

## بررسی توانایی نانو ذرات اکسید آهن، در حذف رقابتی و بازیابی کروم شش و نیکل دو ظرفیتی از پساب معادن

رازقه اخباری زاده<sup>۱\*</sup>، محمدرضا شایسته فر<sup>۲</sup>، اسماعیل دره زرشکی<sup>۳</sup>

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی معدن و عضو انجمن پژوهشگران جوان دانشگاه شهید باهنر کرمان،

shayeste@uk.ac.ir

۲-دانشیار بخش مهندسی معدن، پژوهشکده انرژی و محیط زیست دانشگاه شهید باهنر کرمان،

darezreshki@uk.ac.ir

۳-مربی پژوهشکده صنایع معدنی و پژوهشکده انرژی و محیط زیست دانشگاه شهید باهنر کرمان.

تاریخ دریافت: ۹۱/۲/۲ تاریخ پذیرش: ۹۱/۳/۵

### چکیده

در این تحقیق، از نانو ذرات اکسید آهن (مگ همایت) برای حذف یون‌های نیکل دو و کروم شش ظرفیتی از پساب‌های صنعتی استفاده شد. ابتدا با استفاده از روش نو تک مرحله‌ای، نانو ذرات مگ همایت ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) در دمای اتاق و بدون استفاده از حلال آلی تولید شدند. سپس میانگین اندازه نانو ذرات مگ همایت با تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، حدود ۱۴ نانو متر تخمین زده شد. در ادامه، امکان استفاده از این نانو ذرات برای حذف یون‌های نیکل دو و کروم شش ظرفیتی از پساب‌های صنعتی، با تأثیر مشخصه‌های مختلف از قبیل غلظت اولیه کروم و نیکل، pH، زمان تماس، میزان نانو ذرات و دما بررسی شد. نتایج نشان داد، واکنش جذب Cr (VI) و Ni (II) به نانو ذرات مگ همایت طی ۱۲ دقیقه به تعادل می‌رسد. با افزایش غلظت میزان جذب کاهش یافته و با افزایش میزان جاذب، زمان تماس و دما، میزان جذب افزایش می‌یابد. بنابراین برای محلول شبیه سازی شده، در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، میزان جذب کروم در  $\text{pH} = 2/6$  و میزان جذب نیکل در  $\text{pH} = 8/5$ ، حداکثر است. ایزوترم جذبی با مدل فرندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که جذب کروم و نیکل با نانو ذرات مگ همایت از مدل جذبی لانگمویر پیروی می‌کند. برای احیای جاذب، از اسید کلریدریک با غلظت ۰/۰۵ مولار و سود سوز آور استفاده شد. بر اساس نتایج به دست آمده، اگرچه فرایند جذب سطحی با استفاده از نانو پودر اکسید آهن به عنوان روشی مناسب برای تصفیه پساب‌های حاوی کروم و نیکل معرفی می‌شود، در شرایط مشابه، با افزایش غلظت اولیه یون‌های نیکل و کروم، رقابت نیکل در جذب شدن به جاذب ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) بیشتر از کروم است.

### کلید واژه

نانو ذرات آهن، حذف آلودگی، محیط زیست، نیکل دو ظرفیتی، کروم شش ظرفیتی، جذب سطحی.

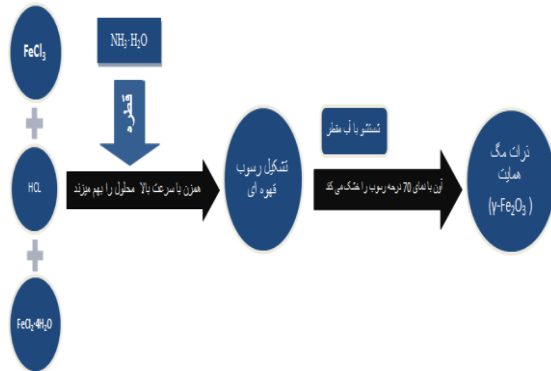
### سر آغاز

آبزیان و انسان زیان‌آور است (Khorasanipour, et al., 2011)؛ از این رو جلوگیری از ورود این فلزات به محیط زیست ضروری به نظر می‌رسد. کروم و نیکل از فراوان‌ترین فلزات سنگین موجود در پساب اغلب معادن هستند، نیکل به صورت دو ظرفیتی و کروم به دو صورت سه و شش ظرفیتی یافت می‌شود. کروم شش ظرفیتی در مقایسه با کروم سه ظرفیتی تقریباً ۱۰۰ برابر سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا است. حداکثر مقدار مجاز کروم و نیکل، برای تخلیه به آب‌های سطحی، به ترتیب  $0/5 \text{ mg/L}$  و  $2 \text{ mg/L}$  تعیین کرده است. تا کنون راه‌های مختلفی از قبیل اکسایش، احیا، رسوب دهی، فیلتراسیون ممبرانی، تعویض کاتیونی و جذب سطحی برای

پساب‌های اسیدی معادن از آلاینده‌های مهم و شناخته شده زیست محیطی‌اند، که از فعالیت‌های معدنی حاصل می‌شود (مرندی و زرنندی، ۱۳۸۹). زمانی که مواد سولفیدی در معرض اکسیژن و آب قرار می‌گیرند زهاب اسیدی معدن (AMD)<sup>۱</sup> تولید می‌شود (شایسته فر و رضایی، ۱۳۹۰).

بر اساس مطالعات هیدروژئوشیمی، باطله‌های قدیمی جمع شده و پساب عبوری از روی سنگ‌ها، مهمترین منشاء تولید زهاب اسیدی هستند (Khorasanipour, et al., 2011). این پساب‌ها حاوی غلظت‌های بالایی از یون‌های فلزات سنگین مانند کادمیم، کبالت، کروم و نیکل، منگنز، نیکل، روی و ... بوده که برای حیات

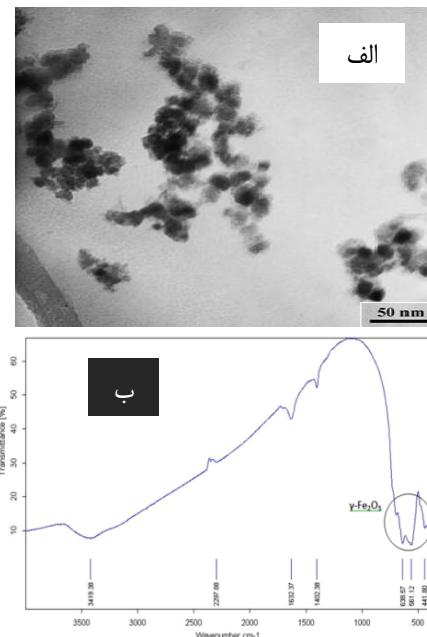
قطره قطره، به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق، به آن اضافه شد. رسوب قهوه‌ای تشکیل شده، بعد از ۳ بار شست‌وشو با آب مقطر در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد. عملیات فوق به طور شماتیک در شکل شماره (۱) قابل مشاهده است.



شکل شماره (۱): شمایی از فرایند تولید نانو ذرات مگ همایت  $(\gamma-Fe_2O_3)$

### مشخصات ذرات مگ همایت

میانگین اندازه ذرات مگ همایت تولید شده، حدود ۱۴ نانومتر با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تخمین زده شد. تصویر گرفته شده با دستگاه TEM و طیف گرفته شده از مگ همایت تولید شده، با دستگاه طیف سنج مادون قرمز فوریه (FT-IR) در شکل شماره (۲) نشان داده شده است.



شکل شماره (۲): الف: تصویر TEM از نانو ذرات تولید شده، ب: طیف مادون قرمز

جداسازی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته است، که مورد اخیر به دلیل بازیابی جاذب استفاده شده و در نتیجه صرفه اقتصادی، بیشتر مورد توجه است. کربن فعال شده، رزین‌ها، زئولیت و خاکستر استخوان از این گروه هستند (ابراهیمی و همکاران، ۱۳۸۹؛ امیرکاوئی و همکاران، ۱۳۸۹؛ Chen, et al., 2011).

کربن فعال به عنوان رایج‌ترین جاذب، برای مواد آلی، نیازمند حرارت بسیار بالا برای احیاست (Long & Yang, 2001)؛ امیرکاوئی و همکاران، ۱۳۸۹) و استفاده از سایر روش‌های فوق به دلیل هزینه بالا، ظرفیت پایین و مشکلات عملیاتی چندان مقرون به صرفه نیست (رضاپور و لغوی، ۱۳۹۰). به عنوان مثال، فرایند متداولی مانند ترسیب شیمیایی به دلیل کارایی به نسبت پایین، قادر به حذف کامل کروم شش ظرفیتی و سایر فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی نیستند.

کروم ۶ ظرفیتی با حلالیت زیاد به شکل کروم ۳ ظرفیتی با حلالیت کم تبدیل می‌شود که در غلظت‌های کم، سینتیک واکنش کند بوده و میزان کروم باقیمانده هنگام تخلیه خیلی بیشتر از حد مجاز خواهد بود (شیرزاد سبینی و همکاران، ۱۳۹۰).

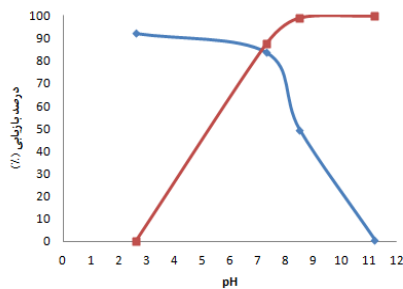
با توجه به این معایب، نانو مواد به دلیل داشتن سطح جذب بسیار وسیع، مقاومت نفوذی کم، ظرفیت جذب بالا و جداسازی سریع در حجم بالای محلول توجه زیادی را به خود اختصاص داده و نانو جاذب‌های مختلفی برای حذف یون‌های فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفتند (Hao, et al., 2005; Hashim, et al., 2011).

در این تحقیق از نانو ذرات اکسید آهن (مگ همایت) با فرمول شیمیایی  $(\gamma-Fe_2O_3)$ ، تولید شده به روش نو تک مرحله‌ای در دمای اتاق (Darezereshki, et al., 2010) برای حذف یون‌های Ni (II) و Cr (VI) از محلول‌های آبی و پساب معادن استفاده شد.

### مواد و روش بررسی تولید جاذب

برای تولید نانو ذرات مگ همایت  $(\gamma-Fe_2O_3)$  با  $FeCl_3$  با غلظت ۱ مولار و  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  با غلظت ۲ مولار در اسید کلریدریک ۲ مولار با هم مخلوط شدند (Darezereshki, et al., 2010)، سپس در حالی که همزن با سرعت زیاد محلول فوق را به هم می‌زد، محلول  $NH_3 \cdot H_2O$  با غلظت ۲/۵ مولار به صورت

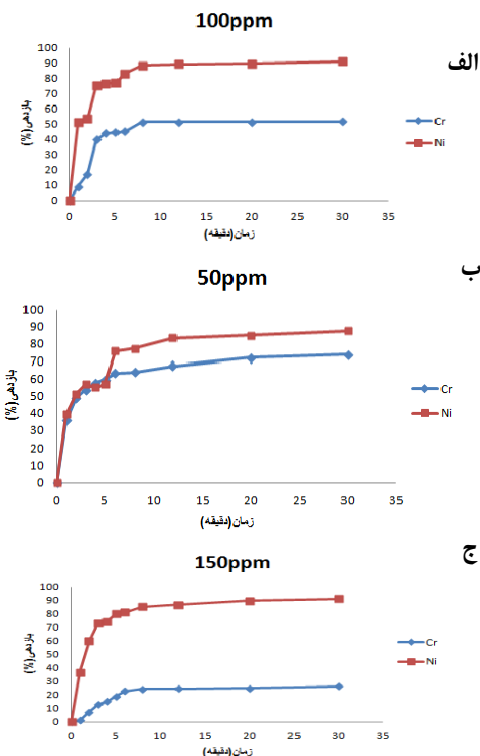
الکترواستاتیکی و یونی است. به طور کلی می‌توان گفت، تقریباً در pH ۷ جذب کروم و نیکل با هم برابر است. از این رو برای مقایسه رقابتی بودن جذب فلزات فوق، بدون در نظر گرفتن pH بهینه برای هر کدام از آنها، آزمایش‌های تاثیر غلظت، میزان جاذب و دما در pH=۷ انجام شد.



شکل شماره (۳): تأثیر pH بر میزان جذب کروم و نیکل.

#### تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه کروم و نیکل

۲۰ میلی لیتر از محلول‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم و نیکل، با ۰/۱ گرم مگ همایت، در pH ۷ و در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد با هم مخلوط شدند. تاثیر زمان تماس و غلظت کروم و نیکل در شکل شماره (۴) نشان داده شده است.



شکل شماره (۴): تأثیر زمان تماس و غلظت آلاینده بر میزان جذب.

الف: ۵۰ mg/L، ب: ۱۰۰ mg/L، ج: ۱۵۰ mg/L

همان‌طور که در شکل مشخص شده است، پیک‌های مربوط به مگ همایت اعداد ۴۴۱/۸۰، ۵۶۱/۱۲ و ۶۳۷/۳۸ برحسب (cm-1) هستند.

#### فرایند جذب Ni (II) و Cr (IV)

۲۰ میلی لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر Ni و Cr، از نمک‌های  $K_2CrO_4$  و  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (محصول شرکت مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹٪) برای انجام فرایند جذب با استفاده از نانو ذرات مگ همایت، تهیه شده و میزان ۰/۱ گرم جاذب به محلول فوق اضافه شد.

کلیه آزمایش‌ها با تغییر مشخصه‌های مختلف از قبیل غلظت اولیه محلول، pH و زمان تماس، مقدار نانو ذرات و دما انجام شد. در کلیه آزمایش‌های انجام شده برای جلوگیری از کلوخه شدن نانو ذرات، از دستگاه التراسونیک استفاده شد، همچنین برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود سوز آور با غلظت ۰/۱ مولار استفاده شد. غلظت باقیمانده کروم و نیکل در محلول، با دستگاه طیف سنج انتشار نوری پلاسمای زوج شده القایی (ICP-OES) اندازه‌گیری شد.

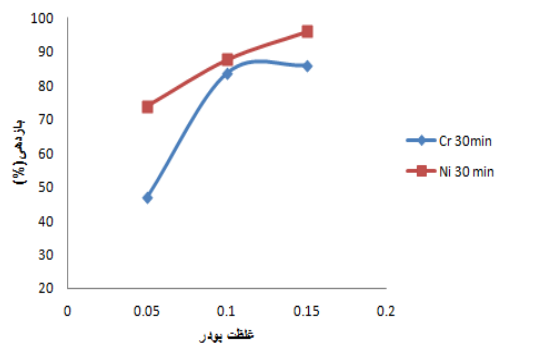
#### نتایج و بحث

در این تحقیق، به بررسی توانایی نانو ذرات اکسید آهن (مگ همایت) در حذف آلودگی کروم و نیکل از پساب معادن، در شرایط متفاوتی از قبیل غلظت اولیه کروم و نیکل، pH، زمان تماس، مقدار نانو ذرات و دما پرداخته شد، در ادامه، تأثیر مشخصه‌های متفاوت مورد بررسی قرار می‌گیرد.

#### تأثیر pH

از آنجا که pH مهمترین عامل برای بررسی حذف کروم و نیکل است، ۲۰ میلی لیتر از محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم و نیکل، با ۰/۱ گرم مگ همایت، در pH های ۲/۶، ۷/۱، ۸/۵ و ۱۱/۲ در دمای محیط، با هم مخلوط شدند و نتایج در زمان ۲۴ ساعت باهم مقایسه شدند. همان‌طور که در شکل شماره (۳) قابل مشاهده است، حداکثر جذب، برای کروم در pH ۲/۶ و برای نیکل pH ۱۰ است، اما چون نیکل در  $pH > 9$  رسوب شیمیایی می‌کند، pH بهینه آن ۸/۵ اعلام می‌شود.

نقطه بار خنثی برای نانوذرات مگ همایت ( $pH_{pzc}$ ) برابر با ۶/۳ است، جذب فلزات در pH پایین‌تر از آن جذب الکترواستاتیکی و بالاتر از آن جذب یونی است (Hu, et al., 2005). بدین ترتیب جذب کروم و نیکل به نانوذرات مگ همایت به ترتیب جذب

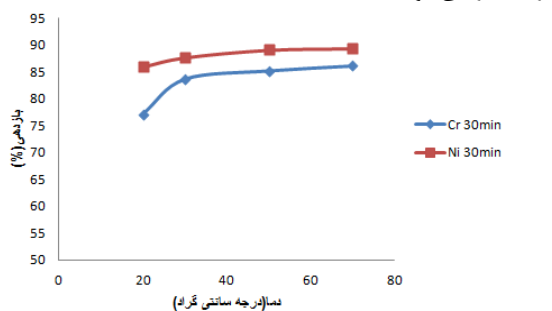


شکل شماره (۵): تأثیر میزان جاذب بر میزان جذب کروم و نیکل

### تأثیر دما

۲۰ میلی لیتر از محلول ۵۰ میلیگرم بر لیتر حاوی کروم و نیکل، در pH ۷ با ۰/۱ گرم مگ همایت، در ۴ دمای ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه آزمایش شد. نتایج به دست آمده، در شکل شماره (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات دما، بر روی جذب نیکل اثر چشمگیری نداشته و برای کروم، فقط از ۲۰ تا ۳۰ درجه سانتیگراد، افزایش نشان می‌دهد و پس از آن ثابت می‌شود. این پدیده به دلیل شیمیایی بودن جذب کروم و نیکل به نانوذرات مگ همایت قابل توصیف است.

از حیث رقابتی، اگرچه در همه دماها، نیکل جذب بهتری از خود نشان می‌دهد، با افزایش دما، میزان جذب کروم به جذب نیکل، نزدیک‌تر می‌شود.



شکل شماره (۶): تأثیر دما بر میزان جذب

### ایزوترم جذب

جذب، چسبندگی اتم‌ها، یون‌ها، بیومولکول‌ها، یا مولکول‌های گاز، مایع یا مواد جامد محلول به سطح است. جذب سطحی معمولاً از طریق ایزوترم شرح داده می‌شود، که مقدار ماده جذب شده در جاذب به عنوان تابع فشار آن (در صورتی که گاز) و یا غلظت آن (در صورتی که مایع) باشد، در دمای ثابت، است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غلظت ۵۰ میلیگرم بر لیتر (شکل شماره ۴ الف) تا زمان ۵ دقیقه جذب دو فلز به صورت پایاپای است، دلیل این مسئله می‌تواند نزدیکی جذب دو فلز در pH خنثی باشد، سپس با افزایش زمان، جذب نیکل بهتر از کروم انجام می‌شود که به دلیل اختلاف الکترونگاتیوی دو فلز است.

الکترونگاتیویته نیکل و کروم به ترتیب ۱/۹۱ و ۱/۶۶ است و در نتیجه جذب نیکل روی جاذب ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )، قوی‌تر از کروم عمل می‌کند (Seco, et al., 1997). با افزایش غلظت، تا ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر (شکل شماره ۴ ب و ج)، درصد بازبایی هر دو فلز کاهش می‌یابد اما اختلاف جذب نیکل نسبت به جذب کروم، بیشتر می‌شود.

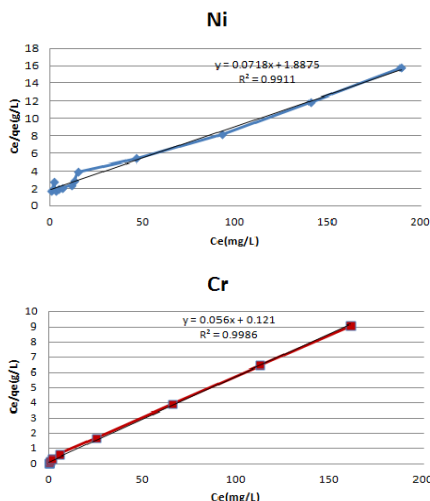
دلیل کلی کاهش درصد بازبایی در مقابل افزایش غلظت، ثابت بودن سطح جذب نانوذرات است و دلیل افزایش اختلاف جذب دو فلز با افزایش غلظت اولیه را می‌توان به اختلاف الکترونگاتیویته آنها نسبت داد. بنابراین با افزایش همزمان غلظت و زمان، جذب نیکل نسبت به کروم، بهتر انجام می‌شود.

### تأثیر میزان جاذب

بدیهی است با افزایش جاذب، میزان جذب کروم و نیکل به دلیل افزایش سطح جاذب با گروه‌های کروم و نیکل افزایش می‌یابد (امیر کاوی و همکاران، ۱۳۸۹). اما این روند تا مقدار مشخصی از جاذب به ازای غلظت مشخصی از آلودگی ادامه می‌یابد و پس از آن، هر قدر جاذب افزایش یابد، میزان جذب ثابت است.

برای بررسی مطلب فوق در حالت رقابتی، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ میلیگرم بر لیتر کروم و نیکل، با ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ گرم مگ همایت، در pH ۷ در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، با هم مخلوط شدند و نتایج در زمان ۳۰ دقیقه با هم مقایسه شدند. مطابق شکل شماره (۵)، با افزایش جاذب از ۰/۰۵ گرم به سمت ۰/۱۵ گرم، میزان جذب افزایش می‌یابد، اما نرخ افزایش جذب برای نیکل و کروم متفاوت است. با افزایش پودر از ۰/۰۵ گرم به ۰/۱ گرم، میزان جذب دو فلز به هم نزدیک می‌شود، با افزودن مجدد پودر، با وجود ثابت ماندن نرخ افزایش جذب نیکل، نرخ جذب کروم کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش میزان پودر به ۰/۱۵ گرم، جذب نیکل بهتر از کروم، انجام می‌شود. دلیل این موضوع را می‌توان اختلاف الکترونگاتیویته نیکل (۱/۹۱) و کروم (۱/۶۶) دانست (Seco, et al., 1997).

برای بررسی ایزوترم جذب، ۲۰ میلی لیتر از محلول کروم در pH ۲/۶ و نیکل در pH ۸/۵ با غلظت‌های ۲ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با ۰/۱ گرم مگ همایت در زمان ۱۵ دقیقه و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد با هم مخلوط شدند. پس از محاسبه، مقدار فلز جذب شده ( $q_e$ ) از طریق فرمول ۱ (رحیمی و همکاران، ۱۳۹۰)، نمودار  $q_e$  بر حسب  $c_e$  (شکل شماره ۷) رسم شد.



شکل شماره (۸): نمودار  $c_e$  بر اساس  $q_e$ .

بر اساس نتایج حاصل از نمودار فوق، ثابت معادله لانگمویر در جدول شماره (۱) قابل مشاهده است.

جدول شماره (۱): ثابت معادله لانگمویر

pH	$q_m$	$k_l$	$R^2$
Ni ۸/۵	۱۳/۹۳	۰/۳۸	۰/۹۹۱۱
Cr ۲/۶	۱۷/۸۶	۰/۴۶	۰/۹۹۸۶

ضریب همبستگی به دست آمده در مدل لانگمویر برای هر دو فلز کروم و نیکل بیش از ۰/۹۹ است، بنابراین جذب کروم و نیکل با نانو ذرات مگ همایت، از مدل جذبی لانگمویر تبعیت می‌کند.

### بازیابی جاذب

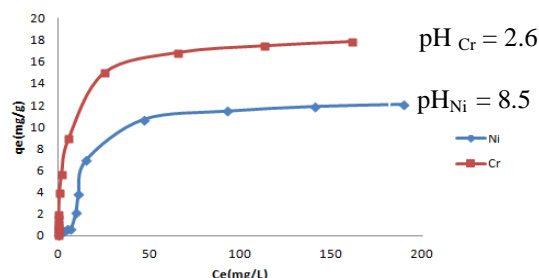
در بسیاری از برنامه‌های کاربردی، استفاده مجدد از جاذب، از طریق بازیابی آن، یک ضرورت اقتصادی محسوب می‌شود (مرتضوی و همکاران، ۱۳۸۹). از آنجا که واکنش جذب (Ni (II) و Cr (VI) به نانو ذرات مگ مایت برگشت پذیر است، احیا و استفاده مجدد از جاذب امکان پذیر است.

فرایند جذب نیکل و کروم به شدت به pH وابسته است، بنابراین با کنترل pH می‌توان به راحتی نیکل و کروم را از جاذب جدا کرد. چون حداکثر جذب نیکل در pH بازی و حداکثر جذب کروم در pH اسیدی اتفاق می‌افتد، برای بازیابی نیکل ۵ میلی لیتر اسید کلریدریک (HCL)، با غلظت ۰/۰۵ مولار به ۲۰ میلی لیتر از محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیکل و کروم که با ۰/۱ گرم مگ

برای بررسی ایزوترم جذب، ۲۰ میلی لیتر از محلول کروم در pH ۲/۶ و نیکل در pH ۸/۵ با غلظت‌های ۲ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با ۰/۱ گرم مگ همایت در زمان ۱۵ دقیقه و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد با هم مخلوط شدند. پس از محاسبه، مقدار فلز جذب شده ( $q_e$ ) از طریق فرمول ۱ (رحیمی و همکاران، ۱۳۹۰)، نمودار  $q_e$  بر حسب  $c_e$  (شکل شماره ۷) رسم شد.

$$q_e = (c_0 - c_e) \frac{V}{W} \quad (1)$$

در فرمول فوق،  $q_e$  مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن جاذب (mg/g)،  $c_0$  غلظت اولیه فلز در محلول (mg/l)،  $c_e$  غلظت تعادلی فلز در محلول (mg/l)،  $V$  حجم محلول (L) و  $W$  وزن جاذب (g) است. همان‌طور که از شکل شماره (۷) مشخص است، جذب فلز کروم و نیکل با نانو ذرات مگ همایت از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند.



شکل شماره (۷): ایزوترم لانگمویر برای فلزهای کروم و نیکل.

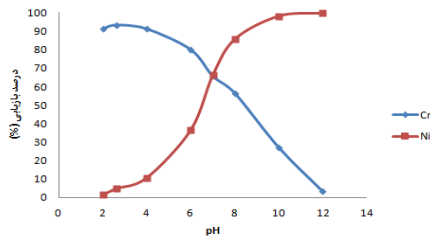
### مدل جذبی لانگمویر

در ایزوترم لانگمویر فرض بر این است که، جذب بر روی سطوحی با انرژی یکنواخت انجام می‌شود، هیچ گونه برخوردی بین مولکول‌های جذب شده صورت نمی‌پذیرد و سینتیک جذب از مرتبه اول است (Hao, et al., 2010). معادله لانگمویر عبارت است از:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_l \cdot q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2)$$

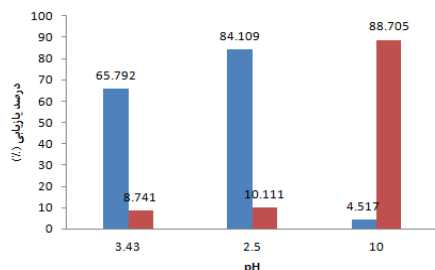
که در آن  $c_e$  غلظت تعادلی فلز در محلول (mg/l)،  $q_e$  مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن جاذب (mg/g)،  $k_l$  و  $q_m$  ثابت‌های لانگمویر هستند که به انرژی جذب و ظرفیت جذب بستگی دارند (Hao, et al., 2010; Seco, et al., 1997).

می‌دهد. همان‌طور که قابل مشاهده است نتایج حذف در محلول شبیه سازی شده و صنعتی، تطابق کامل دارند.



شکل شماره (۱۰): تأثیر pH بر میزان جذب کروم و نیکل

برای بررسی شرایط بهینه حذف فلزات سنگین کروم و نیکل از محلول صنعتی با استفاده از شرایط بهینه محلول شبیه سازی شده و آزمایش اثر pH در محلول صنعتی، ۱۰۰ میلی لیتر محلول صنعتی حاوی کروم و نیکل، با ۰/۵ گرم مگ همایت در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۵ دقیقه، در pH ۳/۴۳ (pH اولیه پساب) با هم مخلوط شد. پس از برداشت نمونه از محلول، با ثابت نگه داشتن شرایط آزمایش، pH محلول ابتدا به ۲/۶ تقلیل و سپس به ۱۰ افزایش یافت. نتایج در شکل شماره (۱۱) قابل مشاهده است.



شکل شماره (۱۱): مقایسه میزان جذب کروم و نیکل

در شرایط بهینه

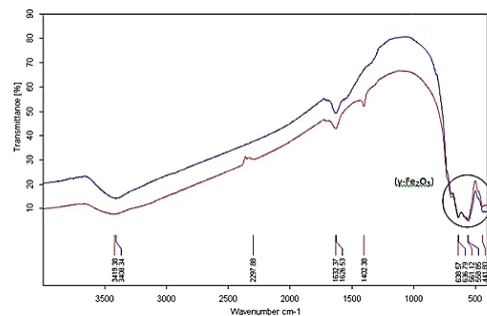
دلیل کاهش درصد بازیابی فلزات در محلول صنعتی نسبت به محلول شبیه سازی شده، حضور سایر فلزات سنگین و عناصر گروه کربنات و سولفات و سایر نمک‌ها در پساب صنعتی است. با توجه به نتایج به دست آمده، نانوذرات مگ همایت به عنوان جاذبی مناسب برای تصفیه پساب‌های حاوی کروم و نیکل معرفی می‌شود. شرایط بهینه برای حذف آلاینده‌های کروم و نیکل در جدول شماره (۲) قابل مشاهده است.

جدول شماره (۲): شرایط بهینه در حذف کروم و نیکل

	pH	زمان (دقیقه)	میزان جاذب	دما (°C)
Ni	۸/۵	۱۵	-/۱۵	۳۰
Cr	۲/۶	۱۵	-/۱۵	۳۰

همایت در طول ۱۵ دقیقه و در pH ۷ مخلوط شده بود، اضافه شد و pH نهایی به ۱/۶۷ تقلیل یافت. سوسپانسیون فوق به مدت ۲ ساعت در دمای محیط قرار گرفت، سپس ۳ بار با آب مقطر شسته شد، در انتها برای بازیابی کروم ۵ میلی لیتر سود سوز آور با غلظت ۰/۰۱ مولار به آن اضافه شد که pH آن برابر با ۱۳ شد، پس از یک ساعت، پودر بازیابی شده با آب مقطر و الکل شسته شد و بعد از خشک شدن، برای ارزیابی شباهت ساختاری پودر بازیابی شده با پودر اولیه، طیف آن توسط دستگاه FT-IR رسم شد. نتایج به دست آمده در شکل شماره (۹) قابل مشاهده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دو طیف، قرمز ( مگ همایت اولیه) و آبی (مگ همایت بازیابی شده) با هم تطابق کامل داشته و بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌ها، با استفاده از پودر بازیابی شده، شش بار می‌توان فرایند جذب و احیای جاذب را تقریباً با کیفیت بار اول انجام داد.



شکل شماره (۹): طیف مادون قرمز، مگ همایت اولیه (طیف

قرمز) و مگ همایت بازیابی شده (طیف آبی)

حذف کروم و نیکل از محلول صنعتی

با استفاده از نتایج به دست آمده از محلول شبیه‌سازی شده در آزمایشگاه، توانایی نانوذرات اکسید آهن در حذف آلاینده‌های فلزی از پساب‌های صنعتی مورد ارزیابی قرار گرفت. ابتدا نمونه برداری از زهاب اسیدی معدن مس سرچشمه کرمان با pH ۳/۴۳ و دمای ۱۰ درجه سانتیگراد، انجام شد. غلظت کروم و نیکل در این نانو به ترتیب ۱/۴۱ و ۷/۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. که این میزان بالاتر از حد مجاز ورود فلزات سنگین به محیط زیست است.

اثر pH

۲۰ میلی لیتر از محلول صنعتی حاوی کروم و نیکل، با ۰/۱ گرم مگ همایت، در pH های ۲، ۲/۶، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ در دمای محیط، با هم مخلوط شدند و نتایج در زمان ۲۴ ساعت باهم مقایسه شدند. شکل شماره (۱۰) نتایج به دست آمده را نشان

## نتیجه گیری

این تحقیق نشان داد که نانوذرات اکسید آهن تولید شده به روش تک مرحله‌ای، با میانگین ذرات حدود ۱۴ نانومتر، جاذبی بسیار قوی و مقرون به صرفه برای حذف آلودگی کروم و نیکل، از پساب معادن و جلوگیری از ورود آن به محیط زیست است. در فرایند حذف کروم و نیکل با مگ همایت، جذب کروم و نیکل، طی ۱۲ دقیقه به تعادل رسیده که این زمان به غلظت اولیه محلول وابسته است. به علاوه جذب کروم و نیکل بشدت به pH وابسته است و pH بهینه کروم برابر با ۲/۶ و برای نیکل برابر با ۸/۵ است.

داده‌های جذب کروم و نیکل توسط ذرات مگ همایت بخوبی بر ایزوترم جذبی لانگمویر منطبق بود.

## تشکر و قدردانی

در پایان نگارندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند تا از ستاد توسعه فناوری نانو و انجمن پژوهشگران جوان دانشگاه شهید باهنر کرمان، به دلیل حمایت مالی از این طرح، تشکر و قدردانی کنند.

## یادداشت‌ها

- 1-Acid mine drainage (AMD)
- 2-Low diffusion resistance
- 3- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

## منابع مورد استفاده

- مردی، ر.، ابراهیمی زرنندی، م. ج. ۱۳۸۹. بررسی تصفیه بیولوژیکی آب زهکش اسیدی معدن کروم و نیکل سرچشمه بر پایه عملکرد راکتورهای ناپیوسته با عملیات متوالی (SBR)، علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره دوازدهم، شماره ۳۶، ۳۶ تا ۴۳.
- ابراهیمی، م.، صلاحی، ا.، مباشر پور، ا. ۱۳۸۹. بررسی ترمودینامیکی فرایند جذب یون  $Cu^{2+}$  از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره اکسید شده سطحی، همایش صنایع معدنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان.
- شایسته فر، م. ر.، رضایی، ع. ۱۳۹۰. بررسی آلودگی و توزیع فلزات سنگین در رسوبات معدن مس سرچشمه با استفاده از داده‌های ژئوشیمیایی و تحلیل‌های آماری، نشریه مهندسی معدن، دوره ششم، شماره یازدهم.
- شیرزاد سینی، م.، صمدی، م. ت.، عزیزیان، س.، ملکی، ا.، ضرابی، م. ۱۳۹۰. حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی رزین آنیونی بازی قوی: مطالعه تعادلی و سینتیکی، آب و فاضلاب، شماره ۳۰.
- امیرکاوئی، م.، حامی، م. س.، عبداللهی پور ارکی، ا. ر. ۱۳۸۹. حذف فلزات سنگین کروم، سرب و آرسنیک با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی از پساب‌های صنعتی، چهارمین همایش تخصصی محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران.
- رحیمی، س.، اکبرنژاد، م. ا.، تراب بیگی، م.، ساعدی مقدم، م.، سلیم بهرامی، م. ۱۳۹۰. بررسی حذف نیکل از پساب صنعتی با استفاده از نانو ذرات آهن، اولین همایش فناوری‌های پالایش در محیط زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران.
- مرتضوی، ب.، باریک بین، ب.، موسوی، غ. ر. ۱۳۸۹. بررسی عملکرد نانو فیلتراسیون در حذف کروم ۶ ظرفیتی از آب‌های حاوی سولفات، مجله سلامت و محیط، دوره سوم، شماره سوم، ۲۸۱ تا ۲۹۰.
- رضا پور، ز.، لغوی، م. ۱۳۹۰. حذف فلزات سنگین و ترکیبات آلی از محیط زیست با استفاده از نانو مواد، اولین همایش فناوری پالایش در محیط زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران.

Darezereshki, E., M., Ranjbar, F., Bakhtiari. 2010. One-step synthesis of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles by wet chemical Method, Journal of Alloys and Compounds, 257-260.

Seco, A., P., Marzal, C., Gabaldon. 1997. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd, and Cu-Zn systems. Chem. Technol. Biotechnol., 23-30.

Hu, J., G., Chen, I.M.C., Lo. 2005. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, Water Research, 4528-4536.

Hao Yong, M., M., Chen, B., Hu Zhong .2010. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 392–399.

Afkhami, M., R., Norooz-Asl .2009. Removal, preconcentration and determination of Mo (VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 52–57.

Hua, M., et al .2011. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *Journal of Hazardous Materials*.

Hashim, M.A., et al .2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *Journal of Environmental Management*, 2355-2388.

Long, R.Q., R.T., Yang .2001. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2058–2059.

Chen, X., K., Fung Lam, K.L., Yeung .2011. Selective removal of chromium from different aqueous systems using magnetic MCM-41 nanosorbents, *Chemical Engineering Journal*, 728– 734.

Khorasanipour, M., et al .2011. Hydrochemistry, mineralogy and chemical fractionation of mine and processing wastes associated with porphyry copper mines: A case study from the Sarcheshmeh mine, SE Iran, *Applied Geochemistry*, 714-730