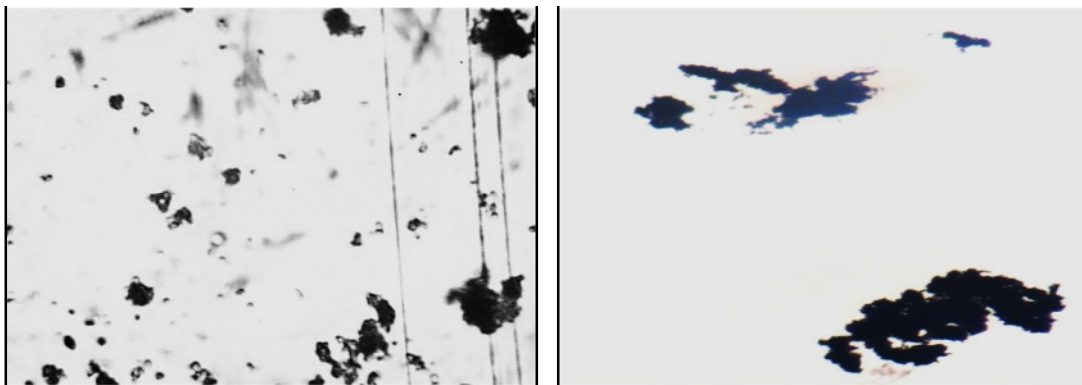
فرایند جذب (ظرفیت جاذب) بر حسب میلی‌گرم بر گرم، ۷ حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم است [۳۰]. در این تحقیق برای شناسایی مواد سنتز شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی با سیستم EDX ساخت شرکت فیلیپس مدل XL30، برای آنالیز پساب از دستگاه جذب اتمی ساخت شرکت واریان<sup>۱</sup> مدل AA240 و برای تصویربرداری میکروسکوپی از میکروسکوپ با نور پلاریزه ساخت شرکت دیونیترا<sup>۲</sup> در دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد.

<sup>1</sup> Varian  
<sup>2</sup> Dewinter

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی مواد سنتز شده

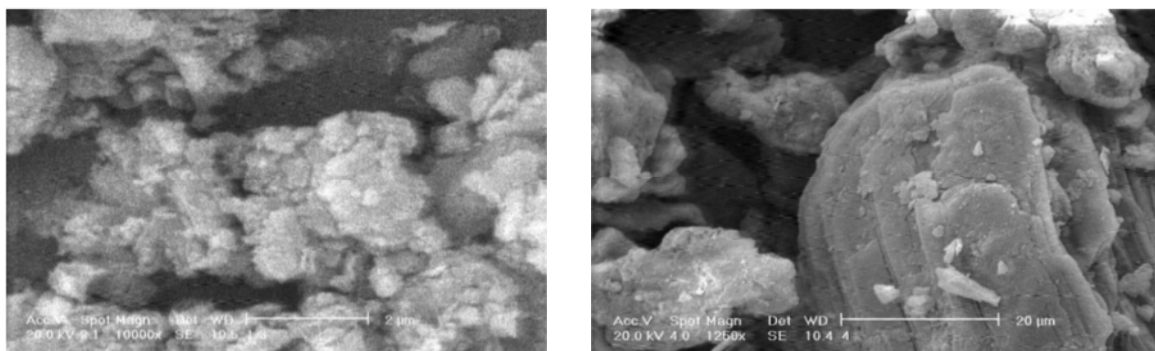
برای افزایش سرعت و بازیابی پاکسازی، نانو ذرات حمایت شده، تولید شده‌اند. زمانی که احیای محلول نمک آهن در حضور مواد حمایت کننده انجام می‌شود، انتظار می‌رود که از آگلومراسیون ذرات جلوگیری به عمل آید و در نتیجه مساحت بیشتری از سطح آهن در محیط‌های آبی در دسترس باشد. آنالیز XRF نشان داد که بنتونیت مورد استفاده حاوی ۶۵ درصد  $\text{SiO}_2$  و ۱۵ درصد  $\text{Al}_2\text{O}_3$  است. شکل ۳ تصویر میکروسکوپی کانی



شکل ۳- سمت راست: تصویر میکروسکوپی بنتونیت قبل از پوشش دهی - چپ: بنتونیت بعد از پوشش دهی

جدول ۱- آنالیز دانه‌بندی بنتونیت

آنالیز دانه‌بندی	تجمعی	نرمال
٪	٪	٪
۲/۵۰۰	۳۰/۳۴	۳۰/۳۴
۲/۵۰۰-۳/۰۰۰	۳۹/۵۹	۹/۲۵
۳/۰۰۰-۴/۰۰۰	۴۹/۵۹	۱۰
۴/۰۰۰-۵/۰۰۰	۵۸/۸۲	۹/۲۳
۵/۰۰۰-۶/۰۰۰	۶۷/۴۳	۸/۶۱
۶/۰۰۰-۸/۰۰۰	۷۶/۱۸	۸/۷۵
۸/۰۰۰-۱۰/۰۰۰	۸۴/۲۲	۸/۰۴
۱۰/۰۰۰-۱۲/۵۰۰	۹۲/۲۸	۸/۰۷
۱۲/۵۰۰-۱۶/۰۰۰	۹۸/۶۵	۶/۳۷
۱۶/۰۰۰-۲۰/۰۰۰	۱۰۰۰	۱/۳۵



شکل ۴- سمت راست، تصویر SEM بنتونیت - سمت چپ، تصویر SEM کامپوزیت B-nZVI (بنتونیت پوشش داده شده با نانو ذرات آهن صفر)

یا کاهنده، فلزات با واکنش پذیری کمتر از خود را احیا کنند. جدول ۲ پتانسیل احیایی استاندارد ( $E^0$ ) آنتیموان و آهن را نشان داده است.

همانطور که از جدول ۲ مشخص است، آهن دارای پتانسیل احیایی ۰/۴۴- است که می‌تواند به یون‌های آنتیموان که دارای پتانسیل احیایی مثبت هستند، الکترون داده و آن‌ها را بکاهد. این الکترون‌ها به‌دو صورت از نانو ذرات به محیط انتقال می‌یابد [۳۱]:  
 الف) انتقال مستقیم که در آن الکترون از هسته فلزی نانو ذره و از طریق نقصان‌های موجود در سطح ذره، به کاتیون مورد نظر می‌رسد.  
 ب) انتقال غیر مستقیم که در آن الکترون هسته از طریق رسانش الکترونیکی پوسته اکسیدی به کاتیون‌های مورد نظر می‌رسد.  
 برای رخداد این واکنش‌ها، میزان  $E^0$  نیم واکنش تبدیل آهن به اکسید آهن باید به میزان زیادی از کاتیون‌های پذیرنده الکترون منفی‌تر باشد. در این زمان، پوسته اکسیدی نانو ذرات، به‌صورت جذب الکترواستاتیکی و یا تشکیل کمپلکس‌های گروه‌های اکسی‌هیدروکسیل، کاتیون‌ها را به‌خود جذب کرده و به تدریج یون‌ها را به حالت فلزی می‌کاهد.

### ۳-۳- ایزوترم جذب سطحی

برای بررسی تأثیر مقدار اولیه فلز، مقدار ۰/۰۵ گرم از کامپوزیت‌های سنتز شده به محلول‌های با غلظت ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر آنتیموان، اضافه شد و به‌مدت ۰/۵ ساعت هم زده شد (جدول ۳).

داده‌های تجربی آنالیزها، به‌وسیله فرم خطی ایزوترم‌های لانگمیر<sup>۱</sup> و فروندلیچ<sup>۲</sup> بررسی شدند. نتایج نشان داد که جذب سطحی از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند (شکل ۶).  
 مدل خطی معادله فروندلیچ به‌صورت زیر است

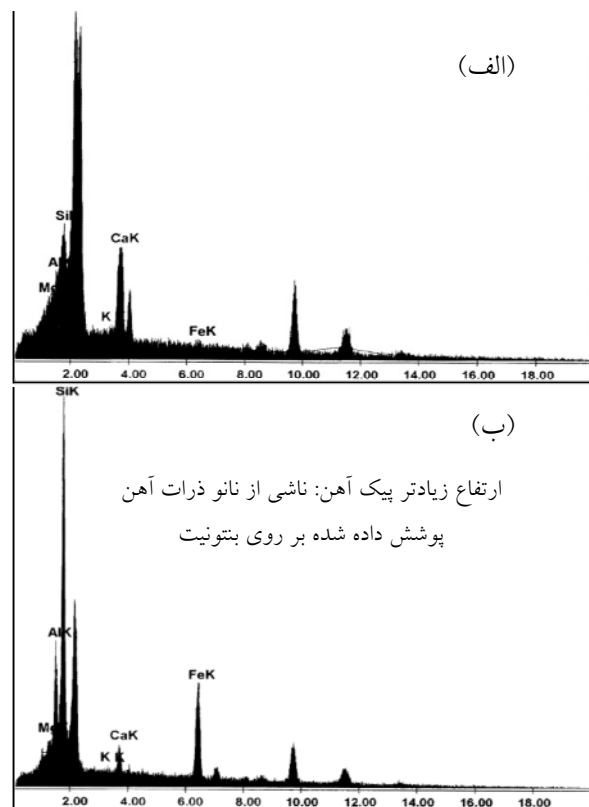
$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (3)$$

که در آن

$q_e$  مقدار یون فلزی جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $K_f$  ثابت تجربی ایزوترم فروندلیچ بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و  $C_e$  غلظت تعادلی (بعد از جذب) یون فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. چنانچه  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  رسم شود، شیب نمودار، مقدار  $1/n$  را به‌دست می‌دهد و با استفاده از عرض از مبدا نمودار می‌توان مقدار  $K_f$  را به‌دست آورد.  $K_f$  پارامتر ثابتی است که بیانگر تمام پارامترهایی است که بر روی ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارد. ثابت  $n$  پارامتری تجربی است که

بنتونیت را قبل و بعد از پوشش‌گذاری نشان می‌دهد. نانو ذرات آهن پوشش داده شده بر روی کانی بنتونیت به وضوح در تصویر سمت چپ که به روش نور عبوری گرفته شده است، نمایان است. جدول ۱ آنالیز دانه‌بندی بنتونیت را با روش دانه‌بندی زیرسرنندی نشان می‌دهد. آنالیز دانه‌بندی نشان داد که  $D_{80}$  کانی بنتونیت مورد استفاده ۸/۹۵۱ میکرون است. حدود ۳۰ درصد از ذرات دارای ابعاد کوچک‌تر از ۲/۵ میکرون بودند. شکل ۴ آنالیز SEM بنتونیت را قبل و بعد از پوشش‌گذاری نشان می‌دهد.

شکل ۵ آنالیز EDX بنتونیت قبل و بعد از پوشش‌گذاری را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود پیک مربوط به آهن، مربوط به نانو ذرات پوشش داده شده در تصویر دوم به وضوح مشخص است. سه پیک دیگر که بدون نام در تصویر آمده است مربوط به پوشش‌گذاری طلا برای رسانا کردن سطح مواد مورد آزمایش قبل از آنالیز SEM است.



شکل ۵ - تصویر EDX بنتونیت (الف) و تصویر EDX کامپوزیت B-nZVI (ب)

### ۳-۲- مکانیسم

مکانیسم جذب فلزات جذب شده بر روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را می‌توان با ساختار هسته و پوسته و خاصیت الکترون‌دهندگی آن در ارتباط دانست. از نقطه نظر الکتروشیمیایی، فلزات واکنش‌پذیر از جمله آهن می‌توانند به‌عنوان الکترون‌دهنده

<sup>1</sup> Langmuir Isotherm

<sup>2</sup> Freundlich Isotherm

شدت جذب را نشان می‌دهد و با ناهمگنی مواد تغییر می‌کند. وقتی  $0.1 < 1/n < 1$  باشد، فرایند جذب مطلوب می‌باشد (جدول ۴) [۳۳].

### ۴-۳- طراحی آزمایش

برای طراحی آزمایش‌ها از نرم‌افزار Design Expert 7 استفاده شد. آزمایش‌های اصلی با سه عامل pH، زمان و مقدار جاذب با روش CCD با ۲۰ آزمایش، بر روی پساب واقعی با مقدار آنتیموان  $31/82$  میلی‌گرم در لیتر انجام شد (جدول ۵). لازم به ذکر است که

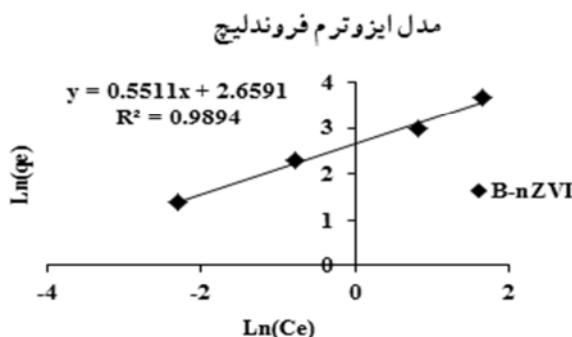
عامل دما با توجه به نتایج آزمایش‌های عاملی اولیه به علت تأثیر ناچیز بر روی فرایند جذب سطحی از آزمایش‌های اصلی حذف شد. آزمایش‌های عاملی اولیه نشان دادند که حذف آنتیموان در pH بین ۱ تا ۲ دارای بیشترین کارایی است. طراحی آزمایش‌های اصلی مطابق جدول ۵ انجام شد. همانگونه که مشاهده می‌شود، خود نرم‌افزار برای اعتبار داده‌های به دست آمده تکرارهای لازم را صورت داده است که به عنوان مثال این تکرار برای نقطه مرکزی، شش آزمایش است (جدول ۶).

جدول ۲ - پتانسیل الکترودی استاندارد در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

عنصر	واکنش نیمه سلولی	$E^0(V)$
آنتیموان (V)	$Sb^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons Sb^{3+}$	+0.818 (6 mol dm <sup>-3</sup> HCl)
آنتیموان (III)	$Sb^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons Sb^3$ $SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb(s) + H_2O$	+0.746 (3.5 mol dm <sup>-3</sup> HCl) +0.212
آهن	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	0.44-

جدول ۳- داده‌های مربوط به ایزوترم فروندلیچ

غلظت اولیه	غلظت بعد از جذب سطحی	درصد حذف	ظرفیت جذب تعادلی qe	ln qe	ln Ce
۲۰	۰/۱	۹۹/۵	۳/۹۸	۱/۳۸۱۲۸۲	-۲/۳۰۲۵۹
۵۰	۰/۴۶	۹۹/۰۸	۹/۹۰۸	۲/۲۹۳۳۴۳	-۰/۷۷۶۵۳
۱۰۰	۲/۲۷	۹۷/۷۳	۱۹/۵۴۶	۲/۹۷۲۷۷۱	۰/۸۱۹۷۸
۲۰۰	۵/۲۹	۹۷/۳۵۵	۳۸/۹۴۲	۳/۶۶۲۰۷۳	۱/۶۶۵۸۱۸



شکل ۶- مدل ایزوترم فروندلیچ برای جاذب B-nZVI

جدول ۴- پارامترهای مدل فروندلیچ

جاذب	معادله	R2	Kf(L/g)	1/n
B-nZVI	$y = 0.5511x + 2.6591$	۰/۹۸۹۴	۱۴/۲۸	۰/۵۵۱۱

جدول ۵- عامل‌ها و سطح‌های آزمایش‌های اصلی

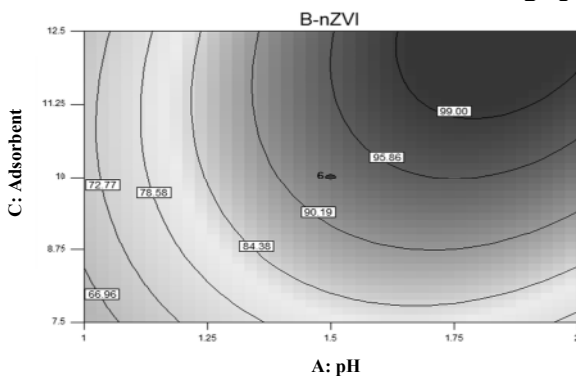
شماره عامل	نام فاکتور	واحد	سطح پایین	سطح بالا
۱	pH	-	۱	۲
۲	زمان	دقیقه	۳۰	۶۰
۳	جاذب	گرم در لیتر	۷/۵	۱۲/۵

جدول ۶- تعداد و تکرار آزمایش‌ها

B-nZVI	فاکتور ۳ جاذب: C: (gr/L)	فاکتور ۲ زمان: B: (minute)	فاکتور ۱ A: pH	ردیف
۲۷/۵۹	۱۰	۴۵	۰/۵	۱
۹۹/۵۹	۵	۴۵	۱/۵	۲
۶۱/۲۲	۱۲/۵	۳۰	۱	۳
۹۸/۶۲	۱۰	۷۵	۱/۵	۴
۶۲/۲۹	۱۲/۵	۶۰	۱	۵
۵۹/۰۸	۷/۵	۳۰	۱	۶
۹۹/۴۷	۱۰	۴۵	۱/۵	۷
۹۹/۰۶	۱۰	۴۵	۲/۵	۸
۹۹/۵۶	۱۰	۴۵	۱/۵	۹
۹۸/۶۲	۱۰	۴۵	۱/۵	۱۰
۹۸/۵۹	۱۰	۱۵	۱/۵	۱۱
۶۵/۹۶	۷/۵	۶۰	۲	۱۲
۹۷/۶۱	۷/۵	۶۰	۱	۱۳
۹۹/۲۸	۱۲/۵	۶۰	۲	۱۴
۸۶/۸۰	۱۰	۴۵	۱/۵	۱۵
۷۸/۰۰	۱۰	۴۵	۱/۵	۱۶
۹۷/۸۰	۷/۵	۳۰	۲	۱۷
۹۴/۸۱	۱۰	۴۵	۱/۵	۱۸
۹۷/۵۵	۱۵	۴۵	۱/۵	۱۹
۹۱/۲۶	۱۲/۵	۳۰	۲	۲۰

### ۳-۵-۲- اثر pH و مقدار جاذب

شکل ۸ نمودار درصد حذف آنتیموان نسبت به pH و میزان جاذب را نشان می‌دهد. با توجه به شکل واضح است که با افزایش میزان جاذب، درصد حذف افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش میزان جاذب، میزان سطح فعال برای جذب آنتیموان افزایش می‌یابد.



شکل ۸- اثر pH و دز جاذب در زمان ۴۵ دقیقه

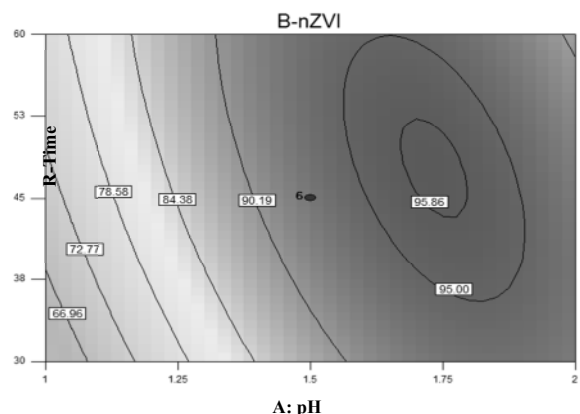
### ۳-۵-۳- اثر مقدار جاذب و زمان

با توجه به شکل ۹ دیده می‌شود که با افزایش زمان و مقدار جاذب، درصد حذف بیشتر می‌شود که طبیعی است؛ یعنی با افزایش مقدار جاذب، سطح بیشتری برای واکنش موجود است و نیز با افزایش زمان، فرصت بیشتری برای واکنش جذب سطحی وجود دارد.

### ۳-۵-۳- اثر پارامترها بر روی حذف آنتیموان با کامپوزیت B-nZVI

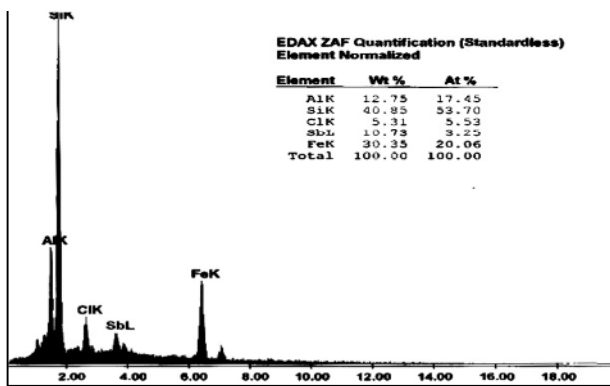
#### ۳-۵-۱- اثر pH و زمان

با توجه به شکل ۷ مشخص است که با افزایش pH تا مقدار ۱/۷۵، حذف آنتیموان افزایش می‌یابد. حذف آنتیموان از پساب واقعی در ۴۵ دقیقه، بیشترین مقدار بود. با توجه به سینتیک واکنش‌ها، حذف سطحی آنتیموان در همان دقایق اول رخ داد؛ علت این پدیده، احتمالاً این است که آهن صفر باعث آزاد شدن عامل هیدروکسیل در محلول و بالا رفتن pH می‌شود و درصد حذف کاهش می‌یابد.

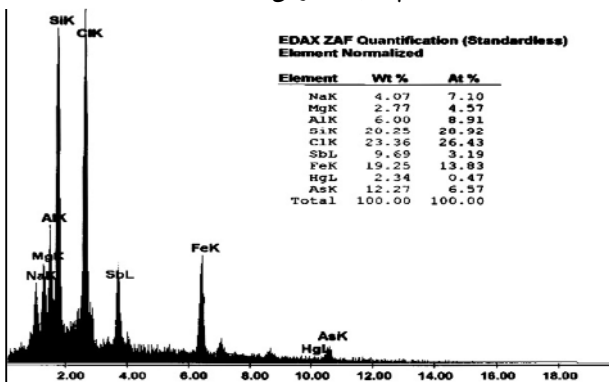


شکل ۷- اثر pH و زمان بر روی درصد حذف آنتیموان مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر

کردن اسید هیدروکلریدیک برای تنظیم pH بر روی جاذب جذب شده است. نوع جذب کلر احتمالاً فیزیکی است؛ زیرا یون کلر به دلیل شعاع یونی کم، دارای چگالی بار سطحی زیادی است و از طرفی در این محدوده از pH، چون بار سطحی جاذب مثبت است، جذب فیزیکی اتفاق می افتد. شکل ۱۲ نشان دهنده آنالیز جاذب B-nZVI برای پساب واقعی است. همانگونه که دیده می شود، جاذب علاوه بر اینکه آنتیموان را جذب نموده است مقداری از جیوه و آرسنیک موجود را نیز توانسته حذف نماید.



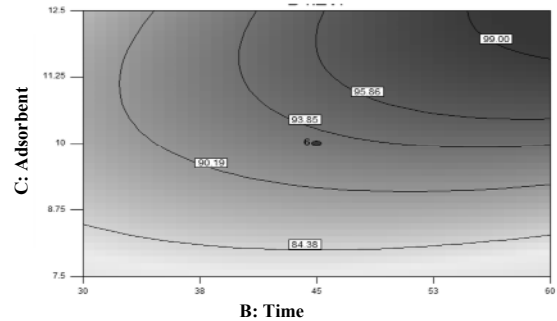
شکل ۱۱ - آنالیز EDAX و آنالیز ZAF جاذب B-nZVI برای پساب مصنوعی



شکل ۱۲ - آنالیز EDAX و ZAF جاذب B-nZVI برای پساب واقعی

### ۳-۷- مقایسه جاذب های مختلف استفاده شده برای حذف آنتیموان

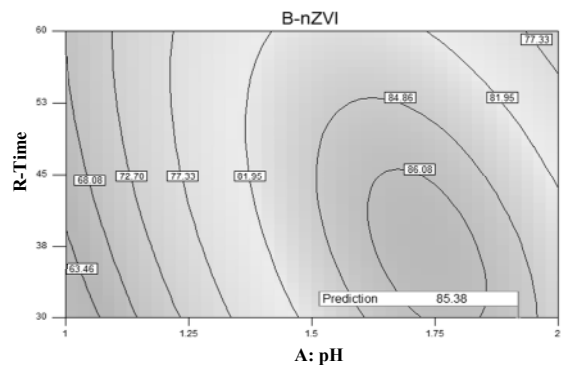
با توجه به جدول ۷ و مطالعات انجام شده، مشاهده شد که جاذب استفاده شده علاوه بر اینکه در دامنه وسیعی از pH قابل استفاده است، در pH اسیدی بیشترین کارایی را داراست و علاوه بر حذف آلودگی باعث خنثی سازی pH کم زهاب های اسیدی می شود. همانگونه که مشاهده می شود، ظرفیت جذب



شکل ۹ - اثر دُز جاذب و زمان در pH=۱/۵

### ۳-۵-۴- بهینه سازی شرایط آزمایش با B-nZVI توسط نرم افزار DX7

از بخش بهینه سازی نرم افزار طراحی آزمایش برای یافتن شرایط بهینه استفاده شد. بهینه سازی در حالت دستیابی به حداکثر حذف با کمترین زمان واکنش و مقدار جاذب، انجام شد. مطابق شکل ۱۰ مقدار حذف بهینه ۸۵/۳۸ درصد در نقطه pH برابر ۱/۹۲، مقدار جاذب ۸ گرم در لیتر (ظرفیت جذب همچنین طبق پیش بینی نرم افزار، بیشترین مقدار جذب ممکن با B-nZVI، در pH برابر ۱/۹۴، زمان ۵۶ دقیقه و مقدار جاذب ۱۱/۸۹ گرم در لیتر (ظرفیت جذب ۲/۶۶ میلی گرم بر گرم) با مقدار ۹۹/۵۶ درصد به دست آمد.



شکل ۱۰ - بهینه سازی شرایط آزمایش بر حسب pH و زمان

### ۳-۶- آنالیز مواد جاذب بعد از حذف آنتیموان

کامپوزیت های سنتز شده بعد از مرحله جذب آنتیموان؛ در آون، در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شده و برای آزمایش EDAX میکروسکوپ الکترونی آماده سازی شدند. همان طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است جاذب B-nZVI از پساب سنتزی توانسته آنتیموان را جذب نماید. ماده دیگری که توجه را به خود جلب می کند، عنصر کلر است که به واسطه اضافه



جدول ۷ - مقایسه جاذب‌های مختلف استفاده شده برای حذف آنتیموان

ردیف	جاذب	سطح ویژه m <sup>2</sup> /g	pH بهینه برای Sb	ظرفیت جذب Sb [qm(mg/g)]	محدوده غلظت Sb	مرجع
۱	Bayooxide E33	۱۲۰	۸-۶	۲۷/۸۴	۶۵μg/L	[۳۴]
۲	GEH	۲۵۰	۹-۵/۵	۸۵	۶۵μg/L	[۳۴]
۳	ICAA-PPG	-	۱۰-۱	۲۱/۶	-	[۳۵]
۴	Hydroxyapatite	-	۸-۵	1.4±0.2×10 <sup>-4</sup> mol/dm.g	۰/۰۵-۵۰	[۳۶]
۵	MnOOH	-	<۷	160 mmol/kg	۲۷μM/L	[۳۷]
۶	Al(OH) <sub>3</sub>	-	۸-۷	33 mmol/kg	۲۷μM/L	[۳۴]
۷	FeOOH	-	۸-۷	45 mmol/kg	۲۷μM/L	[۳۴]
۸	B-nZVI	۴۳	۱/۹۴	۲/۶	۳۱/۸۲ mg/L	مطالعه حاضر

اندازه‌گیری نمود.

۲- نانوذرات پوشش داده شده بر روی کانی‌های صنعتی غالباً در حالت صفر ظرفیتی بوده و عکس‌های SEM نشان می‌دهند که نانوذرات بر روی هسته‌ها از پخش شدگی بهتری برخوردارند.

۳- آزمایش‌های اولیه بر روی پساب مصنوعی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر نشان داد که محدوده pH بهینه برای جذب آنتیموان، ۱ تا ۲ است.

۴- آزمایش‌ها بر روی پساب واقعی با غلظت آنتیموان ۳۱/۸۲ میلی‌گرم در لیتر انجام گرفت و بیشترین مقدار جذب برای B-nZVI با مقدار ۹۹/۵۶ درصد در pH برابر ۱/۹۴، مدت زمان ۵۶ دقیقه و مقدار جاذب ۱۱/۸۹ گرم در لیتر (ظرفیت جذب آنتیموان ۲/۶ میلی‌گرم در لیتر) حاصل شد.

جاذب مورد استفاده در این پژوهش از جاذب‌های ۱ و ۲ جدول ۷ کمتر بود که به علت سطح ویژه مخصوص بالایی جاذب‌های Bayooxide و GEH است. جاذب‌های ۱ تا ۷ مورد استفاده در جدول برای حذف آنتیموان از پساب‌های سنتزی موفق عمل نموده‌اند ولی برای پساب واقعی مورد بررسی قرار نگرفته‌اند ولی جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش برای حذف آنتیموان از پساب سنتزی و واقعی موفق بودند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱- نانوذرات آهن به روش اختلاط با گاز نیتروژن با دبی ۵ لیتر در دقیقه تولید شدند. عکس‌های SEM نشان می‌دهد که ذرات، دارای ابعاد ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر بودند. ذرات تقریباً حالت کروی شکل داشتند و ذرات آگلومره شده نیز مشاهده شدند. آنالیز BET سطح ویژه آن را ۴۳/۳۴۴ مترمربع بر گرم

#### ۵- مراجع

- Zarshouran mine webpage. <<http://zarshouran.ir/>>(Jan. 2013).
- Serfor-Armah, Y., Nyarko, B.J., Dampare, S., and Adomako, D. (2006). "Levels of arsenic and antimony in water and sediment from Prestea, a gold mining town in Ghana and its environs." *Water, Air, and Soil Pollution*, 175(1), 181-192.
- Norman, N.C. (1997). *Chemistry of arsenic, antimony and bismuth* 075140389X1997, Springer Pub., Berlin.
- Wardell, J.L. (1978). *Arsenic, antimony, and bismuth, in organometallic chemistry: Volume 5* 1976, The Royal Society of Chemistry. p. 157-165.
- EPA. (1974). *Basic information about antimony in drinking water*, USA.
- WHO. (2003). "Antimony in drinking-water." <[www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/antimony.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf)>
- Kiuninia, Y. (2011). "Arsenic removal of synthetic effluent using nanogama alomina." MSc Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran. (In Persian)

8. Aragay, G., and Merkoci, A. (2012). "Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals." *Electrochimica Acta*, 84 (1), 49-61.
9. Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., and Lieberwirth, I. (2009). "Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions." *Applied Clay Science*, 43(2), 172-181.
10. Celebi, O., Üzümlü, Ç., Shahwan, T., and Erten, H. (2007). "A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba<sup>2+</sup> ions on nanoparticles of zero-valent iron." *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 761-767.
11. Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E. (2003). "Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron." *Environmental Science and Technology*, 34(12), 2564-2569.
12. Wang, C.B., and Zhang, W.X. (1997). "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs." *Environmental Science and Technology*, 31(7), 2154-2156.
13. Zhang, W. (2003). "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview." *J. of Nanoparticle Research*, 5(3), 323-332.
14. Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C. Matson, D.W., and Penn, R.L. (2005). "Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics." *Environmental Science and Technology*, 39(5), 1221-1230.
15. Varanasi, P., Fullana, A., and Sidhu, S. (2007). "Remediation of PCB contaminated soils using iron nanoparticles." *Chemosphere*, 66(6), 1031-1038.
16. Liao, C.J., Chung, T.L., Chen, W.L., and Kuo, S.L. (2007). "Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide." *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265 (1-2), 189-194.
17. Kim, H., Hong, H.J., Jung, J., Kim, S.H., and Yang, J.W. (2010). "Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead." *J. of Hazardous Materials*, 176(1-3), 1038-1043.
18. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., and Wang, H. (2009). "Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon." *J. of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1591-1596.
19. Tyrovola, K., Peroulaki, E., and Nikolaidis, N.P. (2007). "Modeling of arsenic immobilization by zero valent iron." *European Journal of Soil Biology*, 43(5-6), 356-367.
20. Kanel, S.R., Greneche, J.M., and Choi, H. (2006). "Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material." *Environmental Science and Technology*, 40(6), 2045-2050.
21. Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., and Choi, H. (2005). "Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron." *Environmental Science and Technology*, 39(5), 1291-1298.
22. Wang, W., Jin, Z., Li, T., Zhang, H., and Gao, S. (2006). "Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal." *Chemosphere*, 65(8), 1396-1404.
23. Shin, K.H., and Cha, D.K. (2008). "Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron." *Chemosphere*, 72(2), 257-262.
24. Liou, Y.H., Lo, S.L. Lin, C.J. Kuan, W.H., and Weng, S.C. (2005). "Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles." *J. of Hazardous Materials*, 127 (1-3), 102-110.
25. Sohn, K., Kang, S.W., Ahn, S., Woo, M., and Yang, S.K. (2006). "Fe (0) nanoparticles for nitrate reduction: Stability, reactivity, and transformation." *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5514-5519.

26. Li, X., Cao, J., and Zhang, W. (2008). "Stoichiometry of Cr (VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): a study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(7), 2131-2139.
27. Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A., Lieberwirth, I., Scott, T., and Hallam, K. (2008). "Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous  $\text{Co}^{2+}$  ions under various experimental conditions." *Chemical Engineering Journal*, 144(2), 213-220.
28. Riba, O., Scott, T.B., Vala Ragnarsdottir, K., and Allen, G.C. (2008). "Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(16), 4047-4057.
29. Li, X., and Zhang, W. (2006). "Iron nanoparticles: The core-shell structure and unique properties for Ni (II) sequestration." *Langmuir*, 22(10), 4638-4642.
30. Efecan, N., Shahwan, T., Eroglu, A.E., and Lieberwirth, I. (2009). "Characterization of the uptake of aqueous  $\text{Ni}^{2+}$  ions on nanoparticles of zero-valent iron (nZVI)." *Desalination*, 249(3), 1048-1054.
31. Li, X., and Zhang, W. (2007). "Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles a study with high resolution x-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)." *J. of Physical Chemistry C*, 111(19), 6939-6946.
32. Forootan, A.R. (2011). "Synthesis of nano zerovalent iron for removal of heavy metals from mineral wastes." M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran. (In Persian)
33. Dong, L., Zhu, Z., Qiu, Y., and Zhao, J. (2010). "Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent." *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 827-834.
34. ILAVSKÝ, J. (2008). "Removal of antimony from water by sorption materials." *Slovak J. of Civil Eng.*, 21, 1-6.
35. Deorkar, N.V., and Tavlarides, L.L. (1997). "A Chemically bonded adsorbent for separation of antimony, copper and lead." *Hydrometallurgy*, 46(1-2), 121-135.
36. Leyva, A.G., Marrero, J. Smichowski, P., and Cicerone, D. (2001). "Sorption of antimony onto hydroxyapatite." *Environmental Science and Technology*, 35(18), 3669-3675.
37. Thanabalasingam, P., and Pickering, W.F. (1990). "Specific sorption of antimony (III) by the hydrous oxides of Mn, Fe, and Al." *Water, Air, and Soil Pollution*, 49(1-2), 175-185.