

کارایی فرایند فتوکاتالیستی با نانو ذرات سیلیکا در مقایسه با زیرکونیا در حذف نیکل دو ظرفیتی از محلول های آبی و تعیین شرایط بهینه حذف

محمد ملکوتیان^۱مجید هاشمی چلیچه^۲

چکیده

سابقه و هدف: فلز سنگین نیکل در زمره آلاینده‌هایی است که از صنایع مختلف چون آبکاری، رنگ سازی، به محیط زیست وارد شده و مشکلات زیست محیطی ایجاد می‌کند. از این رو حذف آن حائز اهمیت می‌باشد. هدف از مطالعه حاضر، بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی توسط نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا در حذف نیکل بود.

مواد و روش‌ها: مطالعه کاربردی- بنیادی حاضر پس از ساخت فتوراکتور، کارایی نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا در حذف نیکل، با تغییر متغیرهایی چون: مقدار نانوذره (۲/۵-۰/۵ g/l)، pH (۳، ۷، ۱۱)، غلظت نیکل و زمان تابش UV (۷۵-۱۵ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش بر روی فاضلاب سنتتیک انجام و سپس با توجه به شرایط بهینه حاصله، بر روی نمونه واقعی فاضلاب دنبال شد. تعداد ۵۰ نمونه سنتتیک و ۱۰ واقعی آزمایش و ایزوترم جذب تعیین شد. آنالیز داده ها توسط نرم افزار SPSS صورت گرفت.

یافته‌ها: نیکل، تحت شرایط بهینه (pH=11)، مقدار 1g/L زیرکونیا، مقدار ۰/۵ g/L سیلیکا، با زمان تابش ۳۰ دقیقه و مقدار ۵ mg/L نیکل سنتتیک) به طور ۱۰۰ درصد حذف شد. کارایی حذف نیکل با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ در pH=11 و مقدار 1g/L نانوذره زیرکونیا به ترتیب ۱۰۰، ۹۱، ۸۸، ۸۷/۵ و ۸۴ درصد و با مقدار ۰/۵ g/l نانوذره سیلیکا به ترتیب ۱۰۰، ۱۰۰، ۹۰، ۹۰ و ۸۷ درصد بود. با توجه به ضریب تعیین (R^2)، ایزوترم فرندلیچ برای نانوذره زیرکونیا ($R^2 = 0/883$) و مدل لانگمویر برای سیلیکا ($R^2 = 0/949$) توصیف بهتری ارائه داد.

استنتاج: افزایش مقدار نانوذرات، زمان تابش و pH و کارایی فرآیند فتوکاتالیستی حذف نیکل را به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش داد. افزایش غلظت نیکل، به دلیل ممانعت از واکنش حفره‌های فوتونی و رادیکال‌های هیدروکسیل، کارایی فرآیند را کاهش داد. کارایی فرآیند فتوکاتالیستی جهت حذف نیکل از فاضلاب واقعی نسبت به حالتی که از محلول‌های سنتتیک استفاده شود، به مراتب کمتر بود که علت آن حضور دیگر مواد (سیانید و روی) در فاضلاب واقعی بود. با توجه به راندمان حذف نیکل از فاضلاب واقعی توسط نانوذره زیرکونیا ۴۹/۶ درصد و نانوذره سیلیکا، ۵۶ درصد فرآیندهای فتوکاتالیستی مذکور قادر به حذف حدود ۵۰ درصد نیکل از فاضلاب واقعی می‌باشند.

واژه های کلیدی: نانوذره SiO₂، نانوذره ZrO₂، فرآیند فتوکاتالیستی، ایزوترم، نیکل دو ظرفیتی

مقدمه

توسعه لجام گسیخته صنعت و شهر نشینی منجر به آلودگی محیط زیست می‌شود. از نگرانی‌های موجود، حضور فلزات سنگین در محیط زیست با توجه به سمیت و تمایل تجمع زیستی آنها در زنجیره غذایی حتی در

E-mail: m.malakootian@yahoo.com

مؤلف مسئول: محمد ملکوتیان - کرمان: ابتدای بزرگراه هفت باغ، هفت آسمان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط

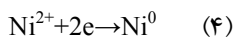
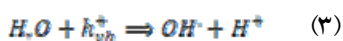
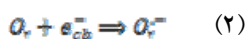
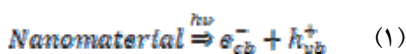
۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۲. دانشجوی، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۳۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۹۱/۵/۲۱ تاریخ تصویب: ۹۱/۷/۳

غلظت‌های پایین می‌باشد (۱). اغلب فلزات سنگین در واکنش‌های بیولوژیکی سلول‌های زنده دخالت و فعالیت‌های متابولیکی آنها را مختل می‌نمایند آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا در سال ۱۹۷۸ فهرستی را شامل آلاینده‌های آلی و غیر آلی موجود در فاضلاب که خطر جدی برای سلامتی انسان دارند ارائه نمود. در این فهرست، نیکل نیز در زمره فلزات سنگین قلمداد شده است (۲). نیکل در طبیعت به دوشکل اکسید و هیدروکسید دو و سه ظرفیتی یافت می‌شود (۳). عوارض مسمومیت نیکل شامل سردرد، استفراغ، درد قفسه سینه، سرفه‌های خشک و کوتاه، آسیب به سیستم عصبی، کلیه، معده، و پرستات می‌باشد (۲، ۳). نیکل به طور گسترده در صنعت آبکاری برای حفاظت آهن و فولاد، صنایع الکترونیک، جواهرسازی، سکه زنی، رنگ کاری و در مواردی در باتری‌ها و کاتالیست‌ها به کار می‌رود (۴-۵). حد قابل تحمل نیکل در آب آشامیدنی 1 mg.L^{-1} می‌باشد (۶). ترسیب، جذب سطحی روی کربن فعال، تبادل یون و جداسازی غشایی از روش‌های معمول جهت حذف نیکل و دیگر فلزات سنگین می‌باشد که هر روش مزایا و معایب خاص خود را دارد (۳، ۷-۵). این فرآیندها به دلیل کارایی پایین و بعضاً هزینه نسبتاً بالا دارای محدودیت‌های خاص خود می‌باشند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) به دلیل کارایی بسیار بالا و همچنین عدم ایجاد آلودگی ثانویه مورد توجه است. فتوکاتالیز فرآیندی بر پایه جذب انرژی نور توسط ماده جامد نیمه رسانا می‌باشد (۸). در این فرآیند، نانوذرات در نقش کاتالیست، فتون‌های پرانرژی طیف UV را جذب نموده و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل که اکسید کننده‌ای قوی است شکل می‌گیرد (۹). هنگامی که یک نانوذره فوتونی با انرژی برابر یا بیشتر از عرض شکاف باند (Band Gap) نانوذره دریافت کند، یک الکترون از باند ظرفیت به باند رسانا منتقل می‌شود که به موجب این جداسازی الکترون، یک فضای خالی

یا حفره (Hole) در باند ظرفیت ایجاد می‌شود. اگر تفکیک بار الکتریکی صورت گیرد. الکترون و حفره روی سطح کاتالیست (نانوذره) منتقل شده و در واکنش‌های اکسیداسیون و احیا شرکت می‌کنند. باند ظرفیت ممکن است با مولکول آب یا OH^- واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل نماید. یا این که الکترون توسط اکسیژن به دام انداخته شده و تولید آنیون رادیکال سوپر اکسید (O_2^-) نماید و واکنش‌ها به صورت زیر خلاصه می‌شوند.



رادیکال هیدروکسیل (OH) و آنیون رادیکال سوپر اکسید (O_2^-) به عنوان گونه‌های اکسید کننده در فرآیندهای فتوکاتالیستی شناخته شده‌اند (۱۰). نتیجتاً به دنبال تابش، نانوذره می‌تواند در بستر پیرامون خود، به عنوان یک پذیرنده یا دهنده الکترون عمل کند. هنگامی که نانوذرات تحت تابش قرار می‌گیرند، الکترون‌ها تحریک و از باند ظرفیت به باند رسانا منتقل می‌شوند و تولید جفت الکترون-حفره (e^-/h^+) می‌نمایند. پتانسیل باند ظرفیت (h_{vb}^+) به اندازه کافی مثبت می‌باشد، تا در سطح نانوذره تولید رادیکال هیدروکسیل نماید. پتانسیل باند هدایت (e_{cb}^-) به اندازه کافی منفی می‌باشد تا مولکول اکسیژن احیاء شود. باند ظرفیت به شدت اکسید کننده و الکترون باند هدایت دارای ماهیتی به شدت احیا کننده می‌باشد (۶).

با توجه مزایای روش‌های فتوکاتالیستی با نانوذرات کارایی بالا، عدم آلودگی ثانویه، سریع بودن واکنش‌ها) و از بین این نانوذرات نانوذره دی اکسید سیلیکون (SiO_2) و دی اکسید زیرکونیم (ZrO_2) بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از نانوذره دی اکسید سیلیکون مزوپور (Mesoporous silicon dioxide) در حذف نیکل، سرب و کادمیوم (۱۱) و حذف رنگ

نانوذرات مورد استفاده در پژوهش حاضر در جدول شماره ۱ آمده است. آنالیز XRD و TEM نانوذرات در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. از لامپ 30W UUV و شدت 338 mw/m^2 به عنوان منبع نور استفاده شد. شدت نور لامپ توسط لوکس متر مدل HAGNER-EC1 اندازه گیری شد.

راکتور از دو قسمت تشکیل شده است، ۱- محفظه اصلی (محفظه واکنش): که دارای حجم مفیدی برابر با ۵۰۰ ml بود که کل مراحل آزمایش در آن انجام گرفت. ۲- محفظه ثانویه: که محفظه اصلی را در بر

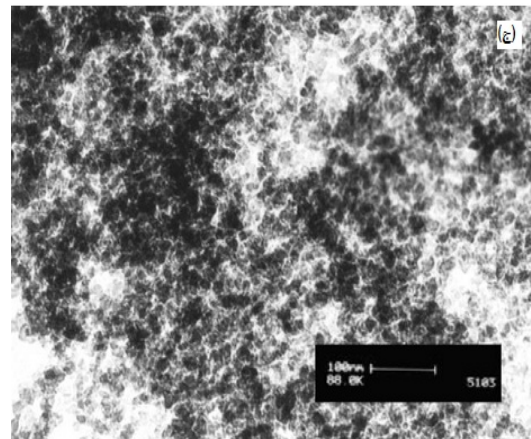
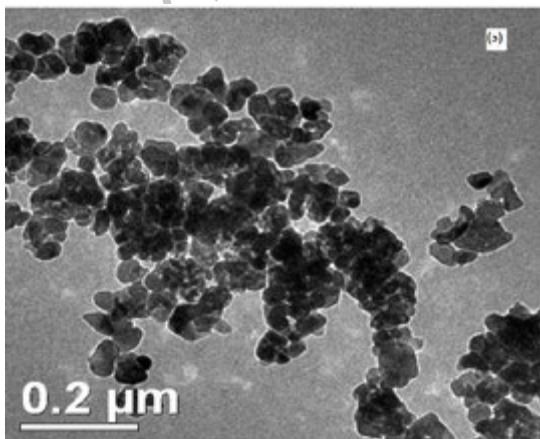
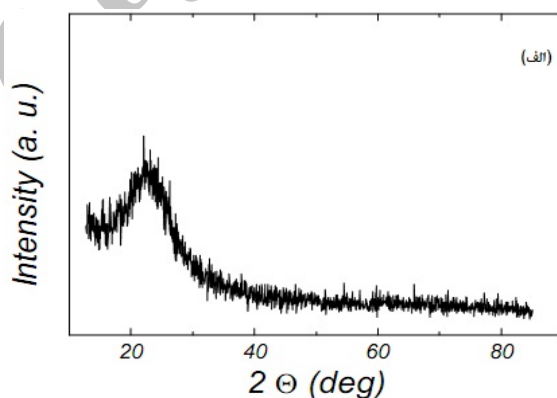
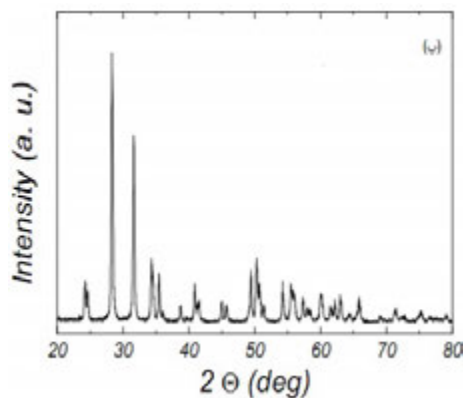
متیل رد نتایج قابل قبولی را ارائه داده است (۱۲). نانوذره دی اکسید زیرکونیم جهت حذف کلروفنل و دی کلروفنکسی استیک اسید استفاده شده ولی در مورد حذف نیکل استفاده نشده است (۸). لذا برای حذف نیکل، با استفاده از دو نانوذره مذکور از فاضلاب سنتتیک و واقعی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مطالعه کاربردی- بنیادی حاضر، در فاصله زمانی فروردین لغایت خرداد ماه ۱۳۹۱ در مرکز تحقیقات بهداشت محیط انجام گرفت. نانوذره زیرکونیا (ZrO_2 -monoclinic) و نانوذره سیلیکا (SiO_2) از شرکت نانو پارس لیما و بقیه مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. مشخصات و میانگین اندازه

جدول شماره ۱: مشخصات نانوذرات

چگالی	شکل ظاهری	درصد خلوص	سطح ویژه	اندازه نانوذره	نوع نانوذره
1 g/m^3	White powder	+99	$>2 \text{ m}^2/\text{g}$	۲۰Nm	ZrO_2 (monoclinic)
$<1 \text{ g/m}^3$	White powder	+99	$>600 \text{ m}^2/\text{g}$	۱۰Nm	SiO_2



نمودار شماره ۱: آنالیز XRD (الف-نانوذره سیلیکا، ب- نانوذره زیرکونیا) و TEM (ج- نانوذره سیلیکا، د- نانوذره زیرکونیا)

فتوکاتالیستی، احیا و جذب می‌باشد. لذا برای آغاز آزمایشات فتوکاتالیستی، ابتدا محلول حاوی نانو ذرات و یون‌های نیکل به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی گذاشته شد تا به تعادل برسد (۳). لامپ UV روشن و محلول محتوی نیکل و نانوذرات توسط همزن مغناطیسی (مدل ۳۰۰۱ Heidolph MR) هم زده شد. با تغییر یک متغیر و ثابت نگه داشتن دیگر متغیرها، تعداد نمونه مورد نیاز ۵۰ نمونه سنتتیک به دست آمد. محلول حاوی نیکل و نانو ذرات به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ (مدل-Centrifuge ۱۵۰ در دور ۳۸۰۰ rpm) شد و غلظت باقیمانده نیکل با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل Philips-PU 9100X) اندازه گیری شد. شرایط بهینه به دست آمده، با محلول واقعی (فاضلاب صنعت آبکاری) نیز انجام شد. پارامترهایی مانند غلظت نیکل، غلظت سیانید و غلظت روی در فاضلاب واقعی اندازه گیری شد. تعداد نمونه مورد استفاده در این قسمت ۱۰ نمونه بود. کلیه آزمایشات براساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد (۴). کارایی حذف نیکل توسط رابطه زیر محاسبه گردید (۴):

$$\eta \% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} * 100$$

η : کارایی فریند (درصد)

c_0 : غلظت اولیه نیکل (mg/L)

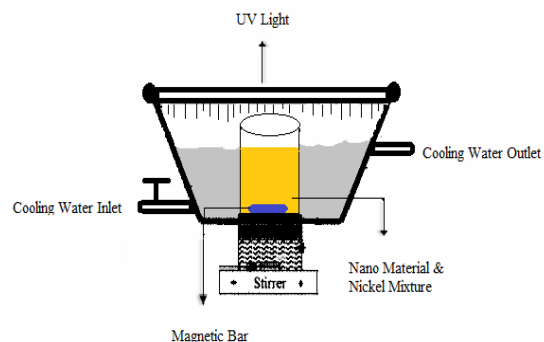
c_e : غلظت نیکل پس از انجام آزمایش (mg/L)

- مطالعات مربوط به ایزوترم جذب نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا در حذف نیکل:

ایزوترم های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شوند. مدل‌های ایزوترمی فرندلیچ و لانگمویر به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته (۱۳) و معادله خطی ایزوترم لانگمویر به صورت معادله زیر

$$\frac{c_e}{q_g} = \frac{1}{qm^k} + \frac{1}{qm} c_e \quad \text{می باشد (۵):}$$

گرفته و دارای حجم مفید ۳ lit می‌باشد که آب به طور مداوم درون این محفظه جریان دارد. با توجه به اینکه آزمایشات در دمای ثابت انجام گرفت، هدف از ساخت محفظه ثانویه، کاهش دمای حاصل از تابش لامپ UV، توسط جریان مداوم آب بوده است. لامپ UV مستقیماً در بالای محفظه واکنش قرار داده شد و دیواره خارجی راکتور توسط فویل آلومینیوم پوشانده شد تا تابش به طور مؤثرتری انجام گیرد. راکتور ساخته شده و مورد استفاده در پژوهش حاضر در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است.



تصویر شماره ۱: شماتیک فتوراکتور

تهیه محلول استوک:

تعداد ۵۰ نمونه سنتتیک ساخته و در شرایط مختلف (زمان، مقدار نانوذرات، غلظت نیکل سنتتیک و pH) مورد آزمایش قرار گرفت. برای تهیه فاضلاب سنتتیک، ابتدا محلول استوک ۱۰۰۰ ppm نیکل با حل کردن مقادیر مناسب از نیترات نیکل ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) در آب مقطر بدون یون، تهیه گردید. جهت تنظیم pH از اسید سولفوریک و سود 1N استفاده شد.

آزمایشات فتوکاتالیستی:

عوامل مورد بررسی در پژوهش حاضر شامل: مقدار نانوذرات ZrO_2 و SiO_2 (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ mg/L)، زمان واکنش (۷۵، ۶۰ و ۴۵ min)، pH (۳، ۷، ۱۱) و غلظت نیکل دوزپرفیتی (۲۵، ۲۰ و ۱۵ و ۱۰ و ۵ mg/L) بود. با توجه به این که دو فرآیند مهم حذف

نتایج به دست آمده توسط نرم افزار SPSS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته‌ها

نتایج حاصل از آنالیز فاضلاب خام در جدول شماره ۲ ذکر شده است.

الف) تاثیر مقادیر اولیه نانوذرات ZrO_2 و SiO_2 در pH های مختلف بر روی کارایی فرآیند حذف توکاتالیستی نیکل (سنتتیک):

نتایج حاصل از بررسی حاضر در جدول ۲ و ۳ نشان داده شده که در این مرحله، کارایی حذف نیکل (20mg/L) در pH ثابت (pH=7) و مقادیر ۰/۵، ۱/۵، ۲، ۲/۵ از نانوذره زیرکونیا به ترتیب ۵۱/۲۵،

q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی گرم در لیتر، q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب و k ثابت لانگمیر است.

$$q_g = kc^{\frac{1}{n}}$$

معادله ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت معادله زیر می‌باشد که به صورت معادله زیر خطی به صورت (۷) می‌باشد که C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل (میلی گرم بر گرم) و k, n ثابت های فروندلیچ می باشد.

$$\log q_e = \log k - \frac{1}{n} \log C_e$$

جدول شماره ۲: تاثیر فرایند فتوکاتالیستی با نانوذرات زیرکونیا در حذف نیکل، سیانید و روی در شرایط مختلف (زمان، مقدار نانوذرات، pH) و نتایج حاصل از آنالیز فاضلاب خام

نانوذره زیرکونیا										
غلظت نانوذره (g/L)	pH	غلظت نیکل سنتتیک (mg/L)	میانگین غلظت در فاضلاب واقعی			زمان (min)	راندمان حذف (درصد)		سیانید	روی
			غلظت نیکل	غلظت روی	غلظت سیانید (mg/L)		محلول نیکل سنتتیک	محلول نیکل واقعی		
۰/۵	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱/۵	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۲	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۲/۵	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۰/۵	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱/۵	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۲	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۲/۵	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۰/۵	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱/۵	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۲	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۲/۵	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۰/۵	۱۱	۵	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱	۱۱	۱۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱	۱۱	۱۵	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱	۱۱	۲۵	---	---	---	۳۰	---	---	---	---
۱	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۱۵	۸۲/۵	۴۴/۱	۱۶/۷	۲۴
۱	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۳۰	۸۷/۵	۴۵/۷	۲۹	۳۲
۱	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۴۵	۸۸/۷۵	۴۵/۷	۳۷/۵	۴۰
۱	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۶۰	۹۰	۴۸	۴۷/۹	۵۲
۱	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۷۵	۹۰	۴۹/۶	۵۴	۶۴

کارایی حذف نیکل با غلظت‌های ۵mg/L، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ در pH=11 (بهینه) و مقدار بهینه نانوذره زیرکونیا به ترتیب ۱۰۰، ۹۱، ۸۸، ۸۷/۵ و ۸۴ درصد (جدول شماره ۲) و توسط نانوذره سیلیکا به ترتیب ۱۰۰، ۱۰۰، ۹۰، ۹۰ و ۸۷ درصد بود (جدول شماره ۳).

ج) تاثیر زمان تابش بر روی کارایی حذف نیکل (سنستیک) توسط نانوذرات SiO₂ و ZrO₂:

در زمان‌های تابش ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه میزان حذف نیکل - تحت شرایط بهینه - با نانوذره زیرکونیا به ترتیب ۸۲/۵، ۸۷/۵، ۸۸/۷۵، ۹۰ و ۹۰ درصد و با نانوذره سیلیکا به ترتیب ۸۳/۷۵، ۸۹، ۹۱/۲۵، ۹۱/۲۵ و ۹۱/۲۵ درصد بود. که نتایج در جداول شماره ۲ و ۳ نشان داده شده است.

د- مطالعات مربوط به ایزوترم جذب نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا در حذف نیکل:

۵۸/۷۵، ۶۰، ۶۲ و ۶۰ درصد و توسط نانوذره سیلیکا به ترتیب ۶۴/۲۵، ۶۵/۷۵، ۶۵/۷۵، ۶۶، ۶۶ درصد بود. با توجه به این که میزان کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در مقادیر بیشتر از ۱ g/L نانوذره زیرکونیا و ۰/۵ g/L از نانوذره سیلیکا چندان زیاد نبود، مقادیر بهینه نانوذره زیرکونیا و سیلیکا به ترتیب ۱ g/L و ۰/۵ g/L انتخاب شد. میزان حذف نیکل (۲۰mg/L) در pH های ۳، ۷ و ۱۱ با مقدار بهینه نانوذره زیرکونیا به ترتیب ۴۷/۵، ۵۸/۷۵ و ۸۷/۵ درصد و با مقدار بهینه نانوذره سیلیکا به ترتیب ۵۱/۲۵، ۶۴/۲۵ و ۹۰ درصد بود. در نتیجه pH=11 به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در PH اسیدی گونه غالب Ni²⁺ می باشد که با افزایش pH رسوب Ni(OH)₂ تولید می شود.

ب) تأثیر غلظت اولیه نیکل (سنستیک) بر روی کارایی حذف فتوکاتالیستی توسط نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا:

جدول شماره ۳: تاثیر فرایند فتوکاتالیستی با نانوذرات سیلیکا در حذف نیکل، سیانید و روی در شرایط مختلف (زمان، مقدار نانوذرات، pH)

نانوذره سیلیکا										
غلظت نانوذره (g/L)	pH	غلظت نیکل سنستیک (mg/L)	میانگین غلظت در فاضلاب واقعی			زمان (min)	راندمان حذف (درصد)		سیانید	روی
			غلظت نیکل (mg/L)	غلظت روی (mg/L)	غلظت سیانید (mg/L)		محلول نیکل سنستیک	محلول نیکل واقعی		
۰/۵	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	۵۱/۲۵	---	---	---
۱	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	۵۱/۵	---	---	---
۱/۵	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	۵۲/۵	---	---	---
۲	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	۵۲	---	---	---
۲/۵	۳	۲۰	---	---	---	۳۰	۵۳	---	---	---
۰/۵	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	۴۱/۲۵	---	---	---
۱	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	۶۵/۷۵	---	---	---
۱/۵	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	۶۵/۷۵	---	---	---
۲	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	۶۶	---	---	---
۲/۵	۷	۲۰	---	---	---	۳۰	۶۶	---	---	---
۰/۵	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	۹۰	---	---	---
۱	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	۹۱	---	---	---
۱/۵	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	۹۲	---	---	---
۲	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	۹۳/۷	---	---	---
۲/۵	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	۹۴/۵	---	---	---
۰/۵	۱۱	۵	---	---	---	۳۰	۱۰۰	---	---	---
۰/۵	۱۱	۱۰	---	---	---	۳۰	۱۰۰	---	---	---
۰/۵	۱۱	۱۵	---	---	---	۳۰	۹۰	---	---	---
۰/۵	۱۱	۲۰	---	---	---	۳۰	۹۰	---	---	---
۰/۵	۱۱	۲۵	---	---	---	۳۰	۸۷	---	---	---
۰/۵	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۱۵	۸۳/۷۵	۴۷/۲	۲۲/۹	۲۸
۰/۵	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۳۰	۸۹	۵۳/۵	۲۹	۳۶
۰/۵	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۴۵	۹۱/۲۵	۵۳/۵	۳۹/۶	۴۶
۰/۵	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۶۰	۹۱/۲۵	۵۵/۱	۵۴	۵۴
۰/۵	۱۱	۲۰	۳۱/۷۵	۲۴	۶۲/۵	۷۵	۹۲/۵	۵۶	۶۲/۵	۶۸

فتوکاتالیستی نیکل (سنتتیک):

همان گونه که در جداول شماره ۲ و ۳ نشان داده شده، کارایی فرآیند حذف نیکل با افزایش مقادیر نانوذرات زیر کونیا و سیلیکا از ۰/۵ به ۲/۵ g/L (در pH=11) به ترتیب از ۷۵/۶ درصد به ۹۰/۵ درصد و از ۹۰ درصد به ۹۴/۵ درصد افزایش داشته است. افزایش کارایی حذف نیکل با افزایش مقدار نانوذرات به عنوان یک اثر مثبت، ولی جزئی بودن کارایی حذف در غلظت‌های بالای 1 g/L برای ZrO_2 و 0/5 g/L برای SiO_2 یک اثر منفی تلقی می‌شود. جزئی بودن کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی در غلظت‌های بالای نانوذرات به دلیل کاهش شدت لامپ UV در اثر بلوکه شدن با افزایش غلظت نانوذرات همراه می‌باشد (۳). با توجه به جداول شماره ۲ و ۳، راندمان حذف نیکل با افزایش pH از ۳ به ۱۱ در مقادیر بهینه، نانوذرات زیر کونیا (1 g/L) و سیلیکا (۰/۵ g/L) به ترتیب از ۴۷/۵ به ۸۷/۵ و از ۵۱/۲۵ به ۹۰ درصد افزایش یافت. در مورد تأثیر pH نیز می‌توان چنین اظهار نمود که، با افزایش pH سطح کاتالیست‌ها (نانوذرات) دارای شارژ منفی بیشتری شده و حذف نیکل دو ظرفیتی، به طور مناسب تری انجام می‌گیرد (۶). در pH پایین گونه غالب Ni^{2+} بوده و زمانی که pH محلول افزایش می‌یابد، منجر به تشکیل رسوب $Ni(OH)_2$ می‌شود (۳). براساس مطالعه Abdel wahaab و همکاران (۲۰۱۰) بر روی حذف فلزات سنگین از

نتایج به دست آمده برای رسم منحنی‌های همدمای جدول شماره ۴ آمده است. از مدل‌های ایزوترمی فرندلیچ و لانگمویر برای رسم داده‌های جذب، استفاده گردید. منحنی‌های همدمایی فرندلیچ و لانگمویر در شکل شماره ۳ نشان داده شده است که با توجه به ضریب تعیین (R^2)، مدل همدمایی فرندلیچ برای نانوذره زیر کونیا ($R^2=0/883$) و مدل لانگمویر برای سیلیکا ($R^2=0/949$) توصیف بهتری ارائه داد.

ه) راندمان حذف فرآیند فتوکاتالیستی با نانوذرات زیر کونیا و سیلیکا در حذف نیکل از فاضلاب واقعی: غلظت اولیه نیکل در فاضلاب واقعی ۳۱/۷۵ mg/L بود. تحت شرایط بهینه به دست آمده از آزمایشات فتوکاتالیستی بر روی نیکل سنتتیک، راندمان حذف نیکل واقعی در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۰ دقیقه با نانوذره زیر کونیا به ترتیب ۴۴/۱، ۴۵/۷، ۴۸، ۴۹/۶ و ۵۱/۲۵ درصد (جدول شماره ۲) و با نانوذره سیلیکا به ترتیب ۴۷/۲۵، ۴۷/۲۵، ۵۳/۵، ۵۳/۵ و ۵۶ درصد بود. نتایج کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با نانوذرات مذکور در حذف سیانید و روی نیز در حاشیه مطالعه نشان شده است (جدول شماره ۳).

بحث

الف) تأثیر مقادیر اولیه نانوذرات ZrO_2 و SiO_2 در pH های مختلف بر روی کارایی فرآیند حذف

جدول شماره ۴: یافته های ایزوترم جذب نیکل توسط نانوذره زیر کونیا و سیلیکا (دما: 22°C، غلظت ورودی: 20mg/l، pH=11، زمان: 30min)

logCe	Logqe	1/Ce	1/qe	qe=(X/M)	$100 \times \frac{C_i - C_e}{C_i} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$	X=(C _i -C _e)	Ce	Ci	M(gr)	نانوذره
۰/۶۹	۱/۴۸	۰/۲۰۵	۰/۰۳۳	۳۰/۲۴	۷۵/۶	۱۵/۱۲	۴/۸۸	۲۰	۰/۵	ZrO_2
۰/۴۰	۱/۲۴	۰/۴۰	۰/۰۵۷	۱۷/۵۰	۸۷/۵	۱۷/۵۰	۲/۵۰	۲۰	۱/۰	
۰/۳۵	۱/۰۷	۰/۴۴۶	۰/۰۸۷	۱۱/۸۴	۸۸/۸	۱۷/۷۶	۲/۲۴	۲۰	۱/۵	
۰/۳۵	۰/۹۵	۰/۴۶	۰/۱۱۲	۸/۹۲	۸۹/۲۵	۱۷/۸۵	۲/۱۵	۲۰	۲/۰	
۰/۲۷	۰/۸۵	۰/۵۳	۰/۱۳۸	۷/۲۴	۹۰/۵	۱۸/۱۰	۱/۹۰	۲۰	۲/۵	
۰/۳۰	۱/۵۶	۰/۵۰	۰/۰۲۸	۳۶/۰	۹۰	۱۸/۰	۲/۰	۲۰	۰/۵	
۰/۲۵	۱/۲۶	۰/۵۵۶	۰/۰۵۵	۱۸/۲	۹۱	۱۸/۲	۱/۸	۲۰	۱/۰	SiO_2
۰/۲۰	۱/۰۸۸	۰/۶۲۵	۰/۰۸۲	۱۲/۲۷	۹۲	۱۸/۴	۱/۶	۲۰	۱/۵	
۰/۰۹۷	۰/۹۷	۰/۸۰	۰/۱۰۶	۹/۳۷	۹۳/۷۵	۱۸/۷۵	۱/۲۵	۲۰	۲/۰	
۰/۰۴	۰/۸۷	۰/۹۱	۰/۱۳۲	۷/۵۶	۹۴/۵	۱۸/۹	۱/۱	۲۰	۲/۵	

شده و از رادیکال‌های هیدروکسیل (به علت عدم واکنش مستقیم بین آن‌ها) - جلوگیری می‌کند نتایج حاصل با پژوهش حاضر همخوانی دارد (۳).

ج) تأثیر زمان تابش بر روی کارایی حذف نیکل (سنتتیک) توسط نانوذرات SiO_2 و ZrO_2 :

با توجه به این که تابش اشعه بر روی نانوذرات، منجر به تولید جفت الکترون-حفره (e^-/h^+) می‌شود و از آنجایی که پتانسیل باند ظرفیت (E_{VB}) به اندازه کافی مثبت بوده، در سطح نانوذره، تولید رادیکال هیدروکسیل نموده، در نتیجه افزایش زمان تابش، منجر به تشکیل زوج الکترون-حفره بیشتری شده و راندمان حذف افزایش می‌یابد.

در پژوهشی که Vinod و همکاران در سال بر روی حذف فتوکاتالیستی نیکل با نانوذرات TiO_2 , ZnO , CdS انجام دادند، راندمان فرآیند فتوکاتالیستی در حذف نیکل با مقادیر 40 mg/L از هر کدام از نانوذرات مذکور با افزایش زمان ماند تا 180 دقیقه، به ترتیب تا $29/5$ درصد، $38/6$ درصد و $56/4$ درصد افزایش داشته است (۶). این نیز می‌تواند به دلیل افزایش محل‌های جذب و همچنین افزایش تولید الکترون‌های آزاد در باند رسانا با افزایش زمان در معرض قرارگیری با نور UV باشد که با نتایج به دست آمده از پژوهش حاضر همخوانی دارد.

د) مطالعات مربوط به ایزوترم جذب نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا در حذف نیکل:

چندین مدل ریاضی برای توصیف مطالعات موازنه جذب آلاینده‌ها روی سطوح مواد جامد به کار رفته که از این بین، مدل جذب فرندلیچ و لانگمویر، کاربرد بیشتری داشته‌اند. در مدل لانگمویر، فرض بر این است که جذب یون‌های فلزی روی سطح هموژن (Monolayer) اتفاق افتاد و تعامل بین گونه‌های جذب شده وجود ندارد. در مدل جذب فرندلیچ فرض می‌شود که جذب یون‌های فلزی روی سطح ناهمگن جاذب رخ می‌دهد (۱۵). با توجه به نمودار شماره ۲، از مقایسه

جمله نیکل با استفاده از نانوذره تیتانیوم بیشترین مقدار حذف نیکل در $\text{pH}=11$ و مقدار $0/25 \text{ g/L}$ از نانوذره TiO_2 به دست آمد که با نتایج حاصل از پژوهش حاضر همخوانی دارد (۱۴).

در مطالعه‌ای که سبینی و همکاران (۲۰۱۰) بر روی حذف نیکل توسط روش فتوکاتالیستی تیتانیوم انجام دادند، مشخص شد که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ راندمان حذف نیکل از ۵۵ درصد به ۹۹ درصد افزایش یافت و همچنین با افزایش مقادیر نانوذره تیتانیوم از $0/25$ به $1/25 \text{ g/L}$ راندمان حذف نیکل دوظرفیتی از ۶۱ درصد به ۹۳ درصد افزایش داشته است. این می‌تواند به دلیل افزایش محل‌های جذب و همچنین افزایش تولید الکترون‌های آزاد در باند رسانا با افزایش مقدار نانوذرات باشد که با نتایج به دست آمده از پژوهش حاضر همخوانی دارد (۳).

ب) تاثیر غلظت اولیه نیکل (سنتتیک) بر روی کارایی حذف فتوکاتالیستی توسط نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا

با افزایش غلظت نیکل از 5 mg/L به 25 mg/L کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با نانوذره زیرکونیا و سیلیکا در $\text{pH}=11$ (pH بهینه) به ترتیب از ۱۰۰ درصد به ۸۴ درصد و از ۱۰۰ درصد به ۸۷ درصد تقلیل یافت (جدول شماره ۲ و ۳). افزایش غلظت اولیه نیکل دوظرفیتی باعث کاهش کارایی فرآیند فتوکاتالیستی UV/ZrO_2 , UV/SiO_2 شده است. نتایج بررسی‌های انجام شده توسط سبینی و همکاران (۲۰۱۰) بر روی حذف فتوکاتالیستی نیکل توسط نانوذره تیتانیوم، نشان می‌دهد که افزایش غلظت نیکل از 5 mg/L به 20 mg/L باعث کاهش راندمان فرآیند فتوکاتالیستی از ۹۹ درصد به ۶۰ درصد شده است (۳). کاهش کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با افزایش غلظت نیکل بدین دلیل می‌باشد که با افزایش غلظت نیکل، مولکول‌های نیکل بیشتری روی سطح نانوذرات احیا می‌شود. مقادیر زیاد نیکل دوظرفیتی، از واکنش با حفره‌های فتونی تولید

با توجه به نتایج موجود در جدول ۲ و ۳، با افزایش زمان ماند ۱۵ دقیقه به ۷۵ دقیقه کارایی حذف نیکل از فاضلاب واقعی در $pH=11$ و مقادیر بهینه نانوذرات زیر کونیا و سیلیکا به ترتیب از ۴۴/۱ درصد به ۴۹/۶ درصد و از ۴۷/۲۵ درصد به ۵۶ درصد افزایش یافت. راندمان بهینه فرآیند فتوکاتالیستی در حذف نیکل از محلول واقعی با نانوذرات زیر کونیا (۴۹/۶ درصد) و سیلیکا (۵۶ درصد) نسبت به فاضلاب سنتتیک کمتر بود. کارایی کمتر فرآیند فتوکاتالیستی بر روی فاضلاب واقعی، ناشی از وجود دیگر احیا کننده‌هایی چون روی و سیانید موجود در فاضلاب می‌باشد. چنین می‌توان پنداشت، از آنجایی که تعدادی از رادیکال‌های هیدروکسیل، جهت اکسیداسیون ترکیباتی مانند روی و سیانید موجود در فاضلاب که به طور غالب در فاضلاب صنایع آبکاری یافت شده، (حداکثر راندمان حذف روی و سیانید تحت شرایط بهینه توسط نانوذره زیر کونیا به ترتیب ۵۴ درصد و ۶۴ درصد و توسط نانوذره سیلیکا به ترتیب ۶۲/۵ درصد و ۶۸ درصد بود) مصرف می‌شوند، در نتیجه، راندمان حذف نیکل، کاهش می‌یابد. در مطالعات مطرح شده در فوق از محلول سنتتیک جهت انجام آزمایشات فتوکاتالیستی استفاده شده، لذا با توجه به تداخل موادی چون روی و سیانید، توجیه استفاده از این روش برای حذف نیکل با راندمان حذف حدود ۵۰ درصد امکان پذیر می‌باشد.

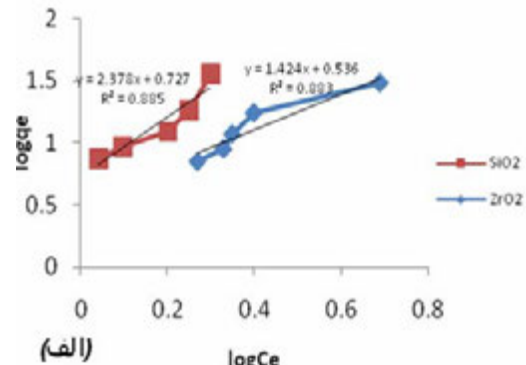
سپاسگزاری

این پژوهش زیر نظر مرکز تحقیقات بهداشت محیط و با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام رسیده است که بدینوسیله از دست اندر کاران آن سپاسگزاری می‌نماید.

References

1. Fouladi Fard R, Ebrahimi AA. Efficiency Study of Nickel (II) and Cadmium (II) Biosorption

ضریب تعیین (R^2) منحنی‌های همدمای می‌توان مدل ایزوترم مربوط به هر یک از نانوذرات را در حذف نیکل تعیین نمود.



نمودار شماره ۲: ایزوترم جذب فرندلیچ (الف) و لانگمویر (ب) توسط نانوذرات سیلیکا و زیر کونیا در حذف نیکل

همان گونه که در شکل شماره ۳ (الف و ب) مشاهده می‌شود، ایزوترم جذب برای نانوذره زیر کونیا تقریباً از هر دو مدل جذب (لانگمویر و فرندلیچ) تبعیت می‌کند، ولی ایزوترم جذب فرندلیچ، مدل بهتری برای توصیف جذب نیکل توسط نانوذره زیر کونیا به شمار می‌رود ($R^2 = 0/883$). در مورد نانوذره سیلیکا، همان گونه که از شکل شماره ۳ (الف و ب) مشخص است، مدل همدمایی برای توصیف جذب این نانوذره از مدل لانگمویر تبعیت میکند ($R^2=0/949$). طبق مطالعه انجام شده توسط P. Panneerselvam و همکاران (۲۰۱۱) بر روی حذف نیکل توسط نانوذره Fe_3O_4 ، هر دو مدل همدمایی فرندلیچ ($R^2 > 0/97$) و لانگمویر ($R^2 > 0/99$)، جهت توصیف معادله تعادلی جذب نیکل مناسب بود (۱۵).

ه) راندمان حذف فرآیند فتوکاتالیستی با نانوذرات زیر کونیا و سیلیکا در حذف نیکل از فاضلاب واقعی

by Powder of Waste Activated Sludge from Aqueous Solutions. Iran J Health & Environ

- 2011; 3(4): 419-430 (Persian).
2. Ramos RL, Jacome LAB, Barron JM, Rubio LF, Coronado RMG. Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon. *J Hazard Mater* 2002; 90(1): 27-38.
 3. Shirzad Siboni M, Samadi MT, Rahmani AR, Khataee AR, Bordbar M, Samarghandi MR. Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium and Divalent Nickel from Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Iran J Health & Environ* 2010; 3(3): 261-270 (Persian).
 4. Clesceri Lenore S, Greenberg AE, Eaton Andrew D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Baltimore: United Book Press Inc; 1998.
 5. Kabra K, Chaudhary R, Sawhney RL. Solar photocatalytic removal of Cu (II), Ni (II), Zn (II) and Pb (II): Speciation modeling of metal-citric acid complexes. *J Hazard Mater* 2008; 155(3): 424-432.
 6. Joshi KM, Patil BN, Shirsath DS, Shrivastava VS. Photocatalytic removal of Ni (II) and Cu (II) by using different Semiconducting materials. *Advances in Applied Science Research* 2011; 2(3): 445-454.
 7. Rajic N, Stojakovic D, Jovanovic M, Logar NZ, Mazaj M, Kaucic V. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite. *Applied Surface Science* 2010; 257: 1524-1532.
 8. Lopez T, Alvarez M, Tzompantzi F, Picquart M. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,6-trichlorophenol with ZrO₂ and Mn/ZrO₂ sol-gel materials. *J Sol-Gel Sci Techn* 2006; 37(3): 207-211.
 9. Parga JR, Shukla SS, Carrillo Pedroza FR. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol. *Waste Manag* 2003; 23(2): 183-191.
 10. Saquib M, Abu Tariq M, Haque MM, Muneer M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process. *J Environ Manage* 2008; 88(2): 300-306.
 11. Heidari A, Younesi H, Mehraban Z. 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* 2009; 153(1): 70-79.
 12. Badr Y, Abdel-Wahed MG, Mahmoud MA. Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles. *J Hazard Mater* 2008; 154(1-3): 245-253.
 13. Samadi MT, Nourozi R, Azizian S, Shahamat YD, Zarabi M. Survey Impact of Activated Alumina in Fluoride Concentration Present in Water and Appointment Adsorption Isotherm and Kinetics. *Iran J Health & Environ* 2009; 2(3): 224-231 (Persian).
 14. Wahaab RA, Moawad AK, Taleb EA, Ibrahim HS, El-Nazer HAH. Combined Photocatalytic Oxidation and Chemical Coagulation for Cyanide and Heavy Metals Removal from Electroplating Wastewater. *World Applied Sciences Journal* 2010; 8(4): 462-469.
 15. Panneerselvam P, Morad N, Tan KA. Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *J Hazard Mater* 2011; 186(1): 160-168.