

حذف کرومات از پساب صنعتی با استفاده از نانو ذره سیلیکون

محمد ملکوتیان^۴

فاطمه منصوری^۲

سمیرا علیخاسی^۱

لاله راننده کلانکش^۱

پذیرش ۹۲/۹/۲۶

(دریافت ۹۲/۲/۱۰)

چکیده

کروم شش ظرفیتی یکی از آلاینده‌های خطرناک در آب‌های سطحی و زیرزمینی است. کروم از طریق فعالیت‌های صنعتی نظیر آبکاری، صنایع تولید رنگ، چرم‌سازی و تولید فلزات وارد بسترهای آبی می‌شود. هدف از این تحقیق حذف کرومات از پساب‌های صنعتی با استفاده از نانو ذره سیلیکون بود. مطالعه از نوع تجربی-آزمایشگاهی بود و آزمایش‌ها بر روی فاضلاب سنتتیک شبیه‌سازی شده و همچنین بر روی فاضلاب واقعی انجام گرفت. متغیرهای مختلفی نظیر pH، زمان تماس، غلظت‌های مختلف کروم و غلظت‌های مختلف SiO_2 اندازه‌گیری شد. نتایج با نرم افزار Excel و SPSS نسخه ۱۶ تحلیل شد. میزان حذف کروم با کاهش pH و افزایش زمان تماس افزایش یافت. بیشترین حذف کروم در pH برابر ۳ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بود. کارایی حذف با افزایش غلظت کروم کاهش یافت. با افزایش غلظت جاذب به بیش از ۱ گرم در لیتر، در کارایی حذف تأثیری مشاهده نشد. داده‌های تعادلی مطابق مدل ایزوترمی فروندلیچ و سینتیک فرایند جذب منطبق با مدل شبه درجه ۲ بود. نانو ذره سیلیکون توانایی بالایی در حذف کروم داشت. با توجه به حذف ۹۶ درصدی کروم در شرایط بهینه، پارامترهای مورد بررسی و میزان حذف ۸۸/۶ درصد در نمونه واقعی، می‌توان، روش مذکور را به‌عنوان یکی از روش‌های کارآمد برای حذف کروم در فاضلاب صنایع مطرح نمود.

واژه‌های کلیدی: کروم شش ظرفیتی، پساب صنایع، نانو ذره سیلیکون

Removal of Chromium from Industrial Wastewater Using Silicon Nanoparticle

L. Ranandeh Kalankesh¹

S. Alikhasi²

F. Mansouri³

M. Malakootian⁴

(Received Apr. 30, 2013 Accepted Dec. 17, 2013)

Abstract

Hexavalent chromium is a pollutant found in surface and underground waters that causes serious environmental hazards. Chromium enters water as a result of industrial activities such as electroplating, dyeing, leather tanning, and metal manufacturing. The objective of the present laboratory-experimental study was to remove chromate from industrial effluents using silicon nanoparticles. The experiments were performed with both simulated synthetic wastewater and true wastewater. Various parameters such as pH, contact time, and different concentrations of Cr(VI) and SiO_2 were examined. The data obtained were analyzed using the Excel and SPSS Ver. 16. It was found that Cr(VI) removal increased with decreasing pH and increasing contact time. The highest Cr(VI) removal was achieved at pH=3 and a contact time of 120 minutes. It was also observed that removal

1. Gard. MSc of Environmental Health, Student Research Committee of Kerman University of Medical Sciences, Kerman, and Member of Young Research Club, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
2. MSc of Analytical Chemistry, Dept. of Chemistry, Isfahan University, Isfahan
3. Gard. MSc of Environmental Health, Student Research Committee, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, and Member of Young Research Club, Ardestan Branch, Islamic Azad University, Ardestan, Iran (Corresponding Author) 09134137526 mansuri.env@gmail.com
4. Prof. of Environmental Health Research Center and Dept. of Environmental Health Eng.. Kerman University of Medical Sciences. Kerman

- ۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط و عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی کرمان، عضو باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تبریز، تبریز، ایران
- ۲- کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، مربی دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان
- ۳- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط و عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی کرمان، عضو باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اردستان، اردستان، ایران (نویسنده مسئول) ۰۹۱۳۴۱۳۷۵۲۶ mansuri.env@gmail.com
- ۴- استاد مرکز تحقیقات بهداشت محیط و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

efficiency decreased with increasing Cr(VI) concentration. Increasing adsorbent concentration to above 1 g/L was found to have no effect on Cr(VI) removal efficiency. Equilibrium data and adsorption kinetics were observed to obey the Langmuir isotherm and pseudo second-order kinetic models, respectively. The findings indicate that silicon nanoparticles are capable of removing Cr(VI) from industrial effluents. Given the Cr(VI) removal efficiency of 93.6% achieved under optimum conditions and the removal efficiency of 88.6% achieved in real samples, the method may be recommended as a highly efficient one for removing Cr(VI) from industrial wastewaters.

Keywords: Chromium, Industrial Wastewaters, Silicon Nanoparticle.

۱- مقدمه

فلزات سنگین به دلیل رشد سریع صنایع، بیش از اندازه وارد محیط زیست شده اند که این امر به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است. حذف فلزات سنگین از صنایع یکی از موضوعات مهم محیط زیست است، به طوری که مقادیر مجاز بسیاری از آلاینده های فلزی توسط سازمان حفاظت از محیط زیست امریکا^۱ تنظیم شده است [۱] و [۲]. فلزات سنگین غیر قابل تجزیه بیولوژیکی هستند و تمایل دارند که در ارگانسیم ها تجمع پیدا کنند و بسیار سمی هستند [۷-۳]. یکی از این فلزات، کروم شش ظرفیتی است که سرطان زا است [۱]. کروم از طریق فعالیت های صنعتی مانند چرم سازی، کارخانجات آلیاژی و ساخت فولاد، شستشوی فلزات و پرداخت فلزات، آبکاری، دباغی، تولید رنگدانه و رنگرزی، صنایع استیل و رواناب های کشاورزی وارد بسترهای آبی می شود [۸ و ۹]. توزیع ترکیبات محتوی کروم ۳ و ۶ ظرفیتی به پتانسیل اکسیداسیون احیاء^۲ و pH، حضور ترکیبات اکسید کننده و احیاء کننده، سینتیک و اکشن های اکسیداسیون- احیاء، تشکیل کمپلکس های کروم سه ظرفیتی یا نمک های محلول آن و کل غلظت کروم بستگی دارد [۱۰].

کروم شش ظرفیتی معمولاً در فاضلاب به فرم آنیون های کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) وجود دارد و به راحتی با استفاده از روش های معمولی رسوب نمی کند [۱۱]. سرنوشت کروم در محیط وابسته به ماهیت شیمیایی آن است. غلظت کروم با pH محلول، نوع کروم، غلظت یون های زمینه ای و حضور ترکیبات آلی کنترل می شود. در حال حاضر روش های زیادی برای حذف و احیای فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی به کار گرفته می شوند که از جمله این روش ها می توان به ته نشینی شیمیایی، رزین های تعویض یونی، جداسازی غشایی و بسیاری از روش های دیگر اشاره کرد [۱۲]. هر یک از این روش ها دارای محاسن و نیز محدودیت هایی مانند هزینه زیاد و غیر اقتصادی بودن و عدم کارایی در مقادیر بسیار کم آلاینده ها هستند. فناوری حذف یون های

فلزی از آب های آلوده با استفاده از جاذب ها و تبادلگرهای یونی در سال های اخیر کاربرد فزاینده ای یافته است [۱۳، ۱۴ و ۱۵]. فرایند جذب، روش مؤثری برای حذف فلزات خطرناک در محیط است زیرا این فلزات بعد از تصفیه خانه به راحتی از جاذب ها از تصفیه حذف می شوند [۱۶]. نانو ذرات به سبب سطح ویژه بالا و قابلیت جذبشان در مقایسه با مواد رایج به طور گسترده به عنوان جاذب در حذف آلاینده ها از محلول های آبی استفاده شده اند [۱۷]. سطح سیلیکون می تواند به حالت های غیر قطبی تا قطبی تغییر یابد. تغییر ماهیت شیمیایی سطح سیلیکون با استفاده از گروه های شیمیایی متصل به سطح باعث به دام اندازی یون های فلزی به طور اختصاصی و به طور انتخابی می شود. دستیابی به کارایی بالای حذف یون های فلزی در سطح نانو ذرات سیلیکون به دلایل زیر است:

۱- ویژگی های سطحی سیلیکا، ۲- سینتیک جذب یون های فلزی، ۳- تأثیر تغییرات در pH، یون های قوی، دما و فشار روی یون های فلزی، ۴- واجذب یون های فلزی از مخلوط جامد و ۵- کارایی باندهای متصل در سطح سیلیکون [۱۸].

استفاده از نانو ذره دی اکسید سیلیکون مزوپور در حذف نیکل، سرب و کادمیم و حذف رنگ متیل رد، نتایج قابل قبولی را ارائه داده است [۱۹ و ۲۰]. مطالعه ای که توسط لو و همکاران در سال ۲۰۰۷ در چین انجام گرفت، نشان داد موادی که از طبیعت به دست می آیند، پتانسیل بالایی برای جذب با توجه به هزینه پایین آن دارند [۲۱]. سید و همکاران در سال ۲۰۱۱ نشان دادند که نانو ذرات سیلیکون در pH طبیعی آب و دمای اتاق برای حذف نفت و گازوئیل بسیار اثربخش هستند [۲۲]. هدف از این پژوهش حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره SiO_2 از پساب صنایع بود.

۲- مواد و روش ها

این مطالعه از نوع تجربی بود و در مقیاس آزمایشگاهی در بازه زمانی اردیبهشت ماه لغایت تیر ماه ۱۳۹۱ به مدت سه ماه در دانشگاه اصفهان انجام گرفت. آزمایش ها هم بر روی فاضلاب سنتتیک شبیه سازی شده و هم بر روی فاضلاب صنعت رنگ سازی انجام

¹ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

² Oxidation Reduction potential

۱-۲- آزمایش‌های جذب

محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر دی کرومات پتاسیم با استفاده از رقیق نمودن دی کرومات پتاسیم در آب یون‌زدایی شده، تهیه شد. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده شد. نمونه‌ها از حوضچه یکنواخت‌سازی کارخانه رنگسازی گرفته شده و در دمای ۴ درجه سلسیوس به آزمایشگاه منتقل شدند. پارامترهای مختلفی از جمله pH (۳، ۵، ۷ و ۹)، زمان تماس (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه)، غلظت اولیه نانو ذره SiO₂ (۰/۲۵، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲ میلی‌گرم در لیتر)، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفتند. در مجموع برای کلیه مراحل آزمایش بر روی نمونه سنتتیک و انجام یک آزمایش در شرایط بهینه، ۶۳ نمونه مورد آزمایش قرار گرفت. در هر آزمایش ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت مشخصی از کروم شش ظرفیتی و نانو ذره SiO₂ تهیه شد. آزمایش‌ها در دمای ۱ ± ۱۹ درجه سلسیوس توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه به‌طور یکنواخت در یک راکتور بسته انجام شد. در هر فاصله زمانی ۳۰ دقیقه، مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از مخلوط واکنش گرفته شد و نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۴۰۰۰ rpm با دستگاه سانتریفیوژ مدل ۱۵۰، سانتریفیوژ شد. سپس محلول رویی با فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر فیلتر شد تا ذرات کاتالیست از مخلوط واکنش حذف شود. سپس مقدار کروم حذف شده به روش ۱ و ۵ دی فیلتر کربازاید توسط دستگاه اسپکتروفتومتری UV محصول شرکت شیمادوز^۳ ساخت کشور ژاپن در طول موج ۵۴۰ نانومتر قرائت شد. کلیه روش‌های آزمایش بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌ها آب و قاضلاب انجام گرفت [۲۳]. در نهایت کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از رابطه زیر به دست آمد

$$\eta(\%) = (C_0 - C/C_0) \times 100 \quad (1)$$

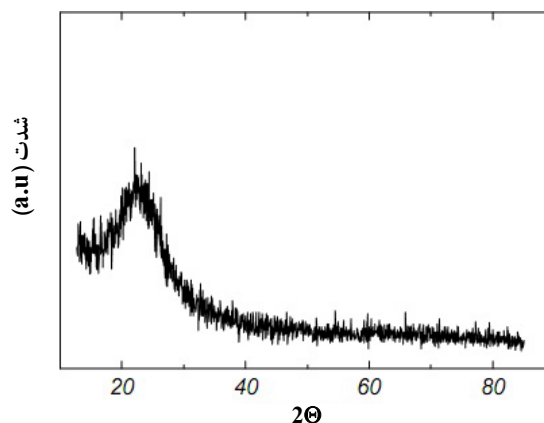
که در این رابطه η کارایی فرایند (درصد)، C_0 غلظت اولیه Cr(VI)، C_e غلظت Cr(VI) پس از انجام آزمایش بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. بعد از انجام واکنش‌های سنتتیک و به دست آوردن شرایطی که طی آن در زمان تماس بهینه، محدوده مشخص pH و حداقل میزان کاتالیست، بیشترین راندمان حذف حاصل شد، آزمایش‌ها بر روی فاضلاب واقعی انجام شد. پس از انجام آزمایش‌ها برای تحلیل داده‌ها از نرم افزار اکسل و از ضریب همبستگی پیرسن با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد.

³ Shimaduz UV-1800

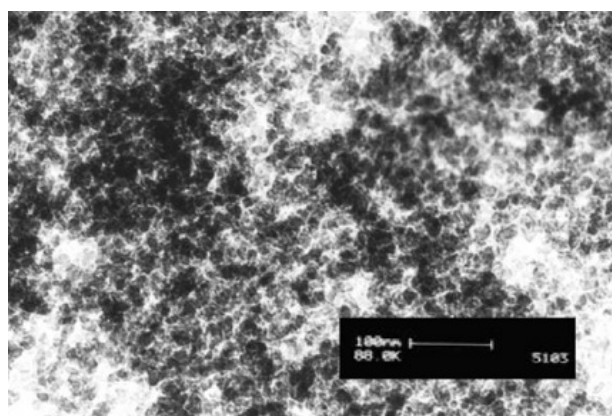
شد. کلیه مواد مورد نیاز شیمیایی از شرکت مرک^۱ آلمان و شرکت آلدریچ^۲ خریداری شد. نانو ذره SiO₂ با اندازه مؤثر ۱۰ نانومتر و سطح ویژه ۶۰۰ مترمربع بر گرم با درجه خلوص ۹۹ درصد از شرکت نانو پارس لیما تهیه شد. مشخصات نانو ذره مورد استفاده در پژوهش حاضر در جدول ۱ نشان داده شده است. آنالیز XRD و SEM نانوذره SiO₂ در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. به منظور بررسی کیفیت فاضلاب واقعی در نمونه‌های مورد نظر، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب شامل: pH، غلظت کروم، کادمیوم و سرب اندازه‌گیری شد.

جدول ۱- مشخصات نانو ذره SiO₂

| نوع نانو ذره | اندازه نانو ذره | ویژه سطح | درصد خلوص | شکل ظاهری | چگالی |
|------------------|-----------------|------------------------|-----------|-----------|---------------------|
| SiO ₂ | ۱۰ nm | >۶۰۰ m ² /g | +۹۹ | پودر سفید | >۱ g/m ³ |



شکل ۱- آنالیز XRD نانو ذره SiO₂



شکل ۲- TEM نانو ذره SiO₂

¹ Merck
² Aldrich

۲-۲- آزمایش ایزوترم های جذب

آزمایش های جذب به منظور تعیین ضرایب سینتیک جذب و ثابت های ایزوترم انجام شد. ظرفیت جذب با استفاده از رابطه ۲ به دست می آید

$$Q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{M} \quad (2)$$

که در این رابطه

Q_t مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جاذب، C_i غلظت اولیه فلز بر حسب میلی گرم بر گرم، C_t غلظت ثانویه فلز در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم است. برای محاسبه ایزوترم های جذب از دو مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد [۲۴].

۳-۲- مطالعات سینتیکی

برای تطابق داده های تجربی مربوط به جذب سطحی آلاینده ها روی جاذب، مدل های سینتیکی متفاوتی از جمله معادلات سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم گزارش شده است. در این آزمایش برای محاسبه سینتیک واکنش از معادلات شبه درجه یک و دو استفاده شد.

۳- نتایج

۳-۱- آزمایش های کیفیت شیمیایی فاضلاب

جدول ۲ میزان فلزات سنگین نمونه فاضلاب واقعی را پس از سه مرتبه نمونه گیری، آزمایش و اندازه گیری نشان می دهد.

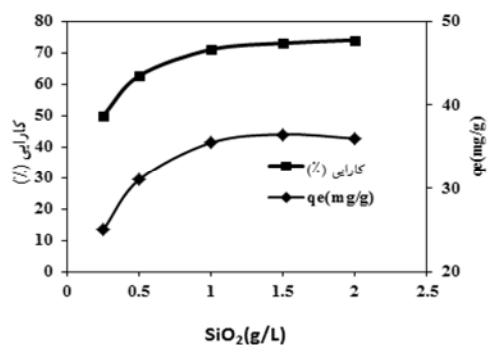
جدول ۲- ویژگی های فاضلاب خام صنعت رنگسازی

| پارامتر | واحد | کمینه | بیشینه | متوسط \pm انحراف معیار |
|----------------|------|-------|--------|--------------------------|
| pH | - | ۵/۵ | ۶ | ۵/۷ \pm ۰/۰۴۶۶ |
| کروم شش ظرفیتی | mg/L | ۴۸/۵ | ۵۱ | ۴۸/۵ \pm ۰/۰۰۱۱ |
| کادمیم | mg/L | ۵۷ | ۶۰ | ۵۷ \pm ۰/۱۴۱ |
| سرب | mg/L | ۱۷ | ۲۰ | ۱۷ \pm ۰/۱۱۸ |

۳-۲- تأثیر جرم جاذب SiO_2 بر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی

در شکل ۳ تأثیر غلظت های مختلف نانو ذره دی اکسید سیلیکون در حذف کروم شش ظرفیتی در نمونه سنتتیک با زمان ماند ۳۰ دقیقه، غلظت ورودی کروم شش ظرفیتی برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر ۷ آمده است. راندمان حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره SiO_2 در pH برابر ۷ و مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲/۵ و ۱

گرم در لیتر از نانو ذره SiO_2 در نمونه سنتتیک به ترتیب ۰/۵۰، ۰/۶۲، ۰/۷۱، ۰/۷۳ و ۰/۷۴ درصد بود. با توجه به اینکه در مقادیر بیشتر از ۱ گرم در لیتر از نانو ذره SiO_2 راندمان حذف کروم شش ظرفیتی افزایش چشمگیری نداشت، مقدار ۱ گرم در لیتر به عنوان مقدار نانو ذره بهینه انتخاب شد. بر اساس تحلیل آماری و با توجه به ضریب همبستگی پیرسن بین غلظت های مختلف SiO_2 و راندمان حذف کروم شش ظرفیتی در نمونه سنتتیک (با $r=0/872$) رابطه مستقیم وجود دارد. یعنی با افزایش غلظت SiO_2 راندمان حذف افزایش می یابد. با توجه به ($P>0/054$) در نمونه سنتتیک رابطه معنی داری بین جرم جاذب SiO_2 و کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره سیلیکون وجود نداشت.



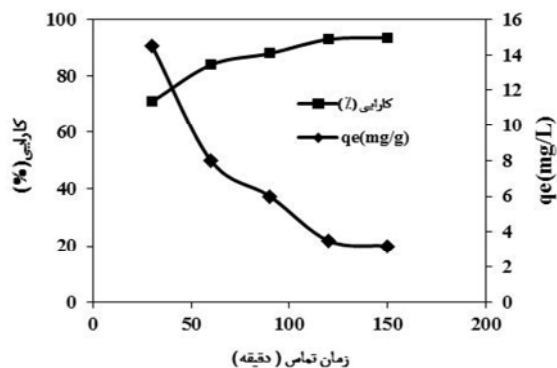
شکل ۳- تأثیر غلظت های مختلف نانو ذره SiO_2 بر روی کارایی حذف $Cr(VI)$ در نمونه سنتتیک با استفاده از نانو ذره SiO_2 (pH=۷، $Cr(VI)=50$ mg/L، Time=۳۰ min)

۳-۳- تأثیر pH بر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره SiO_2

شکل ۴ تأثیر pH بر کارایی حذف شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره SiO_2 در نمونه سنتتیک با زمان ماند ۳۰ دقیقه، غلظت کروم شش ظرفیتی، ۵۰ میلی گرم در لیتر و SiO_2 برابر ۱ گرم در لیتر آمده است. راندمان حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره SiO_2 در pH برابر ۷، ۹، ۵ و ۳ و مقادیر ۱ گرم در لیتر از نانو ذره SiO_2 در نمونه سنتتیک به ترتیب ۰/۹۶، ۰/۸۷، ۰/۷۱ و ۰/۴۵ درصد بود. با توجه به اینکه با افزایش pH، راندمان حذف شش ظرفیتی کاهش یافت، مقدار pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. بر اساس تحلیل آماری و با توجه به ضریب همبستگی پیرسن بین pH و راندمان حذف کروم شش ظرفیتی در نمونه سنتتیک (با $r=-0/975$) رابطه معکوس وجود داشت و با افزایش pH راندمان حذف کاهش یافت. با توجه به ($P<0/025$) در نمونه سنتتیک رابطه معنی داری بین pH و کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره سیلیکون وجود داشت (شکل ۴).

۳-۵- تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره SiO_2

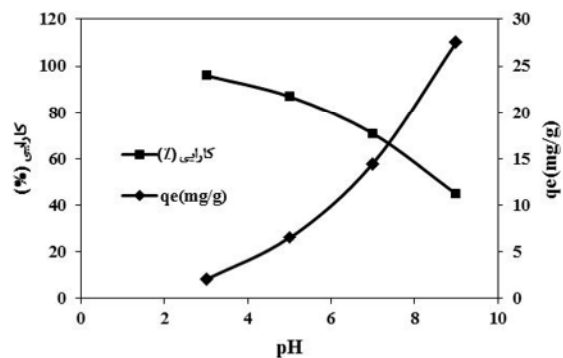
در شکل ۶ تأثیر زمان‌های تماس متفاوت بر حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره SiO_2 در نمونه سنتتیک تحت شرایطی که غلظت نانو ذره SiO_2 برابر با ۱ گرم در لیتر، Cr(VI) برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۷ بود، ارائه شده است. حذف Cr(VI) با استفاده از نانو ذره SiO_2 در زمان تماس‌های مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه در نمونه سنتتیک به ترتیب ۹۳، ۸۸، ۸۴، ۷۱ و ۶۰ درصد بود. با توجه به این که در زمان تماس بیش از ۱۲۰ دقیقه، کارایی حذف چندان چشمگیر نبود، بنابراین زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه برای حذف کروم با استفاده از نانو ذره SiO_2 انتخاب شد. بر اساس تحلیل آماری و با توجه به ضریب همبستگی پیرسن بین زمان تماس و راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذره SiO_2 (با $r=0.93$) رابطه مستقیم وجود داشت. به‌عبارتی با افزایش زمان تماس، راندمان حذف Cr(VI) با استفاده از نانو ذره SiO_2 افزایش یافت. با توجه به $P < 0.001$ در نمونه سنتتیک، رابطه معنی‌داری بین pH و کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره سیلیکون وجود داشت.



شکل ۶- تأثیر زمان‌های تماس متفاوت بر کارایی حذف Cr(VI) در نمونه سنتتیک با استفاده از نانو ذره SiO_2 . ($\text{SiO}_2=1 \text{ g/L}$, $\text{Cr(VI)}=50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$)

۳-۶- تأثیر نانو ذره SiO_2 بر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی در نمونه فاضلاب واقعی

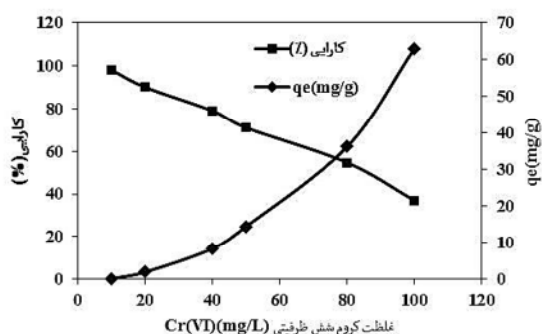
پس از انجام آزمایش‌ها بر روی فاضلاب سنتتیک و به‌دست آوردن شرایط بهینه آزمایش که طی آن بیشترین کارایی حذف کروم به‌دست آمد، آزمایش‌ها بر روی فاضلاب واقعی انجام گرفت. در شرایطی که زمان ماند ۱۲۰ دقیقه، pH برابر ۳ و غلظت SiO_2 برابر ۱ میلی‌گرم در لیتر و غلظت کروم شش ظرفیتی برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود، کارایی حذف کروم در نمونه فاضلاب واقعی ۸۸/۶ درصد به‌دست آمد.



شکل ۴- تأثیر pH های متفاوت بر کارایی حذف Cr(VI) در نمونه سنتتیک با استفاده از نانو ذره SiO_2 . ($\text{SiO}_2=1 \text{ g/L}$, $\text{Cr(VI)}=50 \text{ mg/L}$, $\text{Time}=30 \text{ min}$)

۳-۴- تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر کارایی حذف با استفاده از نانو ذره SiO_2

شکل ۵ تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر کارایی حذف را با استفاده از نانو ذره SiO_2 در نمونه سنتتیک با زمان ماند ۳۰ دقیقه، pH برابر ۷ و غلظت SiO_2 برابر ۱ گرم در لیتر نشان می‌دهد. راندمان حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره SiO_2 در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ گرم در لیتر نمونه سنتتیک به ترتیب ۳۷، ۵۴/۷، ۷۱، ۷۹، ۹۰ و ۹۸ درصد بود. نتایج نشان می‌دهد با افزایش در غلظت اولیه کروم، راندمان حذف کاهش می‌یابد. بر اساس تحلیل آماری و با توجه به ضریب همبستگی پیرسن بین غلظت کروم و راندمان حذف در نمونه سنتتیک (با $r=-0.997$) رابطه معکوس وجود داشت، یعنی با افزایش pH، راندمان حذف کاهش یافت. با توجه به $P=0$ در نمونه سنتتیک، رابطه‌ای بین غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و کارایی حذف با استفاده از نانو ذره سیلیکون وجود نداشت.



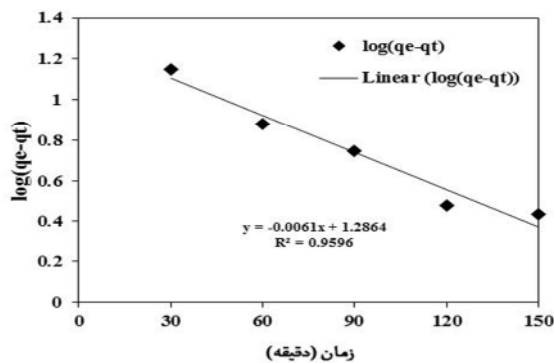
شکل ۵- تأثیر غلظت‌های متفاوت Cr(VI) بر کارایی حذف Cr(VI) در نمونه سنتتیک با استفاده از نانو ذره SiO_2 . ($\text{SiO}_2=1 \text{ g/L}$, $\text{pH}=7$, $\text{Time}=30 \text{ min}$)

۷-۳- آزمایش ایزوترم های جذب

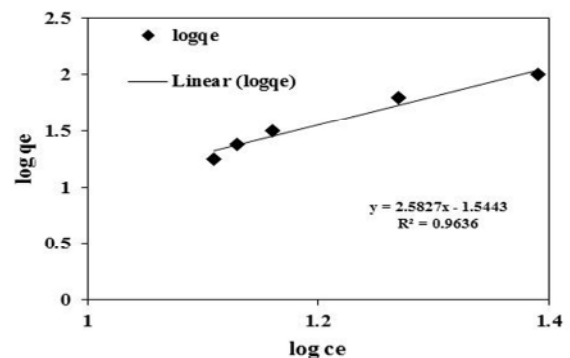
نتایج حاصل از میزان جذب کروم شش ظرفیتی در غلظت های مختلف نانو ذره SiO_2 (۰/۵، ۰/۲۵، ۱، ۲/۵ و ۱ میلی گرم در لیتر) در pH برابر ۷ و زمان ۳۰ تماس دقیقه با غلظت ورودی کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم در لیتر استخراج و منحنی های ایزوترم رسم شد که در شکل های ۷ و ۸ آمده است. با توجه به نتایج حاصله مشاهده می شود که جذب کروم بر روی نانو ذره سیلیکون از ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0/96$) تبعیت می کند. جدول ۳ پارامترهای مدل ایزوترمی را نشان می دهد.

۸-۳- مطالعات سینتیکی

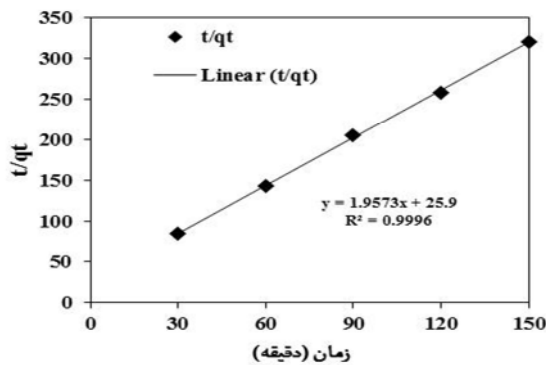
مقادیر K ، R^2 و q_e برای سینتیک جذب مرتبه شبه اول و سینتیک جذب مرتبه شبه دوم محاسبه شده و در جدول ۴ ارائه شده است. منحنی های مربوط به مطالعات سینتیکی رسم شد که در شکل های ۹ و ۱۰ آمده است. با توجه به نتایج حاصل از فرایند جذب کروم شش ظرفیتی بر روی نانو ذره SiO_2 و با توجه به ضرایب همبستگی می توان نتیجه گرفت که داده های جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دو پیروی می کند.



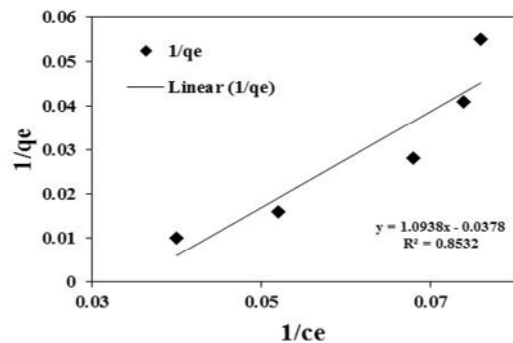
شکل ۹- سینتیک جذب مرتبه اول برای جذب کروم بر روی نانو ذره SiO_2



شکل ۷- ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب کروم استفاده از نانو ذره SiO_2



شکل ۱۰- سینتیک جذب مرتبه دوم برای جذب کروم بر روی نانو ذره SiO_2



شکل ۸- ایزوترم جذب لانگمیر برای جذب کروم با استفاده از نانو ذره SiO_2

جدول ۴- ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی مدل سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو در حذف کروم با استفاده از نانو ذره SiO_2

| سینتیک شبه درجه دو | | سینتیک شبه درجه یک | |
|---------------------------------------|----------|-------------------------------------------------|----------|
| $(1/q_e = 1/k_2 q_e^2 (1/t) + 1/q_e)$ | | $(\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303t)$ | |
| ۳۳۳/۳ | K(1/min) | ۰/۰۳۷ | K(1/min) |
| ۰/۰۳۹ | q_e | ۱۹/۳۳ | q_e |
| ۰/۹۹۹ | R^2 | ۰/۹۵۹ | R^2 |

جدول ۳- ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره SiO_2

| فروندلیچ | | لانگمیر | |
|------------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| $(\log q_e = (1/n) \log C_e + \log k_f)$ | | $(1/q_e = 1/k_f Q_m (1/ce) + 1/Q_m)$ | |
| ۰/۰۲۸۵ | Kl | ۰/۰۳۴۶ | Kef |
| ۰/۳۸۷ | n | ۲۶/۴۵ | Qm |
| ۰/۸۵۶ | R^2 | ۰/۸۵ | R^2 |

۴- بحث

با توجه به عکس TEM از نانو ذره SiO_2 مشاهده می‌شود که نانو ذره مورد نظر با قطر ۱۰ میکرون دارای شکل هشت وجهی و به صورت لانه زنبوری است که خلل و فرج موجود در سطح آن باعث به دام اندازی آلاینده‌های مورد نظر می‌شود (شکل ۲).

۴-۱- تأثیر میزان جرم جاذب سیلیکون بر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی

همانطور که در شکل ۳ مشخص است با افزایش میزان جرم جاذب تا حدود ۱ گرم در لیتر، کارایی حذف افزایش یافت و پس از آن، افزایش قابل ملاحظه‌ای در حذف کروم شش ظرفیتی مشاهده نشد. روشن است با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس افزایش می‌یابد. همانطور که مشاهده می‌شود، کارایی حذف با افزایش جرم جاذب افزایش می‌یابد اما چگالی جذب یعنی مقدار جذب شده به ازای واحد هر جرم کاهش یافته است که دلیل آن است که:

- ۱- فرایند جذب اساساً یک پدیده سطحی است. بنابراین کارایی جذب به‌طور قابل ملاحظه‌ای می‌تواند تحت تأثیر مساحت سطحی و سایت‌های فعال قابل دسترس به علت میزان جرم جاذب باشد.
- ۲- به‌علت اشباع شدن سایت‌های فعال در جذب زیاد آلاینده‌ها، مساحت سطحی مؤثر مورد نیاز برای جذب سطحی کاهش می‌یابد.
- ۳- برخی از سایت‌های فعال جذب ممکن است اشباع نشده باقی بمانند.

بر اساس این نتایج می‌توان پیش‌بینی کرد که ۱ گرم در لیتر از نانو ذره سیلیکون میزان بهینه از این جاذب برای حذف کروم از فاضلاب است.

پژوهش رحمانی و همکاران در سال ۲۰۱۲ بر روی حذف کروم با استفاده از پودر آهن تجاری نشان داد که با افزایش میزان جاذب و زمان تماس، کارایی حذف افزایش می‌یابد [۲۵]. اصغری و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان دادند که مقادیر بیش از ۰/۱ گرم در لیتر از جاذب نانو هیدروکسی آپاتیت تأثیری در کارایی حذف کروم شش ظرفیتی ندارد [۱۷].

۴-۲- تأثیر pH بر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از جاذب سیلیکون

در این آزمایش مشاهده شد که با افزایش pH، کارایی کاهش یافت. pH نقش مهمی در حذف کرومات در محلول‌های آبی دارد. pH با تأثیر بر بار الکتریکی سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون و انواع گونه‌های ماده جذب شونده باعث حذف می‌شود. گونه‌های غالب کروم شش ظرفیتی در محلول آبی به صورت HCrO_4^- و CrO_4^{2-}

است [۲۶]. در pH برابر ۶، جزء مولی گونه‌های کروم شش ظرفیتی شامل ۷۴ درصد HCrO_4^- و ۲۶ درصد HCrO_4^- است. اثر pH در محلول به وسیله واکنش‌های الکترواستاتیک بین سطح SiO_2 و گونه‌های کروم شش ظرفیتی در محلول آبی و انتخاب‌پذیری SiO_2 برای گونه‌های شش ظرفیتی در محلول آبی است. کاهش کارایی در شرایط قلیایی به علت تولید کمپلکس‌های محلول فلزی در pH بالا است. مطالعات انجام شده با تحقیقات لای و لو در سال ۲۰۰۸، که بر روی حذف کروم شش ظرفیتی از آب‌های زیرزمینی با استفاده از آهن صفر ظرفیتی انجام دادند، مطابقت دارد [۲۷]. دلیل دیگر تمایل کمتر جذب کروم شش ظرفیتی در pH بالاتر از ۶، رقابت قوی بین یون OH^- با آنیون‌های کرومات برای مکان‌های جذب است؛ به‌ویژه که بیشتر آنیون‌های OH^- در pH بالاتر از ۶ وجود دارد. سومیتراکار و همکاران در سال ۲۰۱۱ در هند نشان دادند که کلونیدهای سیلیکا، کروم را در pH های کمتر از ۵ با کارایی بالاتری حذف می‌کنند [۲۸]. آسوها و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان دادند که حذف شش ظرفیتی با استفاده از نانو ذره TiO_2 به‌شدت وابسته به pH محلول است [۲۹].

۴-۳- تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر کارایی حذف آن با استفاده از جاذب سیلیکون

شکل ۵ نشان می‌دهد که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه آن کاهش می‌یابد. با افزایش میزان آلاینده Cr(VI) ، محل‌های فعال سطح جاذب SiO_2 اشباع شده و از کارایی حذف در غلظت‌های بالاتر آلاینده کاسته می‌شود. در واقع جاذب SiO_2 تعداد محل‌های فعال جذب محدودی دارد که در غلظت‌های بالای کروم شش ظرفیتی، محل‌های فعال SiO_2 سریع‌تر اشباع شده و از میزان حذف کروم شش ظرفیتی کاسته می‌شود. نتیجه حاصله با نتایج مطالعات کادیکام و همکاران که بر روی حذف Cr(VI) با کربن فعال تهیه شده از خاک اره انجام دادند، مطابقت داشت [۳۰]. سمرقندی و همکاران در سال ۲۰۱۰ نیز به نتایج مشابهی رسیدند [۳۱].

۴-۴- تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از جاذب سیلیکون

با توجه به شکل ۶ در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، بیشترین کارایی مشاهده می‌شود. البته بیشترین میزان جذب کروم در دقایق اولیه واکنش انجام گرفت و این به دلیل ویژگی جذب سطحی خارجی نانو ذره SiO_2 است. با افزایش زمان تماس، کارایی حذف افزایش می‌یابد و به نقطه‌ای می‌رسد که در آن، مقدار جذب و واجذب تقریباً برابر بوده و کارایی حذف تغییر چندانی نشان نمی‌دهد این

مداخله‌گر نظیر سرب و کادمیم و آلاینده‌های آلی و عوامل فیزیکوشیمیایی محیطی و غیره نیز وجود داشته که باعث مصرف مقادیری از جرم نانو ذره SiO_2 و کاهش کارایی حذف کروم می‌شود.

۵- نتیجه‌گیری

جذب کروم شش ظرفیتی به‌طور قابل ملاحظه‌ای در pH کمتر از ۷ افزایش می‌یابد. سرعت حذف Cr(VI) تابعی از غلظت SiO_2 در محلول نیز است. دلیل این امر این است که گونه‌های مختلف کروم شش ظرفیتی و بار سطحی جاذب، وابستگی زیادی به pH دارند. نتایج این مطالعه نشان داد که حذف کروم شش ظرفیتی در مقادیر pH کم می‌تواند انجام شود. با افزایش میزان جاذب تا حدود ۱ گرم در لیتر، کارایی حذف افزایش یافت و پس از آن، افزایش قابل ملاحظه‌ای در حذف Cr(VI) مشاهده شد. داده‌های تعادلی فرایند جذب کروم شش ظرفیتی بر روی SiO_2 با ایزوترم فروندلیچ تطابق بهتری نسبت به ایزوترم لانگمیر داشت. همچنین پیروی سینتیک جذب کروم شش ظرفیتی بر روی SiO_2 از مدل سینتیکی شبه درجه دو بهتر از مدل سینتیکی شبه درجه یک بود. نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها مشخص ساخت که می‌توان از SiO_2 به‌عنوان یک روش مؤثر، در جهت حذف کروم شش ظرفیتی از پساب صنایع استفاده کرد.

۶- قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام شد. به این وسیله مراتب تشکر از حمایت‌های بی دریغ ایشان اعلام می‌شود.

به دلیل این است که با افزایش زمان تماس، یون‌های موجود در محیط، زمان بیشتری دارند تا بر روی نانو ذره SiO_2 جذب شوند. در تحقیقاتی، زمان ماند ۲۴ ساعت برای رسیدن واکنش به حالت تعادل گزارش شده است [۳۲ و ۳۳]. لیو و همکاران در سال ۲۰۱۱ نشان دادند که با افزایش زمان تماس، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش می‌یابد و سپس در زمان تماس ۱۲ ساعت به تعادل می‌رسد [۳۴]. اسدی و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان دادند که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذرات آلومینای گاما با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد [۳۵].

در مطالعه‌ای که خدابخشی و همکاران در سال ۲۰۱۰ انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذرات مگه‌مایت در زمان ۲۰ دقیقه و سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه بالاترین راندمان را داراست [۳۶].

ایزوترم‌های جذب روابط و معادلات ریاضی طرح شده برای توضیح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال است. برای داده‌های تجربی تعادل جذب، مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت و با بررسی ضرایب همبستگی منحنی‌های این دو مدل جذب، مشخص شد که جذب کروم بر روی جاذب SiO_2 از ایزوترم جذب فروندلیچ ($R^2=0/96$) تبعیت می‌کند. مقادیر ضرایب ثابت k و n در ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ در جدول‌های ۳ و ۴ آمده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که سینتیک معادله درجه دوم با $R^2=0/99$ بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش است. با توجه به نتایج آزمایش مشاهده می‌شود که کارایی حذف در نمونه سنتتیک بالاتر از نمونه واقعی است. دلیل آن، این است که در نمونه سنتتیک، به جز کروم شش ظرفیتی، هیچ‌گونه آلاینده دیگری وجود ندارد اما در نمونه واقعی، علاوه بر وجود کروم شش ظرفیتی، سایر عوامل

۷- مراجع

1. Barquist, K., and Larsen, S.C. (2010). "Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites." *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1-3), 197-202.
2. Wan Ngah, W., and Hanafiah, M. (2010). "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review." *Bioresource Technology*, 99(10), 3935-3948.
3. Nemr, A.E. (2009). "Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies." *J. Hazard. Mater.*, 161, 132-141.
4. Daneshvar, N., Salari, D., and Aber, S. (2002). "Chromium adsorption and Cr (VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake." *J. Hazard. Mater. B.*, 94, 49-61.
5. Costa, M. (2003). "Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water." *Toxicol Appl. Pharmacol.*, 188, 1-5.
6. Yas, A. R., Andelib, A., and Nuran, D.A. (2009). "Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics." *J. Chem Eng*, 151, 188-194.

7. Vikrant, S., and Pant, K.K. (2006). "Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark." *J. Hazard Mater*, 97, 15-20.
8. Wang, P. L.I. (2009). "Synthesis of mesoporous magnetic $-Fe_2O_3$ and its application to Cr (VI) removal from contaminated water." *Water Research*, 43, 3727-3734.
9. Vikrant, S. P.K. (2008). "Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark." *J. Hazard Mater*, 97, 15-20.
10. Kotas, A. S.Z. (2000). "Chromium occurrence in the environmental and methods of its speciation." *Environmental pollution*, 107, 263-83.
11. Hu, J. C.G., and Lo, I. (2005). "Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles." *Water Research*, 39, 4528-4536.
12. Li, H., Li, Z., Liu, T., Xiao, X., Peng, Z., and Deng, L. (2008). "A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads." *Bioresource Technology*, 99(14), 6271-6279.
13. Sardashti, A. (2003). "Removal of chromium from industrial wastewater." *J. of Water and Wastewater*, 45, 18-25. (In Persian)
14. Liberti, L., Lopez, A., Amicarelli, V., and Boghetich, G.A. (1995). "Review of the RIM-MUT process natural zeolite." *Int Comm. Nat. Zeolit Brock Port*, New York, 351-362.
15. Dimitova, S. (1996). "Metal sorption on blast furnace slag." *Water Research*, 30, (1), 222-228.
16. Narayanan, N.V., and Ganesan, M. (2009). "Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation." *J. Hazard. Mater.*, 161, 575-580.
17. Asgari, G., Rahmani, A., Faradmal, J., Motaleb, A., and Mohammadi, S. (2012). "Kinetic and isotherm of hexavalent chromium adsorption on to nano hydroxyapatite." *JRHS.*, 12(1), 45-53.
18. Jal, P.K., Patel, S., and Mishra, B.K. (2004). "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions." *Talanta*, 62, 1005-1028.
19. Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica." *Chemical Engineering Journal*, 153(1), 70-79.
20. Badr, Y., Abdel-Wahed, M.G., and Mahmoud, M.A. (2008). "Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles." *J. Hazard Mater*, 154(1-3), 245-253.
21. Luo, D., Yu, Q.W., Yin, H.R., and Feng, Y.Q. (2007). "Humic acid-bonded silica as a novel sorbent for solid-phase extraction of benzo[a]pyrene in edible oils." *Analytica Chimica Acta*, 588, 261-267.
22. Syed, S., Alhazaa, M.I., and Asif, M. (2011). "Treatment of oily water using hydrophobic nano-silica." *Chemical Engineering Journal*, 167, 99-103.
23. Andrew, D.E., Clescerl, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., APHA., USA.
24. Candela, P.M., Martin-Martinez, J., and Torregrosa-Macia, R. (1995). "Chromium(VI) removal with activated carbons." *Water Res.*, 29 (9), 2174-2180.
25. Rahmani, A., Nuorozi, R., Samadi, M., and Shirzad, M. (2012). "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on to commercial iron powder, study of equilibrium and kinetic." *Scientific J. of Hamadan University of Medical Sciences and Health Services*, 18(3), 33-39. (In Persian)
26. Geselbacht, J. (1996). "Microfiltration reverse osmosis pilot trials for Livermore, California, advanced water reclamation." *Water Reuse Conference Proceedings, AWWA California*, p.187.

27. Lai, Keith, C.K., and Lo Irene, M.C. (2008). "Removal of chromium (VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions." *Environ. Sci. Technol.*, 42 (4), 1238-1244.
28. Soumitra Kar, A., Kumar, S., Tomar, B.S., and Manchanda, V.K. (2011). "Sorption of curium by silica colloids: Effect of humic acid." *J. of Hazardous Materials*, 186, 1961-1965.
29. Asuha, S., Zhou, X.G., and Zhao, S. (2010). "Adsorption of methyl orange and Cr(VI) on mesoporous TiO₂ prepared by hydrothermal method." *J. of Hazardous Materials*, 181, 204-210.
30. Kadikan, T., Rajgopal, S., and Miranda, L.R. (2005). "Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilensis sawdust activated carbon." *J. Hazar. Mater.*, 124, 192-199.
31. Samarghandi, M., Aziziyan, S., and Shirzad, M. (2010). "Removal of hexavalent chromium from aqueous medium using a modified sawdust Raji tree: Equilibrium and kinetic studies." *Scientific of Hamadan University of Medical Sciences and Health Services*, 16(4), 61-66.
32. Haggerty, G.M., and Bowman, S.R. (1994). "Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite." *Environ. Sci. Technol.*, 28, 452-458.
33. Ghiaci, M., Kiaa, R., Abbaspur, A., and Seyedeyn-Azad, F. (2004). "Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve." *Separation and Purification Technol.*, 40(3), 285-295.
34. Liu, S., Chen, Y., Zhang, L., Hua, G., Xu, W., Li, N., and Zhang, Y. (2011). "Enhanced removal of trace Cr(VI) ions from aqueous solution by titanium oxide-Ag composite adsorbents." *J. of Hazardous Materials*, 190, 723-728.
35. Asadi, A., Haibati, B., Dehghani, M. H., Amini, H., and Golestani Far, H. (2012). "Application of Nano-Al₂O₃ powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions." *J. Safety and Health Ardabil*, 2(4), 7-17.
36. Khodabakhshi, A., Amin, M., Mozaffari, M., and Bina, B. (2010). "Removal of Cr(VI) from simulated electroplating wastewater by maghemite nanoparticles." *J. of Health*, 6, 934-944.