

حذف یون نیکل از محلول های آبی توسط نانو ذره سیلیکای تثبیت شده بر

زئولیت ۱۳X

طاهره مردانی^۱

الهام عامری^{*}

ameri@iaush.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۹/۲۰

چکیده

زمینه و هدف: مواد با ساختار نانو به علت دارابودن گروههای عاملی و خواص ویژه بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. پژوهش حاضر با هدف تعیین کارایی نانوجاذب سنتز شده در حذف یون نیکل از محلول آبی طراحی و اجرا شده است.

روش بررسی: در این پژوهش، نانوذرات سیلیکا تثبیت شده بر جاذب زئولیت ۱۳X به روش سل ژل جذب تهیه شد. جهت شناسایی ساختار نانوذرات تثبیت شده بر جاذب زئولیت ۱۳X، آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام یافت. همچنین فرآیند جذب به صورت ناپیوسته و در شرایط آزمایشگاهی با تأکید بر اثرات پارامترهای مختلفی چون زمان تماس، غلظت اولیه یون نیکل، pH، مقدار جاذب و دما بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی عملکرد جاذب تهیه شده، آزمایش های جذب با استفاده از جاذبهای نانوذره سیلیکا و زئولیت ۱۳X نیز انجام گرفت و نتایج حاصل مقایسه شدند. در مرحله بعد، به بررسی ایزوترم و سینتیک جذب پرداخته شده و مدل های مناسب انتخاب شد.

یافته ها: نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشانه از موفقیت آمیز بودن فرآیند تثبیت و توزیع اندازه نانو ذرات سیلیکای تثبیت شده داشت. بهینه های هر عامل که بیشترین میزان جذب را داشتند، غلظت اولیه نیکل ۶۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۶ و ۱ گرم جاذب در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به دست آمد.

بحث و نتیجه گیری: با تثبیت نانو ذره بر بستر زئولیتی، علاوه بر این نانو ذره بر بستری حجیم تر تثبیت شد و امکان استفاده صنعتی آن فراهم گردید. علاوه بر این، تثبیت نانو ذرات سیلیکا بر گرانولهای زئولیت، موجب افزایش جذب یونهای نیکل در مقایسه با زئولیت ۱۳X شد و درصد از مقدار ۲۶٪ به ۴۳/۹۸٪ افزایش یافت.

واژه های کلیدی: زئولیت، نانوذرات سیلیکا، نیکل، ایزوترم، سینتیک.

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران.

۲- عضو هیات علمی، گروه مهندسی شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران. * (مسئول مکاتبات)

Adsorption of Nickel Ions from Aqueous Solutions using Immobilized Silica Nanoparticles onto Zeolite 13x

Tahereh Mardani¹

Elham Ameri^{2*}

ameri@iaush.ac.ir

Admission Date: January 17, 2024

Date Received: December 11, 2023

Abstract

Background and Objective: Nano material has attracted much attention due to its functional groups and special properties. In this study, silica nanoparticles immobilized on zeolite 13X granules (SZX13), by sol gel method was synthesized. The aim of this study was determination of the performance of prepared nano sorbent in nickel ions removal from aqueous solution.

Material and Methodology: The present historical research, with an analytical-comparative approach, has used inferential and deductive reasoning. First, the principles of organic style architecture, derived from a comparative study of written evidence and existing documents, were explained as a criterion of measurement. Then, a list of works of organic architecture in Iran was prepared to select samples for analysis by purposive sampling. Finally, the analyzed samples were compared with the principles of organic architecture.

Findings: Scanning Electron Microscope analysis showed that the immobilization process was successfully carried out and the immobilized particles has a nano size distribution. Optimized values for each factor to achieve the highest uptake were found to be as follows: The Ni initial concentration of 60 mg/L, the pH 6, the adsorbent (SZX13) dose of 1 g, at 40 ° C.

Discussion and Conclusion: Results showed that the immobilization of nano particles on the zeolite not only led to that the particles were distributed in an expanded volume, but also prepare the accessible usage of that in an industrial scale. In addition, with immobilization of silica nanoparticles onto zeolite granules, the sorption of nickel ions were increased in comparison to that by using zeolite 13X, and the removal percentage was increased from %26 to %43.98.

Keywords: Zeolite, Silica nano particles, Nickel, Isotherm, Kinetics.

1- Department of Chemical Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 311-86145, Shahreza, Iran.

2- Department of Chemical Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.
*(Corresponding Author)

مقدمه

فلزات سنگین گروهی از آلاینده‌های نگران کننده هستند که به طور گسترده در صنایع مختلفی از جمله معدن، متالورژی، الکترونیکی، آب فلزکاری و پرداخت فلز مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱). روش‌های متنوعی برای حذف فلزات سنگین وجود دارد. جذب سطحی، یکی از روش‌های برتر برای حذف آلودگی‌های سمی از آب می‌باشد. نانو جاذب‌ها دارای سطح ویژه بسیار بالا برای جذب انواع فلزات می‌باشند و به منظور استفاده در مقیاس صنعتی و به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی، بر روی بسترهای دیگر تثبیت می‌شوند. همچنین با جذب چند جزئی فلزات سنگین توسط جاذب‌ها کمک شایان توجهی به حذف این فلزات از محیط زیست خواهد شد. برخی از این فلزها به دلیل عدم تجزیه زیستی به چرخه غذایی وارد شده و در بافت‌های زنده تجمع می‌یابند و موجب تهدیدی جدی برای سلامتی انسان گشته و ضمن ایجاد بیماری‌های مختلف، می‌توانند موجب سرطان و حتی مرگ شوند (۲).

بر خلاف آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین توسط محیط‌زیست تخریب نمی‌شوند و تمایل دارند در ارگانسیم‌های زنده تجمع پیدا کنند و اکثر این یون‌های فلزات سنگین، سمی یا سرطان‌زا هستند. بنابراین فلزات سنگین بایستی از پساب حذف شوند (۳). در این مورد، پژوهش‌هایی صورت گرفته است (-۷) (۴). امینی و همکاران در سال ۱۳۹۱ پژوهشی در مورد جذب نیکل و سرب با استفاده از نوعی قارچ انجام دادند. در این مطالعه توانایی قارچ برای جذب کادمیم، نیکل و سرب بررسی گردید. نتایج، ظرفیت جذب ۹۶/۱٪ برای کادمیم، ۶۸/۲٪ برای نیکل و ۹۳/۶٪ برای سرب را در محلول‌های آبی نشان داد. با توجه به نتایج به دست آمده ۵ pH، غلظت بیومس ۰/۳۸ گرم بر لیتر و غلظت فلز سنگین ۱۹۱ میلی گرم بر لیتر شرایطی مطلوب برای جذب بیولوژیک فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی بودند (۵). هوادار سال ۲۰۰۸ نانوذرات سیلیکای پوشش شده را سنتز نمود که به ظرفیت جذب سرب ۵۶ میلی گرم بر گرم رسید [۶]. کیانی و همکاران در سال

۱۳۹۲ به بررسی ایزوترم‌های جذب فلز سرب بر روی زئولیت طبیعی پرداختند و ایزوترم‌های جذب لانگمیر، فرندلیچ و تمکین را برای این جاذب مورد بررسی قرار دادند. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی از جمله انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی به منظور تشخیص نوع جذب و انرژی مورد نیاز برای جذب سطحی سرب مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به تحقیقات انجام یافته، ایزوترم جذب تمکین به عنوان یک ایزوترم مناسب برای جذب سرب با کمترین میزان خطا نسبت به دو ایزوترم دیگر شناخته شد؛ همچنین با توجه به محدوده تغییرات انرژی آزاد گیبس (۲۰- الی ۸۰-) سازوکار جذب سرب به صورت فیزیکی گزارش شد (۷). سعیدی در سال ۱۳۹۳ مطالعه‌ای در مورد اثر حضور مواد آلی بر جذب رقابتی سرب، روی و نیکل در خاک رسی: مخلوط کائولن، مونتموریلونیت و ماسه انجام داد. در این مطالعه اثر مواد آلی بر جذب رقابتی فلزات سنگین سرب، روی و نیکل دیده شده است (۸). اسریواستاوا و همکاران در سال ۲۰۱۱ از نانو-پودر آلومینا سنتز شده به روش سل-ژل با مساحت ویژه $78/79 \text{ m}^2/\text{g}$ و تخلخل ۰/۵۱ و سایز نانوذرات ۱۵ تا ۲۰ نانومتر برای حذف نیکل (II) استفاده نمودند (۹). رحمانی و همکارانش جذب فلزات سنگین سرب، نیکل و روی را توسط نانو ذره آلومینا بررسی کردند. آنها ابتدا نانو ذرات آلومینا با سطح ویژه m^2/g ۲۰۶ را سنتز کردند. بهترین زمان تماس ۳ ساعت بود و ۴ pH بیشترین مقدار جداسازی را نتیجه داد. احیای دوباره جاذب نیز توسط ۲۰ میلی لیتر محلول ۱ مول بر لیتر از اسید نیتریک انجام یافت که نشان‌دهنده توانایی بسیار خوب جاذب برای احیا و استفاده مجدد در سیکل‌های بعدی جذب بود و از توانایی آن کاسته نشد (۱۰). کرمی جذب فلزات سنگین آهن، سرب، روی، نیکل، کادمیم و مس را توسط نانو میله‌های مغناطیسی بررسی کرد و با انجام آزمایش‌های ناپیوسته برای pH‌های مختلف به این نتیجه رسید که در pH‌های پایینتر از

قطر حفره: ۱ نانومتر، اندازه ذرات: ۲/۵-۱/۵ میلی‌متر، سطح ویژه: ۴۸۰ متر مربع بر گرم، دانسیته بالک: ۶۴۰-۶۱۰ کیلوگرم بر متر مکعب، ظرفیت جذب رطوبت: ۲۵۵ میلی‌گرم بر گرم، مواد فراز: ۱/۵٪ وزنی، گرمای جذب: ۴۲۰۰ کیلوژول بر کیلوگرم آب، گرمای مخصوص (تقریباً): ۱/۰۷ کیلوژول بر کیلوگرم بر درجه سانتی‌گراد.

جهت ساخت و تثبیت نانو ذره سیلیکا بر زئولیت مراحل زیر انجام گرفت. به محلول تترا اتیل ارتو سیلیکات (مرک)، محلول تری‌اتیل‌آمین (مرک) به صورت قطره‌ای تحت هم‌زدن شدید، زیر هود اضافه شد. سپس ۲ گرم زئولیت دی‌هیدراته شده به محلول یکنواخت تهیه شده در اتوکلاو (ظرف بسته ای که قابلیت نگه داشتن ثابت فشار را دارد) اضافه گردید. ظرف مورد نظر در حمام آب در دمای 70°C به مدت نیم ساعت قرار داده شد. ظرف واکنش از حمام آب خارج و به مدت نیم ساعت در دمای محیط قرار داده شد. سپس زئولیت از محلول اولیه جدا و در کوره در دمای 550°C با سرعت گرمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به مدت ۷۵ دقیقه قرار داده شد. برای انجام آزمایش از مقادیر مولی یکسان 100 mmol از تترا اتیل ارتو سیلیکات و تری - اتیل آمین استفاده گشت.

علاوه بر دو جاذب بالا، آزمایش‌های جذب بر روی نانوذرات سیلیکای خریداری شده از شرکت نانو پارس لیما با اندازه‌ی ذرات ۸۰ نانومتر، سطح ویژه بیشتر یا برابر با ۸۰۰ مترمربع بر گرم و درصد خلوص ۹۹٫۹٪ انجام یافت.

۲- روش انجام فرآیند جذب نیکل

آزمایش‌های مربوط به جذب سطحی نیکل به این طریق انجام گرفت: محلول‌های حاوی یون نیکل (نیترات نیکل خریداری شده از شرکت مرک)، با استفاده از محلول مادر (با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در بالن‌های حجمی ۵۰۰ میلی‌لیتری از طریق به حجم رسانی با آب مقطر ساخته شد. ۵۰ میلی‌لیتر از این محلول‌ها، در تماس مقدار معین جاذب قرار گرفت. pH محلول‌ها با استفاده از محلول سود و اسید نیتریک مرک و توسط pH متر (Denver, China) تنظیم شد و روی تکانه‌دهنده (IKA,)

۵ جذب فلزات سنگین کم است، زیرا غلظت پروتون در این محدوده pH بیشتر از غلظت یون⁻های فلزی است (۱۱). همان طور که در مطالعات بالا مشاهده میشود، کمتر در زمینه جذب فلزات سنگین روی نانو ذره و بحث صنعتی کردن آن با تثبیت روی بستر بحث شده است. نانو جاذب‌ها دارای سطح ویژه بسیار بالا برای جذب انواع فلزات می باشند و به منظور استفاده در مقیاس صنعتی و به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی، بر روی بسترهای دیگر تثبیت می شوند. بنابراین، مطالعه روی مدل سازی سینتیکی جذب نیکل بر نانو ذرات سیلیکای تثبیت شده بر زئولیت، می تواند پیشرفت قابل توجهی در دانش حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی باشد. همچنین با جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌ها کمک شایان توجهی به حذف این فلزات از محیط زیست خواهد شد. از اینرو، در این پژوهش، نانوذرات سیلیکای تثبیت شده بر جاذب زئولیت ۱۳X به روش سل ژل با هدف تعیین کارایی نانوجاذب سنتز شده در حذف یون نیکل از محلول آبی تهیه و بکارگرفته شده است.

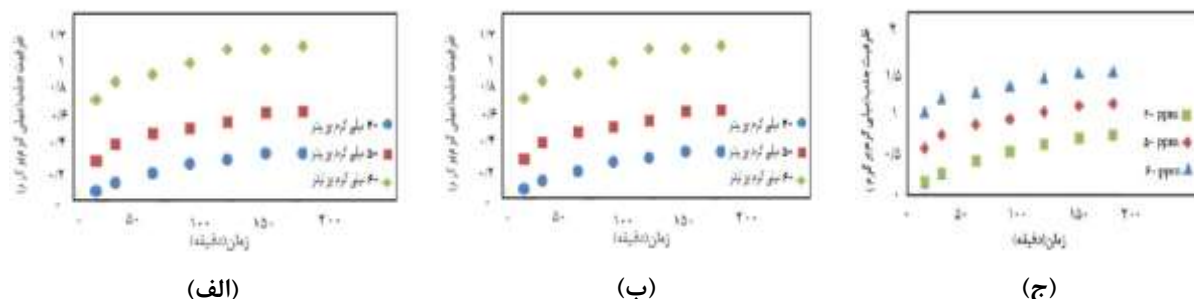
مواد و روش تحقیق

۱- تهیه جاذب به روش سل ژل

زئولیت‌ها نوعی از سیلیکات‌های آلومین داری هستند که ملکول‌های آب در بین خلل و فرج ساختمانی SiO_2 و AlO_4 به شکل آزاد وجود دارد. پیوند آب موجود در آنها بسیار سست بوده و در حرارت پایین بدون این که در آنها تخریبی ایجاد گردد، از ساختمانشان خارج می‌شود. زئولیت‌ها در زمان دهیدراته شدن، تراکم پایین و فضاهای خالی بالایی دارند، ساختمان بلوری اغلب زئولیت‌ها موقع بی آب شدن، پایدار می‌ماند. در این پژوهش، برای دی‌هیدراته کردن جاذب، زئولیت ۱۳X (ساخت شرکت زئوکم، سوئیس) در دمای 380°C درجه سانتی‌گراد و به مدت ۸ ساعت در کوره قرار داده شد، با کاهش وزن زئولیت بعد از خارج شدن از کوره بی آب شدن آن مشخص می‌گردد. مشخصات زئولیت به شرح زیر است.

یافت. همچنین بررسی نتایج برای سه نوع جاذب بیانگر افزایش بازده فرآیند جداسازی جاذب زئولیتی بعد از تثبیت نانو ذره می باشد.

افزایش یافته و این امر سبب افزایش میزان جذب می شود. هم چنین در غلظت های اولیه بالا، نیروی محرکه انتقال جرم که با اختلاف غلظت گونه در دو فاز محلول و جاذب متناسب است، بیشتر بوده و در نتیجه، ظرفیت جذب افزایش خواهد



شکل ۲- تغییرات ظرفیت جذب با زمان در جذب یون نیکل توسط (الف) نانو ذره سیلیکا، (ب) زئولیت ۱۳X و (ج) نانو ذره

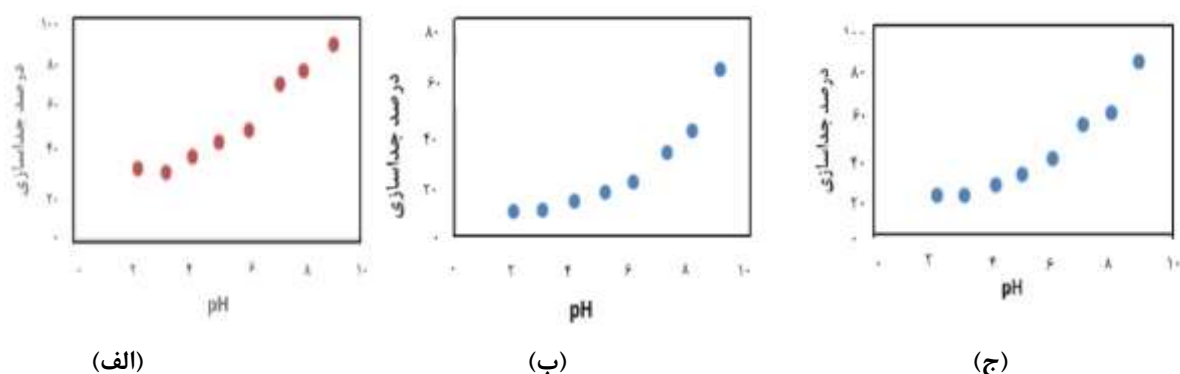
سیلیکای تثبیت شده بر زئولیت

Figure 2. Adsorption capacity variation with time during nickel ions using a) silica nanoparticles, b) zeolite 13x, c) immobilized silica nanoparticles onto zeolite 13x

۳- تاثیر pH بر فرآیند جذب

بهینه ۶ در نظر گرفته شد. در این مورد لو او همکاری جهت حذف فلزات سنگین موجود در پساب حاصل از صنعت آبکاری (سرب، مس، نیکل، کروم و روی) از جاذب تهیه شده از ضایعات موز استفاده نمودند. نتایج، نشان دهنده وابستگی شدید میزان جذب به pH و غلظت اولیه محلول فلزی بود. در پژوهش یادشده نیز pH بهینه در محدوده اسیدی و برابر با ۴/۵ به دست آمد (۱۲). همچنین رحمانی و همکارانش جذب فلزات سنگین سرب، نیکل و روی را توسط نانو ذره آلومینا بررسی کردند و pH برابر ۴ و در محدوده اسیدی بیشترین مقدار جداسازی را نتیجه داد (۱۰).

مقدار جذب یون های فلز سنگین روی نانو ذره سیلیکا به شدت تابع میزان pH محلول است. میزان pH محلول، یا به تعبیری دیگر فعالیت یون H^+ محلول، بر روی ترکیب شیمیایی نیکل در محلول اثر گذاشته و مقدار جذب را تغییر می دهد. از طرفی دیگر بار سطحی جاذب، با تغییر pH محلول تغییر کرده و روی جذب اثر می گذارد. نکته ای که باید مورد توجه قرار گیرد رسوب دهی نیکل می باشد. نتایج مربوط به اثر pH بر جذب فلز نیکل با شرایط آزمایش pH متغیر از ۲ تا ۹، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار غلظت جاذب برابر ۲، ۲۰ و ۲۰ گرم بر لیتر به ترتیب برای سه جاذب نانو ذره سیلیکا، زئولیت ۱۳X و نانو ذره تثبیت شده بر زئولیت ۱۳X، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۰ درجه سانتی گراد در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش pH از ۲ تا ۹ درصد جداسازی افزایش یافته است. با توجه به این که در pH های بالاتر از ۶ فلز نیکل رسوب می کند، می توان دلیل افزایش میزان حذف یون نیکل در این حالت را همان رسوب ایجاد شده دانست. به همین دلیل pH



شکل ۳- تغییرات ظرفیت جذب با pH در جذب یون نیکل توسط: الف) نانو ذره سیلیکا، ب) زئولیت ۱۳X و ج) نانو ذره سیلیکای تثبیت شده بر زئولیت

Figure 3. Adsorption capacity variation with pH during nickel ions using a) silica nanoparticles, b) zeolite 13x, c) immobilized silica nanoparticles onto zeolite 13x

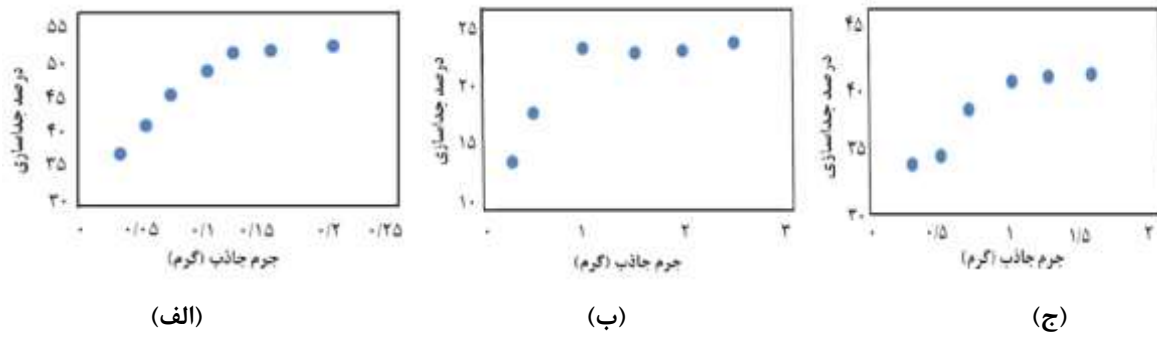
چراغی و همکاران نیز تأثیر مقدار جاذب پوسته کنجد بر حذف یون کادمیوم را بررسی نمودند. در پژوهش یاد شده درصد حذف با افزایش مقدار جاذب بهبود یافت (۱۳).

۵- تأثیر دما بر فرآیند جذب

جهت بررسی تأثیر دما بر حذف یون نیکل، آزمایشها روی محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر و با غلظت های برابر ۲/۴، ۲۰ و ۲۰ گرم بر لیتر به ترتیب برای سه جاذب نانو ذره سیلیکا، زئولیت ۱۳X و نانو ذره تثبیت شده بر زئولیت ۱۳X در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت. جذب یون های فلزی توسط سه نوع جاذب تهیه شده در دماهای مختلف بررسی شد.

۴- تأثیر مقدار جاذب بر روی جذب

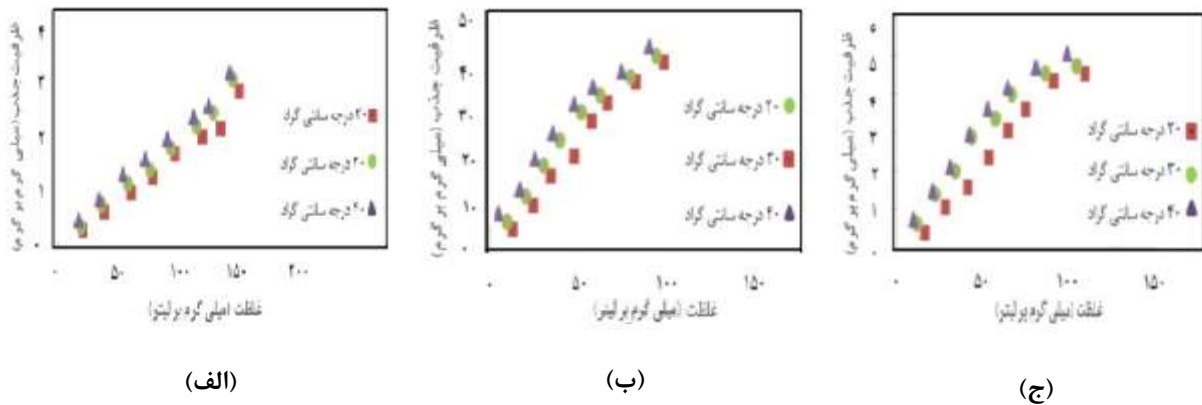
جهت بررسی تأثیر مقدار جاذب بر حذف یون نیکل، آزمایش ها روی محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت. همان طور که از بررسی شکل ۴ نتیجه می شود، با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت های جذب افزایش می یابد، بنابراین درصد جذب زیاد می شود تا جایی که از مقدار مشخصی جاذب به بعد به دلیل برقراری تعادل بین مقدار یون جذب شده روی جاذب و مقدار یون نیکل در محلول، درصد جذب تغییر محسوسی پیدا نمی کند. با توجه به نمودارهای به دست آمده برای جذب نیکل توسط نانو ذره سیلیکا، جرم ۰/۱۲ گرم و برای زئولیت ۱ گرم و برای بستر تثبیت شده ۱ گرم مقادیر بهینه ای است که انتخاب شد.



شکل ۴- تغییرات ظرفیت جذب با مقدار جاذب در جذب یون نیکل توسط: الف) نانو ذره سیلیکا، ب) زئولیت ۱۳x و ج) نانو ذره سیلیکای تثبیت شده بر زئولیت

Figure 4. Adsorption capacity variation with sorbent dose during nickel ions using a) silica nanoparticles, b) zeolite 13x, c) immobilized silica nanoparticles onto zeolite 13x

نتایج آزمایشگاهی شکل ۵ حاکی از آن است که ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد و این موضوع نشان می‌دهد که جذب یون‌های فلزی نیکل توسط جاذبها گرماگیر است.



شکل ۵- تغییرات ظرفیت جذب با دما در جذب یون نیکل توسط: الف) نانو ذره سیلیکا، ب) زئولیت ۱۳x و ج) نانو ذره سیلیکای تثبیت شده بر زئولیت

Figure 5. Adsorption capacity variation with temperature during nickel ions using a) silica nanoparticles, b) zeolite 13x, c) immobilized silica nanoparticles onto zeolite 13x

در این معادله، K_1 ثابت سرعت سینتیک مرتبه اول (min^{-1})، q_e جذب تعادلی در زمان تعادل (mg/g) و q_t جذب در هر زمان (mg/g) می‌باشد. از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\log(Q_e - Q_t)$ بر اساس زمان، می‌توان به ترتیب مقادیر q_e و ثابت سرعت معادله مرتبه اول (k_1) را محاسبه نمود. پیروی از مدل سینتیکی مرتبه اول نشان دهنده این است که بیشترین

۶- بررسی سینتیک جذب یون نیکل توسط جاذب

برای بررسی سینتیک جذب نیکل بر سه نوع جاذب از برازش مدل های سینتیکی درجه اول، درجه دوم، الویچ^۱ و نفوذ درون ذره ای استفاده شد. فرم خطی مدل سینتیکی درجه اول به صورت معادله ۳ می‌باشد.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t \quad (3)$$

1- Elovich

برای جاذب‌های متخلخل، نفوذ یون‌ها یا مولکول‌های جذب‌شونده به درون حفره‌ها، عامل یافتن مدل مناسب برای سینتیک جذب است. مدلی برای انتشار درون ذره‌ای پیشنهاد شده، که در قالب معادله زیر بیان می‌شود:

$$q_t = c + K_d t^{0.5} \quad (۴)$$

شیب قسمت خطی منحنی (ظرفیت جذب در مقابل جذر زمان) که با نماد K_d ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) معرفی میشود، نشانگر میزان جذب اولیه‌ای به وسیله سازوکار انتشار درون ذره‌ای می‌باشد. این شیب، تاثیر مقاومت فیلم خارج ذره را نشان می‌دهد. امتداد طولی خط راست تا محور زمان، نقطه تقاطع c متناسب با ضخامت لایه مرزی انتقال جرم است. جدول ۱ نشان دهنده نتایج مدل‌های سینتیکی درجه اول، درجه دوم، الویج و نفوذ درون ذره‌ای برای فرآیند حذف یون نیکل می‌باشد.

میزان جذب به صورت فیزیکی انجام یافته است. فرم خطی معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم با معادله ۴ بیان می‌گردد.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (۴)$$

در این معادله k_2 ثابت سرعت سینتیک مرتبه دوم ($\text{min}^{-1} \text{g}$) و Q_e mg^{-1} جذب تعادلی در زمان تعادل (mg/g) و Q_t جذب در هر زمان (mg/g) است. با رسم خط معادله فوق و محاسبه شیب و عرض از مبدأ حاصل از آن مقدار جذب تعادلی و ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه دوم حاصل می‌گردد. پیروی جذب از مدل سینتیک مرتبه دوم، نشان دهنده جذب شیمیایی گونه بر روی سطح جاذب می‌باشد. مدل سینتیکی دیگری که برخی از محققان از آن استفاده می‌کنند معادله الویج است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{d(q_t)}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta q_t) \quad (۵)$$

در این معادله α میزان جذب سطحی اولیه (mg/g) و β ($\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) ثابت واجذب است. با رسم q_t در مقابل $\ln(t)$ میتوان ثابت مدل را به دست آورد.

جدول ۱- مقایسه ضریب همبستگی متوسط معادلات سینتیکی بررسی شده برای جذب یون نیکل

Table 1. R^2 comprising of kinetic equations investigated for nickel ions adsorption.

| ضریب همبستگی | | | فلز نیکل |
|----------------------------|-------------|-----------------|-------------------|
| نانو ذره سیلیکای تثبیت شده | زئولیت X ۱۳ | نانو ذره سیلیکا | |
| ۰/۸۸۷ | ۰/۸۴۹ | ۰/۸۹۶ | شبه درجه یک |
| ۰/۹۹۵ | ۰/۹۹۲ | ۰/۹۹۶ | شبه درجه دو |
| ۰/۹۸۳ | ۰/۹۸۱ | ۰/۸۹۶ | الویج |
| ۰/۹۸۱ | ۰/۹۷۶ | ۰/۹۶۳ | نفوذ درون دانه ای |

mg^{-1} داده‌های آزمایشی را با ضریب همبستگی ۰/۹۹ برازش می‌کرد (۱۴).

۷- نتایج آزمایش‌های هم‌دمای جذب یون نیکل

تعادلات مربوط به جذب معمولاً به وسیله یک معادله ایزوترم بیان می‌گردد که شامل پارامترهایی است که نشان دهنده خصوصیات سطح، تمایل جاذب در pH و دمای ثابت می‌

همه مدل‌ها به غیر از مدل سینتیک مرتبه اول، برازش خوبی نسبت به داده‌های آزمایش داشتند ولی سینتیک درجه دوم برازش بهتری داشته که این امر حاکی از این است که فرایند اصلی جذب از نوع شیمیایی بوده است. همچنین در پژوهشی که توسط عزیزی و عامری در سال ۲۰۱۶ بر حذف سرب بر نانو ذرات مغناطیسی نشانده شده بر کاه گندم صورت گرفت، سینتیک مرتبه دوم با ثابت سرعت برابر ۴۷/۶ ($\text{min}^{-1} \text{g}$)

عرض از مبدأ و شیب نمودار C_e/q_e بر حسب C_e تعیین می شوند. ثابت های K_f و $1/n$ ثابت های مدل فروندلیچ مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب می باشند که به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب نمودار $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ به دست می آیند. در معادله تمکین B معرف گرمای جذب است و K_T ثابت تعادل جذب می باشد. بر اساس بررسی تأثیر تغییرات غلظت بر میزان جذب یون نیکل با کاربرد سه نوع جاذب، نتایج در جدول ۲ ارائه شد.

باشد. یکی از مهمترین آن ها ایزوترم های جذبی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بوده که به ترتیب با معادلات زیر معرفی می شوند:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (7)$$

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

$$q_e = B \cdot \ln(K_T C_e) \quad (9)$$

ثابت های ایزوترم لانگمویر (b و q_m) مربوط به انرژی آزاد و ظرفیت جذب جاذب می باشند که به ترتیب از به دست آوردن

جدول ۲- مقایسه ضریب همبستگی مدل های مختلف همدماهای جذب برای جذب یون نیکل

Table 2. R^2 comprising of different isotherms for nickel ions adsorption.

| ضریب همبستگی | | | فلز نیکل |
|----------------------------|-------------|-----------------|----------|
| نانو ذره سیلیکای تثبیت شده | ژئولیت X ۱۳ | نانو ذره سیلیکا | |
| ۰/۵۷۴ | ۰/۴۰۵ | ۰/۶۱۲ | لانگمویر |
| ۰/۹۸۰ | ۰/۹۹۵ | ۰/۹۸۵ | فروندلیچ |
| ۰/۹۵۸ | ۰/۸۹۵ | ۰/۹۴۰ | تمکین |

نتایج آزمایشگاهی نشان داد که افزودن نانو ذره سیلیکا بر جاذب ژئولیت موجب افزایش درصد جداسازی می گردد. در پژوهش حاضر مقادیر بهینه برای غلظت اولیه معادل ۶۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۶ و بار جاذب ۲۰ گرم بر لیتر، در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد برای جاذب نانو ذره تثبیت شده بر ژئولیت X ۱۳ بود. درصد جداسازی بیشینه در دمای محیط برای حذف یون نیکل قبل از تثبیت نانو ذره روی ژئولیت ۲۶٪ و بعد از تثبیت به ۴۳٪/۹۸ افزایش یافت.

بررسی تاثیر دما بر فرآیند جذب نشان داد که جذب یون نیکل توسط جاذبهای کاربردی گرماگیر است. معادله سینتیک درجه دو بهترین پاسخ برای سامانه تک جزئی حاصل شد و داده های همدمای آزمایشگاهی نشان دهنده برقراری مدل تعادلی فروندلیچ بود.

با توجه به قابلیت مناسب جذب نانو ذره سیلیکا در جداسازی یون نیکل از آب، استفاده از آن در مقیاس صنعتی بیشتر

مطابق با نتایج حاصل از بررسی همدماهای مختلف، و با توجه به جدول ۲ مشاهده شد که مدل تعادلی فروندلیچ تطابق قابل قبولی با داده ها از خود نشان می دهد. می توان نتیجه گرفت که جذب نیکل توسط جاذب، در این بررسی، از شرایط و فرضیات جذب تک لایه فاصله دارد و جذب در این سامانه به صورت تک لایه صورت نمی گیرد. این مطلب به این معناست که حداکثر جذب، در زمانی غیر از وقتی که، سطح جاذب با یک لایه تک مولکولی از ماده حل شدنی پوشیده می شود، حاصل می شود.

نتیجه گیری

این پژوهش با هدف حذف یون نیکل از محلول آبی توسط سه جاذب ژئولیت X ۱۳، نانو ذره سیلیکا و نانو ذره تثبیت شده بر ژئولیت X ۱۳ در فرآیند ناپیوسته انجام یافت. نتایج حاصل از این پژوهش به شرح زیر است:

membranes embedded with cellulose nanocrystals and their application to filtrate of arsenic aqueous solutions, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 247, pp. 17-27.

6. Asaad Abdollahi, S., Mokhtariyan, N., Ameri, E., 2022, Design of a solar reactor based on porous nanocomposite ceramics for removal of heavy metal ions from wastewater, *Solar Energy*, Vol. 233, pp. 61-70.
7. Asaad Abdollahi, S., Mokhtariyan, N., Ameri, E., 2022, Design, synthesis and application of a sponge-like nanocomposite ceramic for the treatment of Ni(II) and Co(II) wastewater in the zinc ingot industry, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 15(1), 103477.
8. Amini, M., Unesi, H., Ziyai, M.A., 2012. Investigation of nickel and lead metallic ions removal from industrial wastewater using biological adsorption with *Aspergillusniger*. The 1st national conference on solutions to access sustainable development, Tehran, Iran. (In Persian)
9. Hu, J., Chen, G.H., Lo-Irene, M.C, 2006. Removal and recovery of Pb(II) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Research*, Vol. 39, pp. 4528–4536.
10. kiani, R., Nikbakht fard, F., Rahbar, A., 2013, Lead ion adsorption isotherms study on different adsorbents and evaluation of thermodynamic parameters, The fourth national conference on wastewater and solid waste management in oil and energy, Tehran, Iran. (In Persian)
11. Saidi, M., Ayati nia, M., Ghorbanian, T., 2014, The effect of organic

احساس می شود. بستری که در این مطالعه برای تثبیت نانو ذره انتخاب شد، بستر زئولیتی بود. همان طور که در نتایج حاصل از این پژوهش دیده شد، این بستر قابلیت مناسبی برای جداسازی فلز سنگین داشت. در ادامه این پژوهش می توان از بسترهای دیگر که نسبت به زئولیت ارزان قیمت تر باشند و کارائی خوبی داشته باشند، استفاده نمود تا تثبیت نانو ذره مقرون به صرفه تر باشد. همچنین جداسازی فلزات سنگین به صورت پیوسته توسط بستر تثبیت شده نانو ذره سیلیکا نیز از دیگر مواردی است که انجام آن می تواند کامل کننده پژوهش حاضر باشد.

References

1. Vijayaraghavan, K., Yun Y. S., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, Vol.26, pp. 266-291.
2. Ozer, A., 2007. Removal of Pb(II) of ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treaed wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141, pp. 753-761.
3. Srivastava, N. K., Majumder, C. B., 2008. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 151, pp. 1-8.
4. Ranjbaran, H., Ameri, E., Dehghani, B., 2023. Preparation of dendrimer/TiO₂ polysulfone nanofiltration membrane to improve antibacterial, antifouling and separation performance of contaminants (heavy metals, salts, dyes), *Polymer Bulletin*, Article in press.
5. Hashemibeni, M., Ameri, E., Hashemibeni, J., Seifi, H., 2022, Synthesis of nanocomposite

- nanorods. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 219, pp. 209–216.
15. Low, K. S., Lee, C. K., Leo, A. C., 2016. Removal of metal from electroplating wastes using mana pith, *Bioresource Technology*, Vol. 51, pp. 227-231.
16. Cheraghi, E., Ameri, E., Moheb, A., 2015. Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies, *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 12, pp. 2579-2592.
17. Azizi, Z., Ameri, E., 2016. Synthesis and characterization of nano magnetic wheat straw for lead adsorption, Vol. 57, pp. 9813-9823.
- materials on lead, zinc and nickel competitive adsorption to clay: caolen, montmorillonite and sand mixture, The first national conference of environmental health, health and sustainable environment, Hamedan, Iran. (In Persian)
12. Srivastava, V., Weng, C.H., Singh, V.K., Sharma Y.C., 2011. Adsorption of Nickel Ions from Aqueous Solutions by Nano Alumina: Kinetic, Mass Transfer, and Equilibrium Studies. *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 56, pp. 1414–1422.
13. Rahmani, H. M., Zavvar, Mousavi, H., Fazli, M., 2010. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, Vol. 253, pp. 94-100.
14. Karami, H., 2013, Heavy metal removal from water by magnetite