

# بررسی ویژگی‌های جذب سطحی فلز نیکل با استفاده از سه جاذب $nZVI$ ، $D-nZVI$ و کانی دیاتومه

عبدالرحیم فروتن، احمد خدادادی دربان\*<sup>+</sup>

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه فرآوری مواد معدنی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۱۱۱

رسول صراف مأموری

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه نانومواد، صندوق پستی: ۱۴۳-۱۴۱۱۵

یاسر کیانی‌نیا، برهان رهنمای مقدم

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه فرآوری مواد معدنی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۱۱۱

**چکیده:** در سال‌های اخیر از نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی ( $nZVI$ ) برای پاک‌سازی آب‌های زیر زمینی استفاده شده است؛ اما به دلیل برخی از ویژگی‌ها، از جمله ناپایداری و تجمع‌یافتگی، بازیابی و صاف کردن آن‌ها، استفاده از آن‌ها با محدودیت‌هایی روبه‌رو است. استفاده از کانی‌ها به عنوان بستر و پوشش آن‌ها به وسیله نانوذره‌ها به عنوان راه‌حلی برای غلبه بر این محدودیت‌ها مطرح می‌باشد. در این پژوهش،  $nZVI$  بر روی بستر دیاتومه نشانده شده ( $D-nZVI$ ) و قابلیت حذف فلز نیکل از محلول آبی با  $nZVI$  خالص و کانی دیاتومه مقایسه شده است. برای شناسایی مواد تهیه شده از آنالیز  $SEM$ ،  $XRD$ ،  $EDAX$  و  $BET$  استفاده شد. عامل‌های مؤثر بر جذب مانند  $pH$ ، مقدار جاذب، مقدار غلظت اولیه فلز و زمان تماس بررسی شد. هم‌دمای لانگمویر و فرنرلیچ برای مشخص کردن پارامترهای جذب استفاده شدند که مدل لانگمویر تطابق بهتری نشان داد. در  $pH$  بهینه ۷، ظرفیت جذب سه جاذب  $nZVI$  و  $D-nZVI$  و کانی دیاتومه به ترتیب ۶۶،۶۷، ۱۶۶،۶۷ و ۱۳،۱۶ به دست آمد. برای بررسی سینتیک واکنش از مدل شبه مرتبه دوم استفاده شد که بر اساس آن دیاتومه کمترین میزان جذب و نرخ جذب اولیه را از خود نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:**  $nZVI$ ؛  $D-nZVI$ ؛ دیاتومه؛ نیکل؛ جذب سطحی.

**KEY WORDS:**  $nZVI$ ;  $D-nZVI$ ; Ditomite; Nickel; Adsorption.

## مقدمه

پژوهش‌های بسیاری در مورد سمیت نیکل انجام شده است. به عنوان مثال تنفس آن در غلظت‌های بالا، بیماری‌های گوناگونی از جمله سرطان ریه، تصلب بافت‌های ریوی و ورم کلیه را ایجاد می‌کند و

نیکل از جمله فلزهای سنگین سمی می‌باشد که به طور معمول در تولید فولاد زنگ نزن، آلیاژهای فلزی، تولید سکه، رنگ، آبکاری، آهنگری، باتری و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱، ۲].

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: akdarban@modares.ac.ir

علمی - پژوهشی

## بخش تجربی

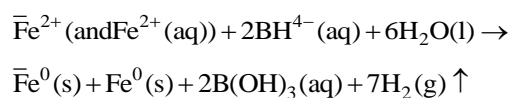
## مواد

برای ساخت محلول‌های فلزی نیکل و همچنین نانوذره‌های آهن از  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NaBH}_4$  ساخت شرکت مرک<sup>(۱)</sup> استفاده شد، همچنین دیاتومه طبیعی مورد استفاده، خریداری شد.

## تهیه nZVI و دیاتومه/nZVI (D-nZVI)

تولید nZVI و D-nZVI مطابق روش‌هایی که پیش‌تر گزارش شده‌اند انجام شد [۷]. برای تهیه nZVI مقدار مناسبی از  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (۵٫۳۴ گرم) در محلولی با نسبت ۱٫۴ از اتانول/آب (۲۴ میلی‌لیتر اتانول + ۶ میلی‌لیتر آب دیونیزه) حل شد. محلول یک مولار سدیم بروهیدرید با حل کردن ۳٫۰۵ گرم از  $\text{NaBH}_4$  در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده تهیه شد. محلول بروهیدرید به صورت قطره‌ای به محلول آهن در حال هم خوردن با همزن مغناطیسی افزوده شد. ذره‌های سیاه رنگی بی‌درنگ پس از افزودن اولین قطره‌های محلول سدیم بروهیدرید ظاهر شدند. بعد از افزودن کل محلول بروهیدرید، هم‌زدن مخلوط به‌دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه ادامه پیدا کرد. برای جدا کردن مواد جامد از فاز آبی از صافی خلا استفاده شد و ۳ بار با اتانول ۹۹٫۷٪ شستشو شده و سپس در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد.

تهیه D-nZVI نیز همانند تولید nZVI می‌باشد، با این تفاوت که پیش از افزودن محلول بروهیدرید به محلول دارای آهن، مقدار ۱٫۵ گرم دیاتومه به محلول دارای آهن افزوده شده که سرانجام ماده‌ای با نسبت ۱٫۱ از دیاتومه به آهن به‌دست می‌آید. احیای یون‌های آهن با معادله واکنشی زیر بیان می‌شود:



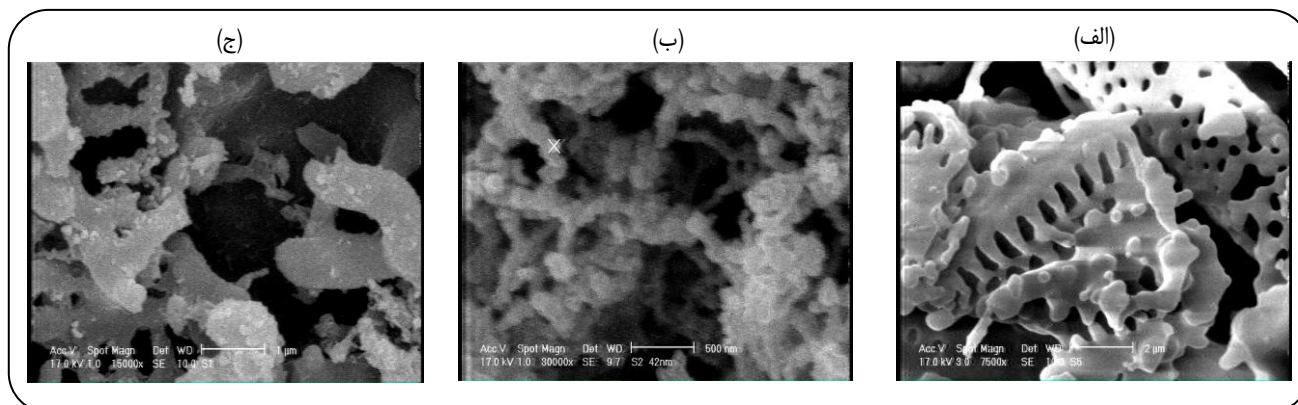
$\text{Fe}^{2+}$  یون‌های آهن چسبیده به سطح دیاتومه،  $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$  یون‌های آهن محلول،  $\text{Fe}^0 (\text{s})$  نانوذره‌های آهن روی سطح دیاتومه و  $\text{Fe}^0 (\text{s})$  نانوذره‌های چسبیده نشده می‌باشند.

برای بررسی ویژگی‌های سطحی نانوذره‌های تهیه شده و همچنین دیاتومه خام، از آنالیز SEM و EDAX (SEM, Philips) و آنالیز XRD (XL30, Netherland) استفاده شد. آنالیز XRD (XRD, Philips) به منظور بررسی ساختار بلوری مواد انجام شد و همچنین برای اندازه‌گیری مساحت سطح مواد تولید شده،

به همین دلیل این فلز باید پیش از تخلیه پساب به سد باطله، از پساب‌های دارای آن حذف شود [۳]. روش‌های معمول حذف نیکل از محلول‌های آبی شامل استخراج با حلال، رسوب شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، تصفیه الکتروشیمیایی، صاف کردن و استفاده از غشا می‌باشد [۴]. به دلیل برخی از محدودیت‌ها در استفاده از این روش‌ها، فناوری‌های تصفیه تازه و موثرتری مورد نیاز است. در سال‌های اخیر نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی (nZVI) برای حذف آلاینده‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵]. به دلیل نسبت بالای سطح به حجم، سرعت جذب این مواد بالاتر است [۶]؛ اما چالش‌هایی از جمله تجمع ذره‌های nZVI و محدودیت‌های ناشی از واکنش‌پذیری بالا و پایداری کم این مواد تاکنون باقی مانده‌است [۵]. برای غلبه بر این مشکل‌ها، روش‌هایی مانند استفاده از کانی‌ها به عنوان مواد حمایت‌کننده nZVI که می‌تواند در کاربردهای برجا برای شرایط ژئوشیمیایی گوناگون مناسب باشد، استفاده شده است [۷]. به عنوان نمونه از کانی کائولینیت برای تثبیت nZVI استفاده شده و از آن برای حذف یون‌های فلزی  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  استفاده شده است [۸، ۷]. بنتونیت پوشیده شده با nZVI نیز برای حذف متیل نارنجی<sup>(۱)</sup> و یون فلزی  $\text{Cr}(\text{VI})$  استفاده شده است [۹، ۱۰]. در این پژوهش از کانی دیاتومه به عنوان تثبیت‌کننده nZVI استفاده شد. دیاتومه در زمره‌ی رسوب‌های زیستی دانه ریز با چگالی کم می‌باشد که شامل سیلیکای بی‌شکل ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) مشتق شده از پوسته‌های شیرری رنگ دیاتومه می‌باشد. به دلیل حضور گروه‌های سیلانول که در شبکه سیلیکا پخش شده‌اند، دیاتومه می‌تواند با بسیاری از گروه‌های قطبی واکنش دهد [۱۱]. این ماده در تصفیه‌ی آب، صاف کردن سیال‌های تجاری و جدایش روغن‌های گوناگون استفاده می‌شود [۱۲]. کاربرد دیاتومه در حذف فلزهای سنگین در مقاله‌های بسیاری گزارش شده و مشخص شده است که ماده‌ای مناسب برای بی‌تحرك‌سازی سرب [۱۳]، مس [۱۴]، کادمیوم [۱۵]، اورانیوم [۱۶] و همچنین سزیم و کبالت [۱۷] می‌باشد. در این پژوهش تولید و مشخصه‌یابی نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی و نانوذره‌های تثبیت شده بر روی دیاتومه و دیاتومه خام انجام شد و سپس از این مواد برای حذف یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  از محلول آبی ساخته شده استفاده شد و کارایی حذف با استفاده از این مواد مقایسه شد.

(۱) Methyl orange

(۲) Merck



شکل ۱- تصویرهای الف، ب و ج به ترتیب دیاتومه، nZVI و D-nZVI می‌باشند.

از هم‌دماهای لانگمویر و فرندلیچ برای به‌دست آوردن پارامترهای جذب استفاده شد. از مدل شبه مرتبه دوم برای بررسی پارامترهای سینتیک جذب در بازه زمانی ۱ دقیقه تا ۳ ساعت برای جاذب‌های n-ZVI و D-nZVI استفاده شد. در مورد دیاتومه، بازه زمانی ۰٫۵ تا ۱۷ ساعت تنظیم شد.

میزان حذف و ظرفیت جذب با معادله‌های (۱) و (۲) به‌دست آمد [۱۸].

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

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

$C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت بعد از جذب فلز،  $q_e$  میزان فلز جذب شده بر روی جاذب بعد از فرایند جذب (mg/g)،  $V$  حجم محلول (L) و  $M$  جرم جاذب (g) می‌باشد.

### نتیجه‌ها و بحث

تصویرهای SEM دیاتومه، nZVI و D-nZVI در شکل ۱ نشان داده شده است. ذره‌های دیاتومه (شکل ۱- الف) دندان‌های شکل و ذرات nZVI (شکل ۱- ب) دارای ساختار زنجیری شکل می‌باشند که به دلیل ویژگی‌های تجمع‌یافتگی و مغناطیسی این ذره‌ها می‌باشد که این موضوع توسط دیگر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۷]. در تصویر D-nZVI (تصویر ۱- ج)، نانوذره‌های تثبیت شده بر روی دیاتومه دیده می‌شوند که دیگر دارای ساختار زنجیری شکل نبوده و به خوبی در سطح پراکنده شده‌اند. در تصویر (ب) شکل ۱ ذره‌های n-ZVI به طور کلی دارای اندازه‌های زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند و اندازه‌های یکی از ذره‌ها، ۴۲ نانومتر اندازه‌گیری شده است. شکل ۲ تصویر TEM نمونه D-nZVI را نشان می‌دهد.

از آنالیز BET (BET, BelJapan, Belsorp mini II, Japan) استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت یون نیکل در محلول، از آنالیز جذب اتمی استفاده شد. به منظور بررسی اندازه نانوذره‌های تولید شده آنالیز TEM (TEM, Philips, EM 208, Netherland) مورد استفاده قرار گرفت.

### آزمایش‌های جذب

برای مقایسه بازیابی حذف  $Ni^{2+}$  به‌وسیله nZVI و D-nZVI آزمایش‌های جذب به‌صورت ناپیوسته انجام شد. ظرف دارای ۰٫۰۲۵ گرم از جاذب‌ها و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر دارای یون نیکل و در دمای محیط و  $pH=7$ ، توسط همزن مغناطیسی به‌هم زده شد. بعد از ۳ ساعت همزنی، نانوذره‌ها به‌وسیله‌ی یک آهنربای قوی جدا شده و غلظت محلول اندازه‌گیری شد. به منظور مقایسه، این آزمایش‌ها با استفاده از دیاتومه خالص نیز انجام شدند. در آزمایش‌های گوناگون از ۰٫۱ گرم دیاتومه استفاده شد و زمان آزمایش‌ها ۱۷ ساعت در نظر گرفته شد. در زمان بررسی هر پارامتر، پارامترهای دیگر ثابت در نظر گرفته شدند. برای تنظیم  $pH$  از محلول ۰٫۱ مول بر لیتر HCl و ۰٫۰۱ مول بر لیتر NaOH استفاده شد و در بازه ۲ تا ۸ تنظیم شد. سوسپانسیون‌های دارای مقدارهای گوناگون از nZVI و D-nZVI (۰٫۰۱ تا ۰٫۰۳ گرم) برای بررسی تأثیر مقدار جاذب استفاده شد. برای دیاتومه مقدارهای مورد استفاده بین ۰٫۰۲۵ تا ۰٫۰۵ گرم بر لیتر تنظیم شد. هم‌دماهای جذب با اختلاط ۰٫۰۲۵ گرم از nZVI و D-nZVI با غلظت‌های گوناگون از محلول  $Ni^{2+}$  (بین ۲۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) انجام گرفت و برای دیاتومه، این هم‌دماها با اختلاط ۰٫۱ گرم در محلول‌های یکسان صورت گرفت.

مشخص است در زاویه تقریبی  $2\theta = 25$  درجه پیک مربوط به دیاتومه، به صورت کریستوبالیت که از پلی مورف‌های سیلیس می‌باشد، دیده می‌شود. در تصویر (ب) از شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس nZVI دیده می‌شود که در آن آهن به صورت فلزی در زاویه  $2\theta = 52$  درجه ثبت شده است. تصویر (ج) مربوط به آنالیز نمونه D-nZVI می‌باشد که در حقیقت با انطباق نمودارهای مربوط به دو نمونه پیشین، اطمینان بیشتری از درستی ترکیب D-nZVI به دست می‌آید. آنالیز XRD مربوط به نمونه nZVI دارای کشیدگی زیادی می‌باشد که به دلیل اندازه‌های بسیار ریز ذره‌ها می‌باشد و به تقریب رفتاری همانند ذره‌های آمورف از خود نشان داده است.

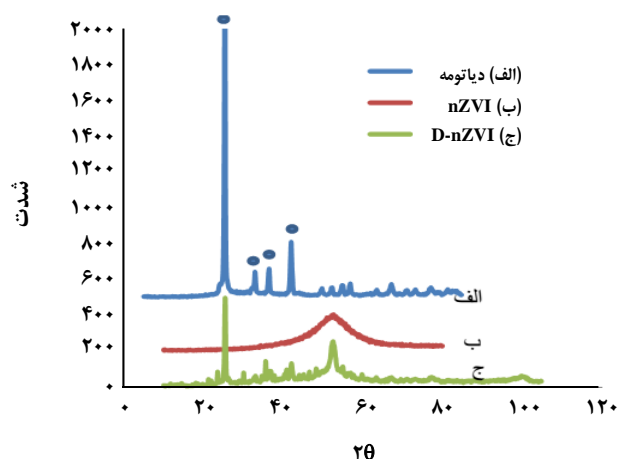
مساحت سطح nZVI با استفاده از روش آنالیز BET،  $33/44$  مترمربع بر گرم به دست آمد. سایر پژوهشگران مقادیرهای  $14/5$  [۱۹]،  $33/5$  [۲۰] و  $36/5$  [۲۱] نانومتر را گزارش داده‌اند. مساحت سطح برای جاذب D-nZVI مقدار  $2/058$  مترمربع بر گرم را نشان داد که می‌توان گفت، کم بودن مساحت سطح جاذب D-nZVI نسبت به nZVI ناشی از بزرگ‌تر بودن اندازه ذره‌های دیاتومه نسبت به nZVI است. آنالیز EDAX در شکل ۴ جذب نیکل بر روی جاذب D-nZVI را به خوبی نشان می‌دهد.

#### تأثیر pH

تأثیر pH بر روی جذب یون‌های نیکل از محلول آبی در شکل ۵ نشان داده شده است. دیده می‌شود که جاذب D-nZVI نسبت به تغییر pH حساسیت کمتری داشته و کارایی حذف بالاتری داشته است. همچنین می‌توان گفت دیاتومه موجود در D-nZVI باعث کاهش pH نقطه بار صفر ذره‌ها شده و در pH پایین‌تر، بار سطح منفی می‌شود که این امر در جذب مؤثر بوده است. از عامل‌های دیگر افزایش جذب، پخش‌شدگی مناسب نانوذره‌ها بر روی ذره‌های دیاتومه و تجمع‌یافتگی کمتر آن است. با افزایش pH (بیشتر از ۷) درصد حذف نیکل توسط nZVI افزایش می‌یابد که این امر ناشی از pH نقطه بار صفر سطح (ZPC) نانوذره‌ها است؛ که در مقادیر بالاتر از آن به دلیل تغییر بار سطح نانوذره‌ها از مثبت به منفی جذب یون‌های مثبت نیکل بهبود می‌یابد. دیاتومه نیز در pH خنثی و بازی جذب بهتری نشان داد و با توجه به اینکه هر سه جاذب در pH تقریبی ۷ پاسخ خوبی نشان دادند، سایر آزمایش‌ها در همین pH انجام شد. در pH های پایین به دلیل دفعه الکترواستاتیکی بین سطح مثبت دیاتومه و



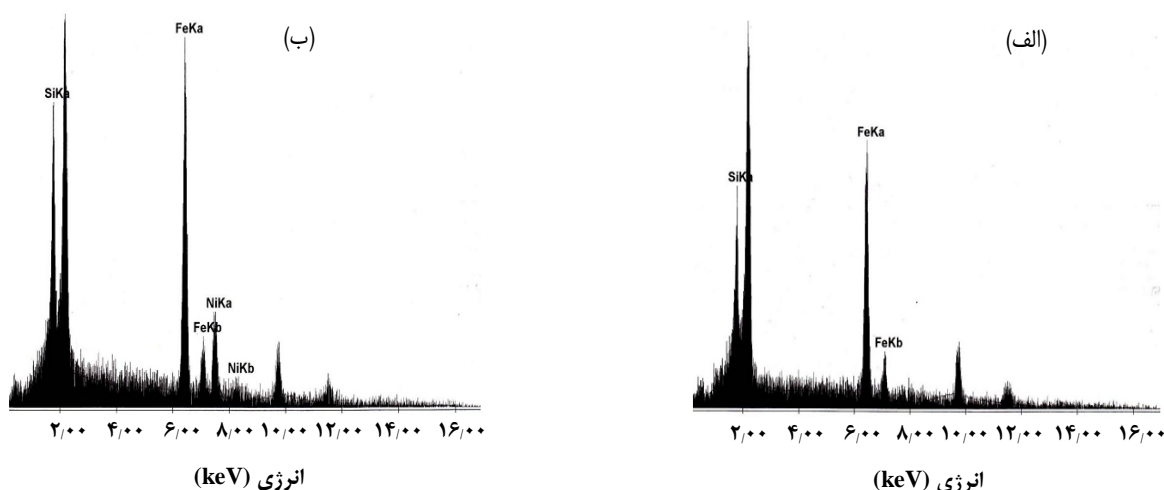
شکل ۲- آنالیز TEM نمونه D-nZVI.



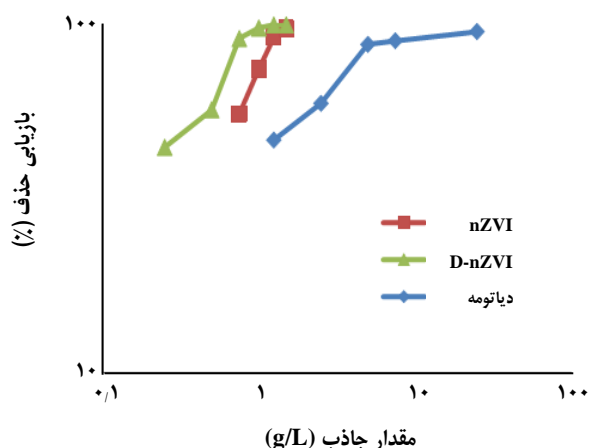
شکل ۳- نتیجه‌های آنالیز XRD مربوط به نمونه‌های الف) دیاتومه (کریستوبالیت) ب) nZVI ج) D-nZVI.

همان‌گونه که مشخص است ذره‌ها با اندازه بسیار کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر نیز دیده می‌شود و دیگر ساختار زنجیری دیده نمی‌شود. گفتنی است که به دلیل چگونگی آماده‌سازی نمونه برای آنالیز TEM، ذره‌های دیاتومه در تصویرها مشخص نشده‌اند.

آنالیز XRD دیاتومه، nZVI و D-nZVI نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویر (الف) از شکل ۳ نشان‌دهنده الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به دیاتومه می‌باشد و همان‌گونه که

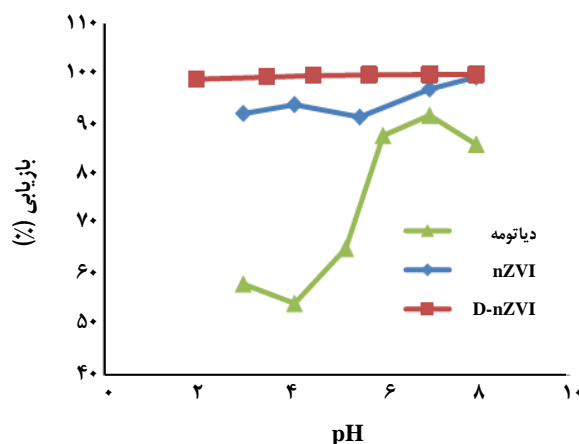


شکل ۴- آنالیز EDAX مربوط به D-nZVI (الف) پیش از جذب نیکل (ب) پس از جذب نیکل.



شکل ۶- بازیابی حذف نسبت به مقدار جاذب‌های nZVI و D-nZVI و دیاتومه.

برابر وزنی از هر دو جاذب، مقدار آهن nZVI دو برابر مقدار آهن D-nZVI می‌باشد و همان‌گونه که مشخص است، آهن جاذب بهتری نسبت به دیاتومه می‌باشد. ولی با این وجود، D-nZVI جذب بهتری نشان می‌دهد که به دلیل پراکندگی بهتر نانوذره‌ها بر روی سطح آن و تجمع نیافتن ذره‌ها می‌باشد که باعث تماس بیشتر سطح ذره‌های آهن با یون‌های محلول می‌شود. همچنین جاذب D-nZVI نتیجه بهتری در غلظت‌های پایین‌تر جاذب نشان داد. برای به دست آمدن بازیابی یکسان، مقدارهای بیشتر دیاتومه (۲۵ گرم بر لیتر) در زمان بیشتر (۱۷ ساعت) لازم بود.



شکل ۵- تأثیر pH در جذب یون‌های نیکل توسط سه جاذب nZVI، D-nZVI و دیاتومه.

یون‌های نیکل و نیز رقابت بین یون‌های هیدروژن و یون‌های نیکل، میزان جذب کم بود. در pHهای بازی به دلیل تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسیل محلول، جذب توسط دیاتومه پایین بود.

### تأثیر مقدار جاذب

تأثیر مقدار جاذب در میزان حذف یون‌های نیکل، در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است در غلظت ۱/۵ g/L، جذب توسط دو جاذب nZVI و D-nZVI بیش‌ترین مقدار بود. باید توجه داشت که نیمی از جاذب D-nZVI از آهن و نیم دیگر از دیاتومه تشکیل شده است و در حقیقت در مقدار

### تأثیر میزان غلظت اولیه فلز

تغییر میزان جذب بر حسب تغییرهای غلظت اولیه بررسی شد که نتیجه‌های آن در شکل ۷ نشان داده شده است. ظرفیت تعادلی جذب جاذب D-nZVI بیشتر از جاذب‌های دیگر است که به دلیل پخش‌شدگی بهتر نانوذره‌ها در خلل و فرج دیاتومه و همچنین افزایش مساحت سطح نانوذره‌ها دانست. برای مشخص نمودن پارامترهای جذب، هم‌دمای خطی لانگمویر و فرندلیچ به داده‌ها برآزش شد که نتیجه آن در شکل ۸ نشان داده شده است. شکل خطی هم‌دمای لانگمویر به‌وسیله معادله (۳) بیان می‌شود [۲۲]:

$$C_e/q_e = (1/K_e q_{max}) + C_e/q_{max} \quad (3)$$

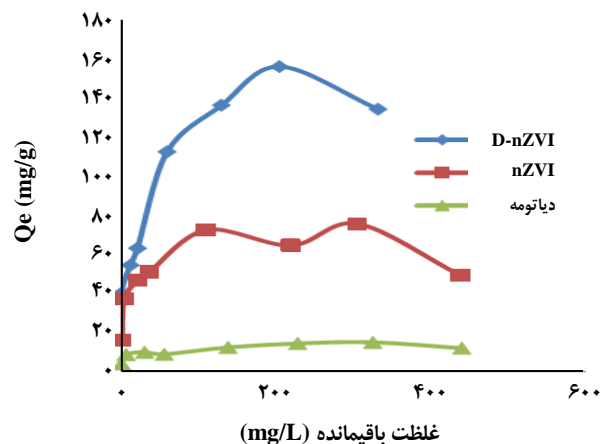
که در آن  $q_e$  و  $q_{max}$  به‌ترتیب جذب تعادلی و بیش‌ترین ظرفیت جذب ( $mg/g$ ) و  $K_e$  ثابت لانگمویر ( $L/g$ ) می‌باشد که به انرژی پیوندی یون فلزی در مکان‌های فعال و بازایی جذب بستگی دارد.  $C_e$  غلظت تعادلی جذب می‌باشد. چنانچه  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  رسم شود، شیب نمودار مقدار عکس  $q_{max}$  را به‌دست می‌دهد که با استفاده از آن و مقدار عرض از مبدا نمودار، می‌توان مقدار  $K_e$  را محاسبه نمود.

مدل خطی معادله‌ی فرندلیچ را نیز می‌توان با معادله‌ی (۴) نشان داد [۲۲]:

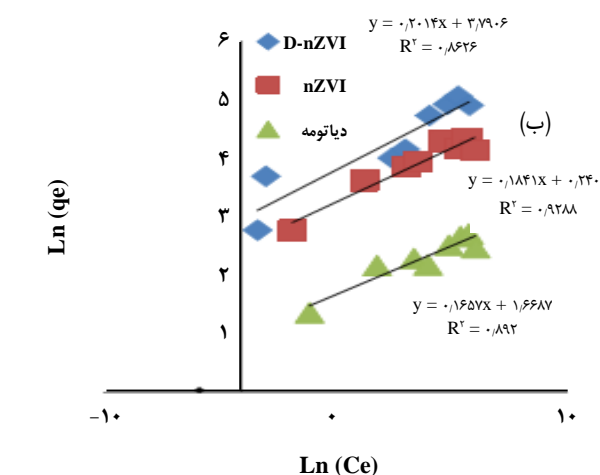
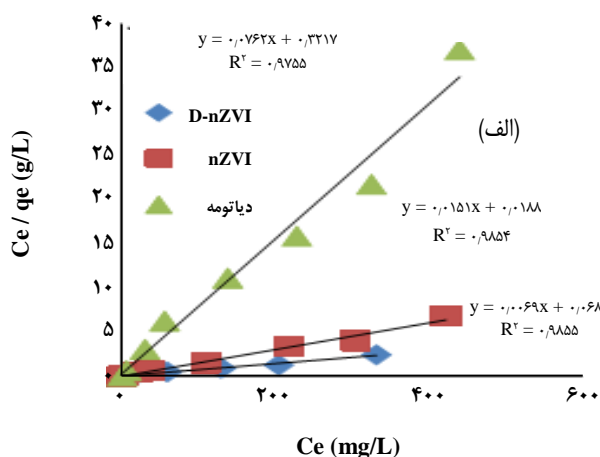
$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

$q_e$  مقدار یون فلزی جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل ( $mg/g$ )،  $K_f$  ثابت تجربی هم‌دمای فرندلیچ ( $L/mg$ ) و  $C_e$  غلظت تعادلی (بعد از جذب) یون فلزی در محلول می‌باشد. با رسم  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$ ، شیب نمودار مقدار  $1/n$  و عرض از مبدا نمودار مقدار  $K_f$  را به‌دست می‌دهد.  $K_f$  ثابتی است که بیانگر تمام پارامترهایی است که بر روی ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارند. ثابت  $n$  پارامتری تجربی می‌باشد که شدت جذب را نشان می‌دهد و با ناهمگنی مواد تغییر می‌کند. وقتی  $0.1 < 1/n < 1$  است، فرایند جذب مطلوب می‌باشد.

پارامترهای مربوط به رسم هم‌دمای لانگمویر در جدول ۱ نشان داده شده است. بر اساس مدل خطی هم‌دمای لانگمویر، ظرفیت جذب جاذب‌های D-nZVI و nZVI به ترتیب ۱۶۶/۶۷ و ۶۶/۶۷ و برای دیاتومه ۱۳/۱۶ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد که نشان دهنده جذب بسیار خوب جاذب D-nZVI نسبت به دیگر جاذب‌ها است. این مدل بیانگر جذب یک لایه‌ای یون‌های فلزی



شکل ۷ - ایزوترم جذب فلز نیکل بوسیله سه جاذب nZVI و D-nZVI و دیاتومه.



شکل ۸ - شکل خطی ایزوترم‌های الف) لانگمویر و ب) فرندلیچ برای سه جاذب nZVI و D-nZVI و دیاتومه.



جدول ۱- پارامتر مربوط به مدل لانگمویر برای سه جاذب nZVI، D-nZVI و دیاتومه.

پارامترهای مدل لانگمویر	معادله	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>c</sub> (L/g)
nZVI	Y=0.015x+0.018	۰.۹۸۵	۶۶.۶۷	۰.۸۳
D-nZVI	Y=0.006x+0.068	۰.۹۸۵	۱۶۶.۶۷	۰.۸۸
دیاتومه	Y=0.076x+0.321	۰.۹۷۵	۱۳.۱۶	۰.۲۴

جدول ۲- پارامترهای مربوط به مدل فرندلیچ برای سه جاذب nZVI، D-nZVI و دیاتومه.

پارامترهای مدل فرندلیچ	معادله	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (L/g)	1/n
nZVI	Y=0.184x+3.24	۰.۹۲۸	۲۵.۵۳	۰.۱۸۴
D-nZVI	Y=0.201x+3.79	۰.۸۶۲	۴۴.۲۵	۰.۲۰۱
دیاتومه	Y=0.165x+1.67	۰.۸۹۲	۵.۳	۰.۱۶۵

رسیدند ولی دیاتومه برای رسیدن به بیشترین جذب به زمان بیشتری نیاز داشت.

مدل شبه مرتبه دوم به داده‌های به تعادل رسیده برازش شد که در شکل ۹ نشان داده شده است. پارامترهای مربوط به این مدل در جدول ۳ نشان داده شده است.

معادله‌ی سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم مطابق معادله (۵) می‌باشد [۲۲].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

که در آن،  $k_2$  ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم (g/mg/min) و  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار فلز جذب شده در زمان تعادل و در زمان  $t$  است و  $t$  زمان جذب (min) می‌باشد. معادله‌ی (۶) نرخ جذب اولیه را که با  $h$  (mg/g/min) نشان داده می‌شود، بیان می‌کند.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

با رسم خط  $t/q_t$  در برابر  $t$ ، شیب نمودار مقدار عکس  $q_e$  را به دست می‌دهد. با استفاده از عرض از مبدا نمودار و  $q_e$  به دست آمده  $k_2$  به دست می‌آید که سرانجام  $h$  محاسبه می‌شود.

جاذب D-nZVI سینتیک جذب بالاتری دارد و همانگونه که از جدول ۳ قابل دیدن است این جاذب ظرفیت جذب بالاتری نیز دارد و ضریب همبستگی آن بالاتر است. نرخ جذب اولیه جاذب‌های nZVI و D-nZVI بالا و یکسان است و همچنین ثابت نرخ nZVI بیشتر از D-nZVI می‌باشد. دیده می‌شود

بر روی جاذب‌ها می‌باشد و همان‌گونه که از جدول ۱ پیداست، داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها برای هر سه جاذب، مطابقت خوبی با مدل لانگمویر نشان می‌دهد.

پارامترهای مربوط به مدل فرندلیچ نیز در جدول ۲ داده شده است. برای هر سه جاذب مورد نظر، مقدارهای  $1/n$  در دامنه  $0.1 < 1/n < 1$  قرار دارند که دلخواه بودن جذب را می‌رساند. مقدار  $K_f$  نیز که با ظرفیت جذب مرتبط می‌باشد برای جاذب D-nZVI از مقدار بالاتری برخوردار می‌باشد. مدل فرندلیچ نشان‌دهنده جذب چندلایه‌ای و همچنین جذب بر روی سطوح ناهمگن می‌باشد و همان‌گونه که مشخص است ضریب همبستگی به دست آمده از برازش داده‌های تجربی با مدل فرندلیچ برای هر سه جاذب نسبت به مدل لانگمویر کمتر می‌باشد که نشانگر توجیه بهتر فرایند جذب به وسیله مدل لانگمویر می‌باشد.

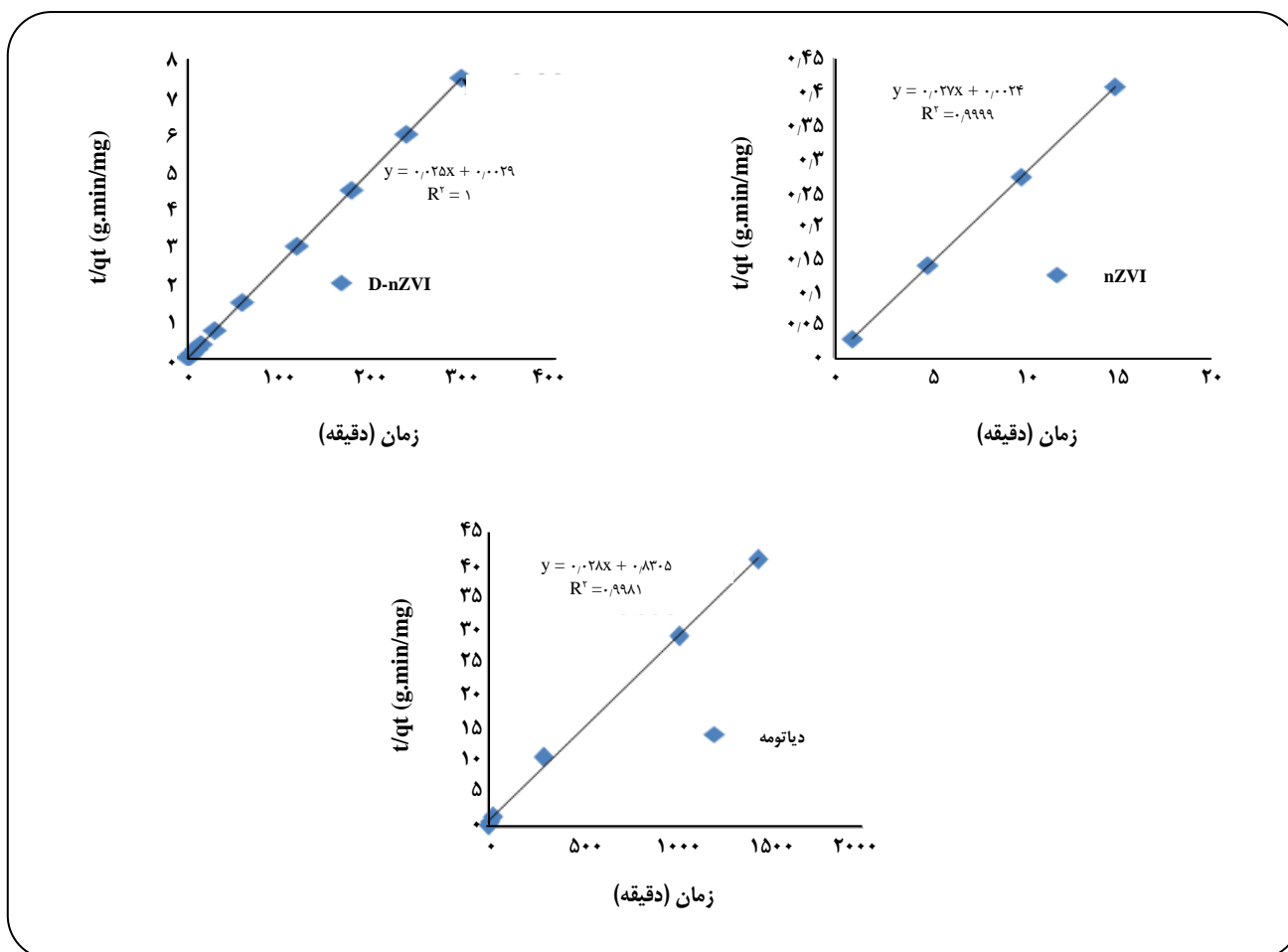
هم‌دمای فرندلیچ جاذب nZVI، نسبت به دیگر جاذب‌ها تطابق بهتری را با داده‌ها نشان می‌دهد که نشان دهنده غالب بودن جذب با مکانیسم جذب شیمیایی است. برای جاذب D-nZVI تطابق داده‌ها کمتر بوده است که بیشتر اهمیت جذب فیزیکی را بیان می‌کند؛ چرا که ممکن است جذب در مکان‌های پوشیده نشده از آهن نیز انجام شود.

### سینتیک جذب

در اولین دقیقه‌های فرایند جذب دو جاذب nZVI و D-nZVI جذب سریعتری را نشان دادند و به بیشترین میزان جذب خود

جدول ۴- مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف برای حذف یون‌های فلز نیکل.

بیش‌ترین جذب (mg/g)	جاذب
۲,۲۴	پرلیت منبسط شده [۲۳]
۱۵,۲۶	پسماند کارخانه چای [۲۴]
۰,۲۹۴	خاک اره چوب افرا [۲۵]
۴,۸۷	خاکستر سبوس برنج [۲۶]
۱۳,۱۶	دیاتومه (در این تحقیق)
۶۶,۶۷	nZVI (در این تحقیق)
۱۶۶,۶۷	D-nZVI (در این تحقیق)



شکل ۹ - مدل شبه مرتبه دوم برازش شده به داده‌های سینتیک.

### نتیجه‌گیری

نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی به صورت خالص و تثبیت شده بر روی دیاتومه تولید شدند. nZVI تولید شده دارای ساختاری زنجیری می‌باشد که توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است.

که جاذب دیاتومه دارای کمترین میزان جذب می‌باشد و نرخ جذب اولیه آن بسیار کمتر از دیگر جاذب‌هاست. مقایسه میزان بیشترین جذب برای جاذب‌های گوناگون و در شرایط متفاوت، در جدول ۴ ارایه شده است.



اثر غلظت اولیه فلز نشان داد. با استفاده از ۵ میلی‌گرم بر لیتر دیاتومه در زمان ۱۷ ساعت بیش‌ترین جذب به‌دست آمد. ظرفیت جذب سه جاذب nZVI، D-nZVI و دیاتومه به‌ترتیب ۶۶/۶۷، ۶۶/۶۷ و ۱۶۶/۶۷ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. صاف کردن و جدایش، بازیابی آن بیش‌تر است.

در مورد جاذب D-nZVI نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که ذره‌های آهن به خوبی در سطح دیاتومه پخش شده‌اند. مساحت سطح جاذب‌های nZVI و D-nZVI به‌ترتیب ۳۳/۴۴ و ۲/۰۵۸ متر مربع بر گرم به‌دست آمد. مواد تولید شده و جاذب دیاتومه خام برای حذف فلز سنگین نیکل از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفتند. شرایط بهینه حذف pH=۷، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در حجم ۲۰ میلی‌لیتر، غلظت جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر از هر دو جاذب در زمان ۵ دقیقه به‌دست آمد. هم‌دمای لانگمویر نسبت به هم‌دمای فرنرندلیج، تطابق بهتری با داده‌های بررسی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۳/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۹

## مراجع

- [1] Zhao M., Duncan J., Van Hille R., Removal and Recovery of Zinc from Solution and Electroplating Effluent Using Azolla Filiculoides, *Water Research*, **33**(6): 1516-1522 (1999).
- [2] Zafar M.N., Abbas I., Nadeem R., Sheikh M.A., Ghauri M.A., Removal of Nickel onto Alkali Treated Rice Bran, *Water, Air, & Soil Pollution*, **197**(1): 361-370 (2009).
- [3] Meena A.K., Mishra G.k., Rai P.K., Rajaqopal C., Naqar P.N., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Carbon Aerogel as An Adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **122**(1-2): 161-170 (2005).
- [4] Sharma Y.C., Srivastava V., Upadhaya S.N., Weng C.H., Alumina Nanoparticles for the Removal of Ni (II) from Aqueous Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**(21): 8095-8100 (2008).
- [۵] علیزاده، رضا؛ عابدینی، سوده؛ نبی بیدهندی، غلامرضا؛ عموعابدینی، قاسم؛ حذف فلز سرب از پساب صنایع باتری‌سازی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۰: ۷۱ تا ۷۷ (۱۳۹۰).
- [6] Huber D.L., Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles, *Small*, **1**(5): 482-501 (2005).
- [7] Üzüüm Ç., Shahwan T., Eroglu A.E., Hallam K.R., Scott T.B., Lieberwirth I., 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 (2009).
- [8] Zhang X., Lin S., Lu X., Chen Z., Removal of Pb (II) from Water Using Synthesized Kaolin Supported Nanoscale Zero-Valent Iron, *Chemical Engineering Journal*, **163**(3): 243-248 (2010).

- [9] Shi L., Zhang X., Chen Z., Removal of Chromium (VI) from Wastewater Using Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron, *Water Research*, **45**(2): 886-892 (2011).
- [10] Chen Z.-x., Jin X.-Y, Chen Z., Megharaj M., Naidu R., Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution Using Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron, *Journal of Colloid and Interface Science*, **363**(2): 601-607 (2011).
- [11] Allen S., Koumanova B., Decolourisation of Water/Wastewater Using Adsorption, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **40**(3): 175-192 (2005).
- [12] Korunic Z., Review Diatomaceous Earths, a Group of Natural Insecticides, *Journal of Stored Products Research*, **34**(2-3): 87-97 (1998).
- [13] Al-Degs Y., Khraisheh M., Tutunji M., Sorption of Lead Ions on Diatomite and Manganese Oxides Modified Diatomite, *Water Research*, **35**(15): 3724-3728 (2001).
- [14] Sljivic M., Smicikl I., Pejanovic S., Plec I., Comparative Study of  $\text{Cu}^{2+}$  Adsorption on a Zeolite, a Clay and a Diatomite from Serbia, *Applied Clay Science*, **43**(1): 33-40 (2009).
- [15] Khraisheh M.A.M., Al-degs Y.S., Mcminn W.A.M., Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite, *Chemical Engineering Journal*, **99**(2): 177-184 (2004).
- [16] Aytaş Ş., Akyil S., Aslani M.A.A., Aytakin U., Removal of Uranium from Aqueous Solutions by Diatomite (Kieselguhr), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **240**(3): 973-976 (1999).
- [17] Osmanlioglu A.E., Natural Diatomite Process for Removal of Radioactivity from Liquid Waste, *Applied Radiation and Isotopes*, **65**(1): 17-20 (2007).
- [18] Efecan N., Shahwan T., Eroglu A.E., Lieberwith I., Characterization of the Uptake of Aqueous  $\text{Ni}^{2+}$  Ions on Nanoparticles of Zero-Valent Iron (nZVI), *Desalination*, **249**(3): 1048-1054 (2009).
- [19] Sun Y.P., Li X.Q., Cao J., Zhang W.X., Wang H.P., Characterization of Zero-Valent Iron Nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science*, **120**(1): 47-56 (2006).
- [20] Tratnyek P.G., Johnson R.L., Nanotechnologies for Environmental Cleanup, *Nano Today*, **1**(2): 44-48 (2006).
- [21] Liu Y, Majetich S.A., Tilton R.D., Sholl D.S., Lowry G.V., TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties, *Environmental Science & Technology*, **39**(5): 1338-1345 (2005).

- [22] Dong L., Zhiliang Z., Yanling Q., Jianfu Z., Removal of Lead from Aqueous Solution by Hydroxyapatite/Magnetite Composite Adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, **165**(3): 827-834 (2010).
- [23] Gupta V.K., Jain C.K., Ali I., Sharma M., Saini V.K., Removal of Cadmium and Nickel from Wastewater Using Bagasse Fly Ash-A Sugar Industry Waste, *Water Research*, **37**(16): 4038-4044 (2003).
- [24] Malkoc E., Nuhoglu Y., Investigations of Nickel (II) Removal from Aqueous Solutions Using Tea Factory Waste, *Journal of Hazardous Materials*, **127**(1): 120-128 (2005).
- [25] Shukla S.S., Yu L.J., Dorris K.L., Shukla A., Removal of Nickel from Aqueous Solutions by Sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, **121**(1): 243-246 (2005).
- [26] Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M., Competitive Adsorption of Cadmium (II) and Nickel (II) Metal Ions from Aqueous Solution onto Rice Husk Ash, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **48**(1): 370-379 (2009).