

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره دوازدهم، اسفند ماه ۹۸

استفاده از نانوگاما آلومینا به عنوان جاذب به منظور حذف

نیکل و کبالت از پساب صنایع معدنی

فریبا سلیمانی^۱

محمد هادی گیویان راد^۲

givianrad@yahoo.com

امیر حسین حقیقتی^۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۱۱

چکیده

زمینه و هدف: توسعه شهرنشینی و صنایع، منجر به افزایش میزان فاضلاب و پساب تولیدی گردیده است. دفع ناقص و غیر اصولی این فاضلابها باعث ورود مقادیر زیادی فلزات سنگین به محیط زیست شده که حذف آن ها از آب و پساب به عنوان آلودگی‌هایی که از نظر زیستی تجزیه ناپذیرند، برای حفظ محیط زیست و سلامت عمومی بسیار مهم است.

روش بررسی: در این مطالعه به سنتز و بررسی ساختاری گاما نانو آلومینا سنتز شده به عنوان یک جاذب با کارایی بالا در حذف فلزات سنگین نیکل و کبالت پرداخته شده و با استفاده از طراحی آزمایش با نرم افزار DX7 اثر شرایط متفاوتی از قبیل میزان غلظت اولیه فلزات سنگین، مقدار نانو جاذب و pH بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج آنالیز XRD، FTIR، SEM و EDX ساختار گاما نانو آلومینا را تأیید نموده و مقدار فلزات محتوی با روش اسپکتروفتومتری UV-Vis اندازه‌گیری شده است. نانو گاما آلومینا بعنوان یک جاذب قدرتمند قادر به جذب بالای نیکل و کبالت در محیط‌های آبی با pH قلیایی بوده به طوریکه در نمونه‌های آزمون، ۹۸/۶۶٪ نیکل و ۹۵/۱٪ کبالت و در نمونه‌های حقیقی نیز ۱۰۰٪ آن ها حذف گردیده است.

بحث و نتیجه‌گیری: با بررسی نتایج مشخص گردید که گاما نانو آلومینا سنتز شده می‌تواند به عنوان یک نانو جاذب مقرون به صرفه و کارا جهت حذف فلزات سنگین محسوب شود که این امر توسط ایزوترم های جذب فرندلیچ و لانگمویر مورد بررسی و تایید قرار گرفت و مشخص گردید که فرایند جذب (تک لایه ای یا چند لایه ای، یکنواختی یا ناهمگن بودن) این عناصر توسط جاذب نانوگاما آلومینا، از معادله جذب فرندلیچ و لانگمویر پیروی می‌کنند.

واژه های کلیدی: حذف، نیکل و کبالت، پساب های صنعتی، گاما نانوالومینا

۱- کارشناسی ارشد آلودگی های محیط زیست واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استادیار گروه شیمی واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران (مسئول مکاتبات)

۳- دکترای شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد تهران شمال دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

Application of Nano-Gamma Alumina Adsorbent for Nickel and Cobalt Removal from Mining Industry Wastewater

F.Solimani¹

M.H.Givianrad²

givianrad@yahoo.com

A.H.Haghighaty³

Accepted: 2018.03.07

Received:2017.09.02

Abstract

Background and Objective: The development of urbanization and industries has led to an increase in sewage and wastewater production. The defective and non-standard disposal of these wastewaters has resulted in influx of large amounts of heavy metals into the environment which their removal, as bio-irresolvable contaminants, from water and wastewater are considerably important for protecting environment and public health.

Method: In this study, gamma Nano-alumina was synthesized and its structural analysis was characterized, which was applied as a high performance adsorbent for heavy metals Nickel and Cobalt. Moreover, by using DX₇ software for experiment design, the effects of different conditions such as heavy metals initial concentration, Nano-adsorbent amount and pH were modified.

Findings: The results of XRD, FTIR, SEM and EDX analysis, confirmed the existence of gamma Nano-alumina structure, and Nickel and Cobalt contents were determined by UV-Vis spectrophotometry method. Nano gamma alumina, as a powerful adsorbent, could be adsorbed the high levels of Nickel and Cobalt in alkaline pH-rich environments, then in experimental samples, 98.66% of Nickel and 95.1% of Cobalt and in real samples, 100% was eliminated.

Discussion and Conclusion: It was found that synthesized gamma Nano-alumina could be considered as a cost-effective and high-performance Nano-adsorbent for heavy metals elimination. Consequently, it was verified by Freundlich and Langmuir adsorption isotherms, which the adsorption process of these elements with the Nano-alumina adsorbent followed by Freundlich and Langmuir adsorption equation.

Key words: Removal, Nickel and Cobalt, industry wastewater, Nano-Gamma Alumina

1- M.Sc., Student of Environmental Pollution, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.(Corresponding author)

3- Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch, Tehran, Iran

مقدمه

جذب فلزات سنگین توسط نانو جاذب ها یک فرآیند فیزیکی شیمیایی است که به دلیل ساده تر و همچنین ارزان تر بودن نسبت به سایر روش ها، به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است (۹). همچنین بازیابی جاذب از طریق فرایند و جذب و استفاده مجدد از آن، باعث اقتصادی بودن این روش نسبت به سایر روش ها شده است (۱۰).

در مطالعه‌ای که توسط Khodadadi Darban و همکارانش در سال ۲۰۱۳ انجام شد، به بررسی حذف آرسنیک با استفاده از یک جاذب (نانو آلومینا) بعنوان یک روش مقرون به صرفه و سالمتر در محیط‌های آبی پرداخته شده است (۱۱). برای این منظور آن‌ها از گاما نانو آلومینای متخلخل با سطح مقطع بالا و با قطری کم در حدود نانومتر استفاده کردند. Varsha Srivastava و همکارانش در سال ۲۰۱۱ به بررسی حذف نیکل با استفاده از جاذب نانو آلومینا در محلول‌های آبی پرداختند (۱۲). آن‌ها بعد از سنتز نانو آلومینا در آزمایشگاه به بررسی خصوصیات آن با استفاده از دستگاه‌های TEM, XRD, BET و FTIR پرداخته و مطالعه آن‌ها در مرحله جذب، غلظت‌های اولیه متفاوت، زمان تماس و سرعت اختلاط انجام شد.

این مطالعه به بررسی حذف نیکل و کبالت با استفاده از گاما نانو آلومینا در پساب کارخانه فرآوری سنگ آهن مرکزی ایران پرداختیم. در این مطالعه بر خلاف مطالعات قبلی علاوه بر محلول‌های آزمایشگاهی که با رقت‌های متفاوت انجام شده است، پساب بخش‌های مختلف آب برگشتی از فرایند کارخانه نیز مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین پارامترهای متغیر بیش تری همچون pH، زمان تماس، غلظت اولیه نیکل و کبالت و مقدار ماده جاذب، در نظر گرفته شد. در این بررسی قبل از انجام آزمایشات حذف نیکل و کبالت در پساب فرآوری سنگ آهن، ابتدا یک مرحله طراحی آزمایش با نرم افزار و یک سری آزمایشات جهت بهینه سازی آزمایش اصلی انجام شده و تعیین میزان موثر جاذب، اثر pH، غلظت اولیه فلز سنگین و زمان تماس با جاذب بررسی گردید.

محدودیت منابع آب شیرین، در دسترس نبودن فیزیکی آب و بحران بی‌آبی در بسیاری از کشورها به صورت یک معضل جدی در آمده است. به طوری که این محدودیت توانسته است، رشد این کشورها را تحت شعاع قرار دهد. مطالعات بین-المللی نشان می‌دهد که در صورت تداوم روند فعلی بهره-برداری از منابع آبی تا سال ۲۰۵۰ بیش از ۴۲ درصد از جمعیت جهان در معرض تنش آبی شدید قرار خواهند گرفت (۲۰۱).

علاوه بر کاهش کمیت منابع آب، انتشار پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری نیز از عوامل دیگر تهدیدکننده منابع محدود آب در کشور محسوب می‌شود. سازمان بهداشت جهانی پس از بیماری‌های واگیردار، آب آشامیدنی سالم را در درجه دوم اهمیت قرار داده است. پساب‌های معدنی یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی می‌باشند (۳). در مناطق معدنی مشکلاتی از قبیل پساب‌های اسیدی معدن و آلودگی توسط فلزات سنگین به عنوان مشکلات عمده آلودگی آب‌ها شناخته شده است. چنین پساب‌های اسیدی با pH کم، حاوی غلظت‌های بالا از یون‌های آهن، منگنز، سولفات و دیگر اجزای آلاینده می‌باشد و زمانی که در آب‌های غیر آلوده تخلیه شود روی کیفیت آن‌ها تاثیر به سزایی می‌گذارد (۵،۴).

فلزات سنگین در منابع آب سبب بروز مشکلات جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم‌های طبیعی شده است زیرا این دسته از فلزات بسیار پایدار بوده و قابلیت تجمع در بدن موجودات زنده را دارند. بیش تر فلزات سنگین حتی در غلظت-های اندک نیز سمی هستند (۶). پساب‌های صنعتی به عنوان منشاء اصلی ورود فلزات سنگین به محیط‌های آبی شناخته شده‌اند که از مهم‌ترین این صنایع می‌توان به معدن‌کاوی، رنگ سازی، آبکاری، نساجی و پالایشگاه‌ها اشاره نمود (۷).

تا کنون روش‌های مختلفی به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی و حذف فلزات سنگین به کار گرفته شده است که می‌توان به فرآیند تبادل یونی، اسمز معکوس، ترسیب، نانو فیلتراسیون، هم‌آوری و انعقاد و استفاده از جاذب‌ها اشاره نمود (۸). فرآیند

مواد و روش ها

- اندازه گیری نیکل و کبالت

- رسم نمودار استاندارد

پس از ساخت محلول های استاندارد نیکل مطابق دستورالعمل روش استاندارد، محلول های استاندارد با غلظت های مشخصی از محلول نیکل و کبالت ساخته شد و نمودار درجه بندی با ضریب همبستگی مناسب ۰/۹۹ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر HACH UV-Vis مدل DR-5000 تعیین گردید. همچنین جذب نمونه های استاندارد در حضور نمونه شاهد (آب مقطر) در طول موج ۵۶۰ و ۶۲۰ نانومتر اندازه گیری شد.

- سنتز گاما نانو آلومینا

سنتز نانو گاما آلومینا در آزمایشگاه به روش سل-ژل انجام شد که شامل چند مرحله بوده است. ابتدا ۲۲/۵۰۷ گرم نیترات آلومینیوم خریداری شده از شرکت مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹٪ با ترازوی دیجیتال وزن شده و در یک بشر تمیز ریخته شد، ۱۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و با هم زن مغناطیسی و با دور ۶۰۰rpm کاملاً مخلوط گردید. سپس محلول فوق، با استفاده از کاغذ صافی و قیف صاف شد (محلول شماره ۱). در مرحله دوم ۰/۱۱ گرم از ماده ستیل تری متیل آمونیوم برومید، با ترازو وزن شده و در ۵ میلی لیتر آب مقطر داخل بشر با استفاده از هم زن مغناطیسی بمدت ۴۰ دقیقه کاملاً مخلوط شد (محلول شماره ۲). سپس ۲/۵ گرم از بی کربنات آمونیوم با خلوص ۹۹ درصد در داخل بشر ریخته شد و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه گردید و با همزن مغناطیسی کاملاً مخلوط شد (محلول شماره ۳) (۱۳).

بعد از ساخت محلول های فوق، محلول شماره ۲ (CTAB) با استفاده از بورت مدرج به آهستگی و در مدت ۵ ساعت به محلول شماره ۱ اضافه شد. سپس محلول شماره ۳، به آرامی و به تدریج طی ۲۴ ساعت به ترکیب افزوده گردید. در انتها این ترکیب به مدت یک ساعت روی هم زن مغناطیسی قرار داده شد تا محلولی همگن ایجاد گردید، سپس ظرف محتوی محلول به مدت ۷۲ ساعت در دمای آزمایشگاه قرار داده شد تا ژل

تشکیل شود، در این مدت روی ظرف، با پارافیلیم پوشانده شد. محلول ساخته شده به مدت ۵ ساعت داخل یک آون با دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی گراد نگهداری گردید تا تمام آب موجود در نمونه بخار شود. بعد از این مرحله توسط یک هم زن به آرامی به ته ظرف ضربه زده شد تا مواد ته ظرف جدا شود. مواد جمع آوری شده، بعد از یک روز در داخل یک کوره الکتریکی با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۵ ساعت قرار داده شد. بعد از این که نانو گاما آلومینا با روش سل-ژل طبق دستورالعمل سنتز گردید، محصول حاصل برای تایید و اطمینان از سنتز مناسب، با دستگاه های FTIR, SEM, XRD تحت آنالیز قرار گرفت.

- تاثیر جاذب نانو آلومینا بر حذف نیکل و کبالت

پس از انجام طراحی آزمایش توسط نرم افزار DX7 و حصول نتایج مناسب، آزمایشهای مربوطه مشخص گردید. ابتدا یک محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر از نیترات نیکل و نیترات کبالت به عنوان محلول ذخیره ساخته شد. از این محلول ها به عنوان محلول استوک (مادر) استفاده گردید. برای این منظور، برای ساختن محلول نیکل و کبالت (۵۰ میلی گرم بر لیتر) بترتیب مقدار ۰/۲۲۸ گرم از نمک نیترات نیکل با درجه خلوص ۹۸٪ و مقدار ۰/۲۴۹ گرم از نمک نیترات کبالت با درجه خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان، داخل یک بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتری ریخته شده و با آب مقطر دو بار تقطیر به حجم رسانیده شد (۱۴).

قبل از آزمایش تاثیر نانو آلومینا بر پساب صنعتی معدن سنگ آهن مرکزی ایران، جهت بهبود عملکرد جاذب سنتز شده غلظت های ۰/۲، ۵/۱ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر از نیکل و کبالت را با استفاده از محلول ذخیره در آب دو بار تقطیر و توسط اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید در pH های ۳، ۷ و ۱۱ ساخته و به آن نانو گاما آلومینا به مقدار ۰/۰۲، ۰/۲ و ۰/۱۱ گرم، به عنوان جاذب اضافه شد. در نهایت، به ترتیب محلول های ۰/۲، ۵/۱ و ۱۰ از محلول مادر، در ۵۰ میلی لیتر

نتایج

نانو ذرات توسط دستگاه های XRD و FTIR، SEM و EDX بررسی گردید.

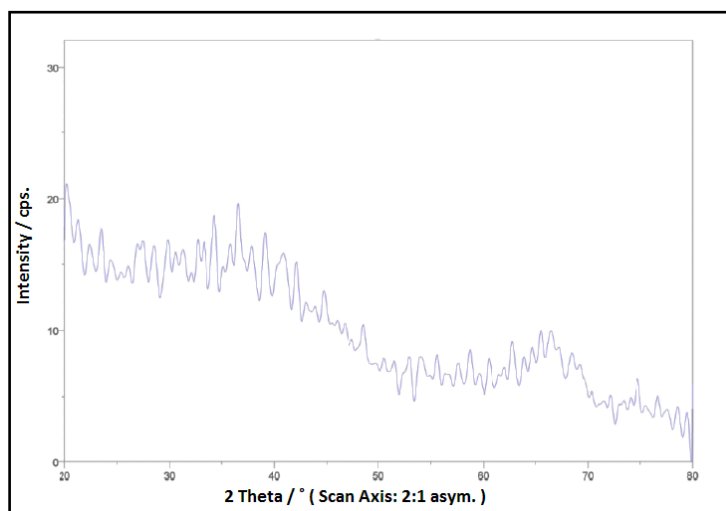
- آنالیز XRD

مطالعه نمونه‌های سنتز شده با دستگاه XRD، بررسی ویژگی‌های ساختار کریستالی نانو ساختار تولید شده می‌باشد. دستگاه مورد استفاده XRD مدل X'Pert Pro شرکت Panalytical و ساخت کشور هلند می باشد. در این روش که بر اساس پراش پرتو X روی سطح نمونه‌ها می باشد، دستگاه با تولید گراف‌هایی ساختار گاما نانو آلومینا را روی نمایش گر نشان می‌دهد. پیک های بدست آمده در این مطالعه را در شکل ۱ نشان داده شده است. ساختار کریستالی فرمی بصورت کج و لوزی شکل را نشان داده که سایز آن حدود ۲۷ نانومتر و پیک موثر در ناحیه 2θ حدود $66/6^\circ$ بدست آمده است (جدول ۱) که محاسبات براساس معادله دبای شرر اندازه کریستال های مورد تایید قرار گرفت.

از آب دو بار تقطیر تهیه گردید (۱۵).

در آزمایشات مرحله اول که بررسی تاثیر نانو آلومینا در جذب نیکل و کبالت در آب مقطر بود، تاثیر چند پارامتر متغیر همچون pH، زمان اثر و میزان جاذب بررسی گردید. بعد از کسب نتایج آزمایشات این مرحله، تاثیر جاذب نانو آلومینا بر حذف نیکل و کبالت در نمونه پساب حقیقی نمونه برداری شده از کارخانه سنگ آهن مرکزی ایران مورد ارزیابی قرار گرفت. بعد از تهیه نمونه‌ها، ۳ نمونه از پساب سه نقطه از کارخانه فراوری سنگ آهن معدن چغارت، که با رعایت شرایط استاندارد نمونه برداری شد، نمونه ها به آزمایشگاه تخصصی آب و فاضلاب دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات انتقال داده شد.

در ابتدا چند پارامتر فیزیکی شیمیایی شامل کدورت، pH، TDS، EC و COD اندازه‌گیری شد و سپس آزمایش ها مطابق با جداول ۲ و ۳ انجام گردید.



شکل ۱- نمودار پراش اشعه ایکس XRD

Figure 1- X-ray diffraction pattern

جدول ۱- نتایج آنالیز XRD

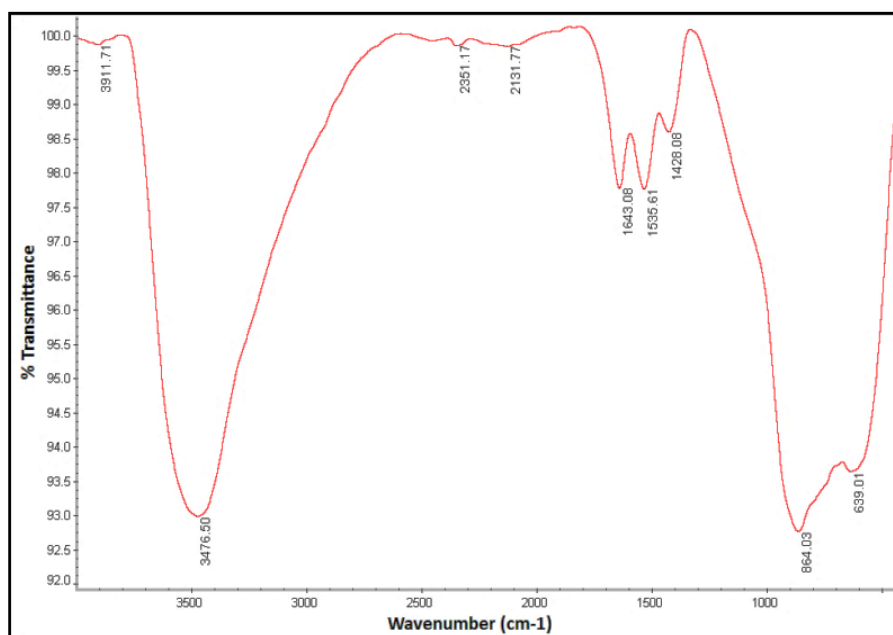
Table1. XRD analysis results

No.	B obs. [$^{\circ}2\theta$]	B std. [$^{\circ}2\theta$]	Peak pos. [$^{\circ}2\theta$]	B struct. [$^{\circ}2\theta$]	Crystallite size [\AA]
1	3.6	0.09	66.6	3.51	27

- آنالیز FTIR

به منظور بررسی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی نانو گاما آلومینای سنتز شده، از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده گردید. در این مطالعه از دستگاه FTIR مدل NEXUS870 شرکت Thermo Nicolet ساخت کشور آمریکا استفاده شد. نمونه بعد از آماده سازی در دستگاه FTIR در طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ (cm⁻¹) بررسی گردید.

پیک‌های مشاهده شده در اعداد موجی ۶۳۹ و ۸۶۴ بر سانتی متر و همچنین پیک‌های مشاهده شده در ۱۴۲۸، ۱۵۳۵ و ۱۶۴۳ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش خمشی و کششی پیوند Al-O، و در نهایت پیک مشاهده شده در ۳۴۷۶ بر سانتی متر مربوط به گروه H-O مولکول آب می باشد. (شکل ۲)



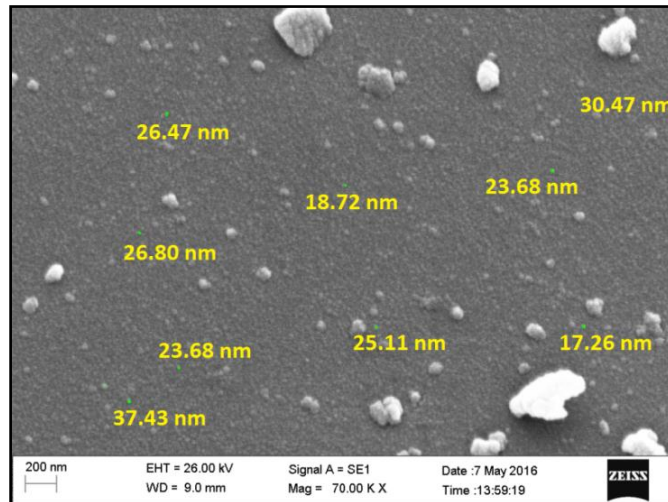
شکل ۲- طیف FTIR نانو گاما آلومینای سنتز شده

Figure 2- FTIR spectrum of synthesized nano-gamma alumina

- عکس برداری SEM و EDX

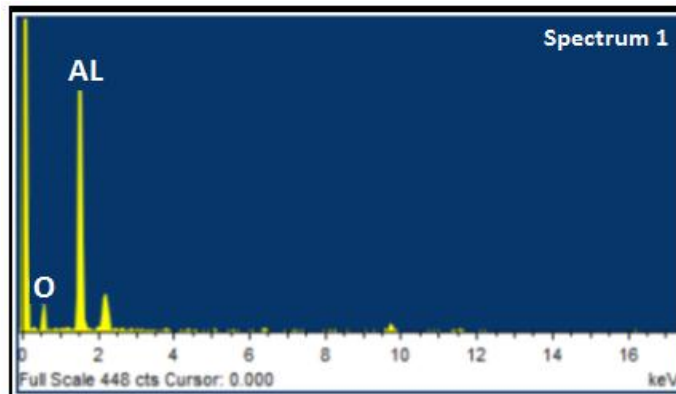
در این مرحله از میکروسکوپ نوع Phenom FX25 ساخت شرکت Philips کشور آلمان استفاده شد. نتایج عکس برداری از سطح، همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌کنید، با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر نشان می‌دهد، دانه‌ها به صورت ذراتی با ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر و با ساختاری پراکنده، در کنار هم قرار گرفته‌اند. فضاهای خالی زیادی در بین دانه‌ها وجود دارد که با

رنگ تیره مشاهده می‌شود. نتایج مطالعات میکروسکوپی از مورفولوژی گاما نانو آلومینا نشان داد که دانه‌ها دارای توزیع و نفوذ سطحی مناسبی بوده و ساختار دانه‌ها نسبتاً ناهمگن و نیمه آمورفی است. همچنین مشخص گردید میانگین اندازه ذرات در تصویر SEM با اندازه ذرات بدست آمده از معادله شرر و آنالیز XRD که حدود ۲۷ نانومتر بوده است، مطابقت دارد. (شکل ۳)



شکل ۳- عکس برداری SEM

Figure 3- SEM image



شکل ۴- EDX

Figure 4- EDX image

بالای (۳، ۷ و ۱۱) pH، غلظت اولیه نیکل و کبالت mg/L (۰/۲، ۵/۱ و ۱۰)، مقدار ماده جاذب (۰/۰۲، ۰/۱۱ و ۰/۲) و در سه زمان ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام شد. شایان ذکر است که مقادیر و زمان های انتخاب شده بر اساس مطالعات پیشین و انطباق آن با نرم افزار طراحی آزمایش DX₇ بوده است. آزمایش در شرایط ۷ pH~ نیز مطابق با خروجی نرم افزار با مقدار ثابتی از نیکل و نانو جاذب، در سه مرحله و در زمان های متفاوت صرفاً تکرار گردید. نتایج بدست آمده در جدول (۲) قابل مشاهده می باشد.

در شکل ۴، پیکهای مربوط به Al (آلومینیم) و O (اکسیژن) مشخص و تایید گردیده است.

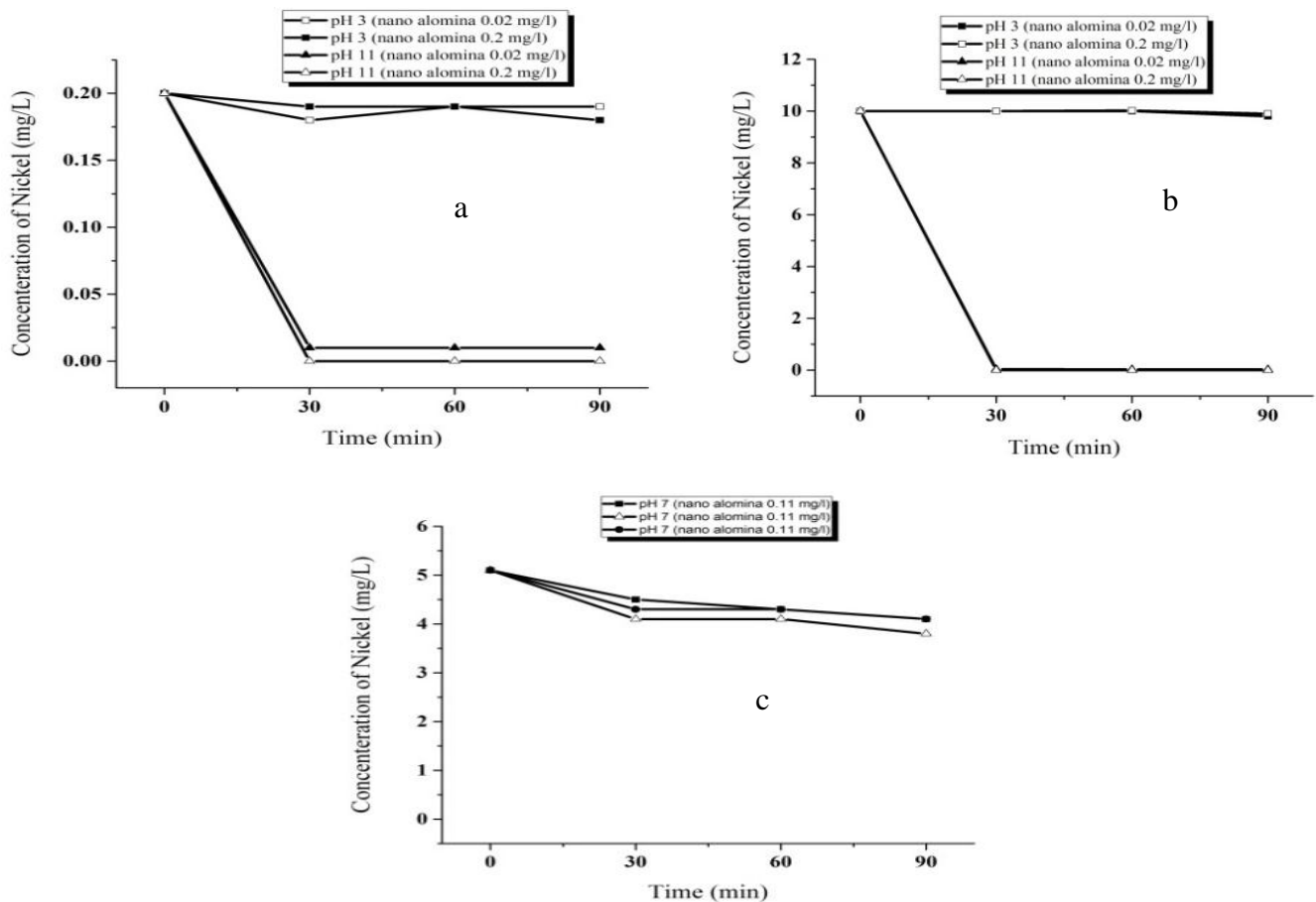
- بررسی میزان جذب نیکل و کبالت در مقیاس آزمایشگاهی

قبل از انجام آزمایشها این مرحله طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش DX₇ انجام گردید. نتایج خروجی نرم افزار نشان داد که ۱۱ آزمایش جذب نیکل و کبالت در آب مقطر دوبار تقطیر، در سه سطح pH، زمان، غلظت نیکل و کبالت و مقدار ماده جاذب گاما نانو آلومینا و در سه مرحله باید انجام گردد. آزمایش در شرایط متفاوتی از سطح پایین، میانه و

جدول ۲- نتایج تاثیر جاذب بر حذف نیکل بر اساس طراحی آزمایش DX₇

Table 2- The effect of adsorbent on Nickel removal based on DX₇ design experiment

غلظت نیکل در محلول بعد از تماس با جاذب (mg/L)			مقدار گاما نانو آلومینا (g)	غلظت اولیه نیکل (mg/L)	pH	شماره نمونه
۹۰ (min)	۶۰ (min)	۳۰ (min)				
۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۱۸	۰/۰۲	۰/۲۰	۳	Ni 1
۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۲۰	۱۱	Ni 2
۹/۸۰	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۰/۰۲	۱۰/۰۰	۳	Ni 3
۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۲	۱۰/۰۰	۱۱	Ni 4
۰/۱۸	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۲۰	۰/۲۰	۳	Ni 5
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۱۱	Ni 6
۹/۹۰	۱۰/۰۲	۱۰/۰۰	۰/۲۰	۱۰/۰۰	۳	Ni 7
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۲۰	۱۰/۰۰	۱۱	Ni 8
۴/۱۰	۴/۳۰	۴/۵۰	۰/۱۱	۵/۱۰	۷	Ni 9
۴/۱۰	۴/۳۰	۴/۳۰	۰/۱۱	۵/۱۰	۷	Ni 10
۳/۸۰	۴/۱۰	۴/۱۰	۰/۱۱	۵/۱۰	۷	Ni 11



شکل ۵- نمودارهای جذب نیکل در شرایط متفاوت

Figure 5- Adsorption diagrams of Nickel at different conditions

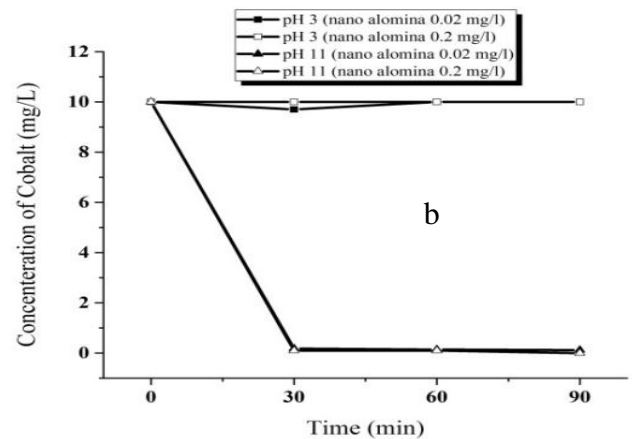
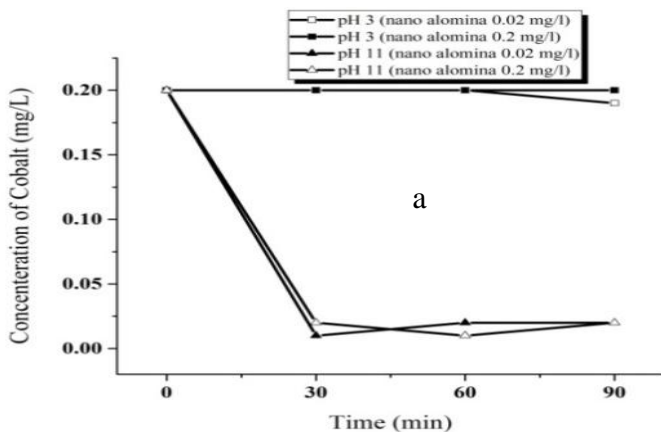
ناچیزی در جذب با مقدار جاذب بیش تر (۰/۲ g) وجود داشته و افزایش مقدار جاذب بر میزان جذب تاثیر مستقیم کمی گذاشته است. در نهایت با جاذب کم تر نیز جذب به خوبی صورت گرفته که نشان می‌دهد مقدار بهینه جاذب با معیار مصرف کم تر نانوجاذب (۰/۰۲ g) می‌باشد. (شکل ۵)

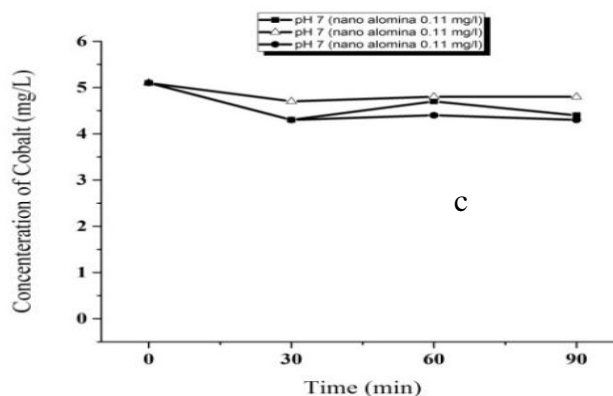
با توجه به نمودارهای جذب نیکل در سطوح مختلف می‌توان دریافت که، فرایند جذب در نیم ساعت اول و کمتر از آن به پایان رسیده است. همچنین در pH اسیدی و خنثی، جذب نسبتاً پایینی صورت گرفته ولی در pH قلیایی جذب با سرعت بالا اتفاق افتاده است. با توجه به نمودارها در pH~۱۱، اختلاف

جدول ۳- نتایج تاثیر جاذب بر حذف کبالت بر اساس طراحی آزمایش DX7

Table 3- The effect of adsorbent on Cobalt removal based on DX7 design experiment

غلظت کبالت در محلول بعد از تماس با جاذب (mg/L)			مقدار گاما نانو آلومینا (g)	غلظت اولیه کبالت (mg/L)	pH	شماره نمونه
۹۰ (min)	۶۰ (min)	۳۰ (min)				
۰/۱۹	۰/۲۰	۰/۲۰	۰/۰۲	۰/۲۰	۳	Co 1
۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۲۰	۱۱	Co 2
۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۷۰	۰/۰۲	۱۰/۰۰	۳	Co 3
۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۱۸	۰/۰۲	۱۰/۰۰	۱۱	Co 4
۰/۲۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۳	Co 5
۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۲۰	۰/۲۰	۱۱	Co 6
۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۰/۲۰	۱۰/۰۰	۳	Co 7
۰/۰۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۲۰	۱۰/۰۰	۱۱	Co 8
۴/۴۰	۴/۷۰	۴/۳۰	۰/۱۱	۵/۱۰	۷	Co 9
۴/۳۰	۴/۴۰	۴/۳۰	۰/۱۱	۵/۱۰	۷	Co 10
۴/۸۰	۴/۸۰	۴/۷۰	۰/۱۱	۵/۱۰	۷	Co 11



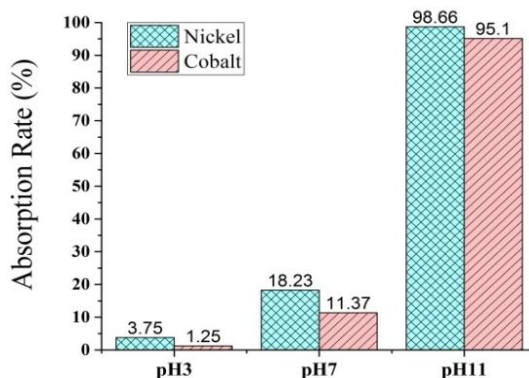


شکل ۶- نمودار جذب کبالت در شرایط متفاوت

Figure 6-Diagram of adsorption of Cobalt in different conditions

خنثی، جذب بسیار پایین و در محیط قلیایی جذب به سرعت انجام گرفته است. شکل ۷ درصد جذب نیکل و کبالت را با تغییرات pH نشان داده است.

چنان چه در جدول ۳ و نمودارهای شکل ۶ ملاحظه می‌گردد، جذب کبالت در مقایسه با نیکل با تفاوت اندکی صورت گرفته است و درصد جذب نیکل کمی بیش تر از کبالت بوده ولی روند جذب مشابهی را شاهد بودیم. همچنین در محیط اسیدی و



شکل ۷- بررسی اثر pH در میزان جذب نیکل و کبالت

Figure 7-The effect of pH on adsorption of Nickel and Cobalt

است. به عبارت دیگر در pH های اسیدی کم ترین مقدار جذب مشاهده گردید که این امر از یک سو می‌تواند به دلیل یون H^+ در pH پایین باشد که در حال رقابت با یون‌های نیکل و کبالت در جذب سایت‌های فعال ماده جاذب شرکت می‌کنند و از سوی دیگر می‌تواند به دلیل تخریب سایت های فعال گاما نانو آلومینا در pH پایین باشد (۱۶).

با تغییراتی که در مقدار pH در آب مقطر حاوی نیکل و کبالت انجام گرفت، اثر این پارامتر روی میزان جذب مطالعه شد. بر

این بررسی نشان داد که اگرچه در ۱۰ دقیقه ابتدایی آزمایش، سرعت و میزان جذب بالا می‌باشد، اما در دوره زمانی بعد از آن مقدار جذب و سرعت آن رفته رفته کم شده و برای رسیدن به حالت تعادل تا بیش از ۹۰ دقیقه زمان لازم داشته است. از این موضوع می‌توان به این نتیجه رسید که جذب با سرعت بالایی انجام شده و مکان های فعال گاما نانو آلومینا سریعاً با نیکل و کبالت پر می‌شوند. جذب نیکل و کبالت به شدت تحت تاثیر pH محلول بوده و حداکثر جذب در pH قلیایی رخ داده

مطابق بالاترین میزان جذب دو فلز سنگین در نتایج بدست آمده از این مرحله، آزمایش روی نمونه‌های حقیقی نیز انجام شد که نتایج بررسی جذب در سه نمونه از پساب کارخانه فرآوری سنگ آهن به صورت جدول ۴ و ۵ بدست آمد. این نتایج پیش از هر چیز نشان می‌دهند، آلودگی این عناصر در بخش های مختلف و حتی سد باطله پایین تر از محدوده استاندارد محیط زیست (نیکل: ۲ mg/L و کبالت: ۱ mg/L) می‌باشد (۱۸). شکل ۸ و ۹، میزان غلظت عناصر نیکل و کبالت را در حالت عادی و پس از جذب در pH بهینه و pH محلول واقعی نشان می‌دهد که در نهایت، به طور کامل حذف گردیده است.

طبق نتایج با افزایش pH از ۳ به ۱۱ میزان جذب افزایش چشمگیری یافته و این بدین علت است که در pH اسیدی وجود یون H^+ با یون‌های فلزی برای اشغال سایت‌های جذبی رقابت می‌کنند، در نتیجه میزان جذب نیکل و کبالت کاهش می‌یابد. در مقابل در pH های بالاتر قدرت جذب یون های فلزی بالاتر است و مقدار جذب نیکل و کبالت بشدت افزایش می‌یابد (۱۷).

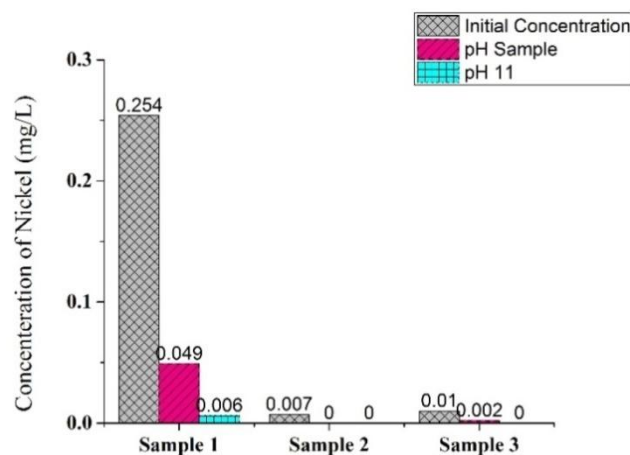
بررسی میزان جذب نیکل و کبالت در نمونه های حقیقی (پساب کارخانه سنگ آهن)

بعد از بررسی جذب نیکل و کبالت در آب مقطر با شرایط متفاوتی از pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه نیکل و کبالت،

جدول ۴- نتایج تاثیر جاذب بر حذف نیکل در نمونه های حقیقی (پساب کارخانه سنگ آهن)

Table 3- The effect of adsorbent on Nickel removal in real samples (Iron ore plant wastewater)

شماره نمونه	موقعیت	pH	غلظت گامانانو آلومینا (mg/L)	غلظت اولیه نیکل (mg/L)	غلظت پس از ۳۰ دقیقه در تماس با جاذب (mg/L)
Sample 1	آب برگشتی از فرآیند	۷/۳۸	۰/۰۲۰	۰/۲۵۴	۰/۰۴۹
Sample 2	آب تیکنر	۷/۱۴	۰/۰۲۰	۰/۰۰۷	۰/۰۰۰
Sample 3	آب سد باطله	۷/۲۵	۰/۰۲۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۲
Sample 1	آب برگشتی از فرآیند	۱۱/۰۰	۰/۰۲۰	۰/۲۵۴	۰/۰۰۶
Sample 2	آب تیکنر	۱۱/۰۰	۰/۰۲۰	۰/۰۰۷	۰/۰۰۰
Sample 3	آب سد باطله	۱۱/۰۰	۰/۰۲۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۰



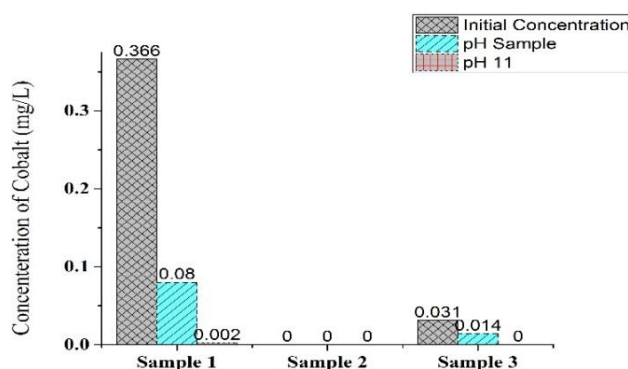
شکل ۸- نمودار جذب نیکل در پساب فرآوری کارخانه

Figure 8- Nickel adsorption diagrams in wastewater treatment plant

جدول ۵- نتایج حذف کبالت در نمونه های حقیقی (پساب کارخانه سنگ آهن)

Table 5- Results of Cobalt removal in real samples (Iron ore plant wastewater)

شماره نمونه	موقعیت	pH	غلظت گاما نانو آلومینا (mg/L)	غلظت اولیه کبالت (mg/L)	غلظت پس از ۳۰ دقیقه در تماس با جاذب (mg/L)
Sample 1	آب برگشتی از فرآیند	۷/۳۸	۰/۰۲۰	۰/۳۶۶	۰/۰۸۰
Sample 2	آب تیکنر	۷/۱۴	۰/۰۲۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
Sample 3	آب سد باطله	۷/۲۵	۰/۰۲۰	۰/۰۳۱	۰/۰۱۴
Sample 1	آب برگشتی از فرآیند	۱۱/۰۰	۰/۰۲۰	۰/۳۶۶	۰/۰۰۲
Sample 2	آب تیکنر	۱۱/۰۰	۰/۰۲۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
Sample 3	آب سد باطله	۱۱/۰۰	۰/۰۲۰	۰/۰۳۱	۰/۰۰۰



شکل ۹- نمودار جذب کبالت در پساب فرآوری کارخانه

Figure 9- Diagram of Cobalt adsorption in wastewater treatment plant

- ایزوترم های جذب

جهت تعیین مدل ایزوترم های جذب، آزمایشات با غلظت های متفاوتی (بین ۰/۲ mg/L الی ۱۰ mg/L) از محلول فلزات کبالت و نیکل طرح ریزی شد که با توجه به بهینه شدن آزمایش ها در مراحل قبل، با شرایط pH~۱۱، در دمای محیط، و مقدار جاذب ۰/۰۲ g برای هر نمونه ۵۰mL، انجام شد.

مدل فرندلیچ: ایزوترم فرندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح بدست می آید. طبق مدل فرندلیچ فرایند جذب توسط معادله زیر

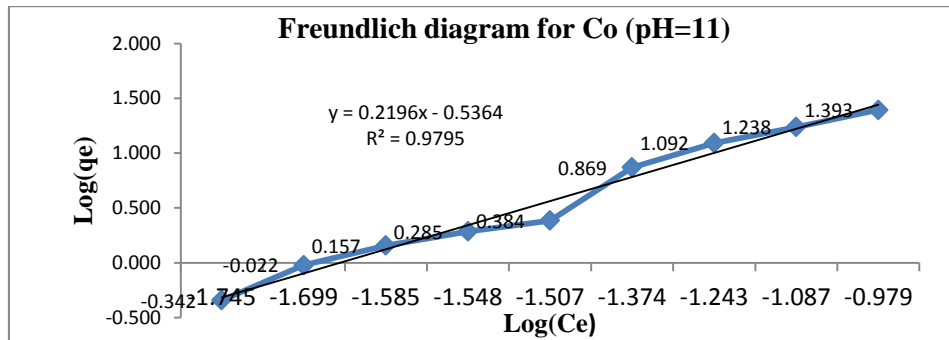
تعریف می شود. (۱۹)

$$\log(q_{eq}) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_{eq})$$

که در آن K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد، $1/n$ شدت جذب سطحی، C_{eq} غلظت تعادلی بر حسب mg/L و q_{eq} مقدار فلز سنگین جذب شده در حالت تعادل بر حسب $mg.gr^{-1}$ است. از نمودار خطی $\log(q_{eq})$ در مقابل $\log(C_{eq})$ می توان K_f و $\frac{1}{n}$ را تعیین نمود.

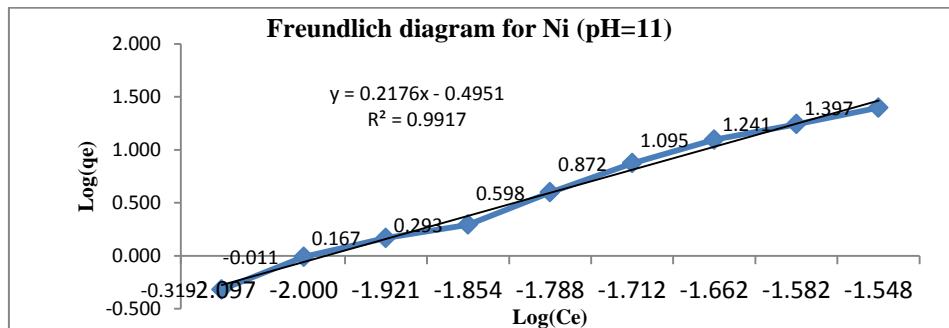
$1/n$ بیان گر نوع ایزوترم است که اگر $1/n = 0$ باشد برگشت ناپذیر، $0 < 1/n < 1$ مطلوب و اگر $1/n > 1$ نامطلوب است.

(۲۰)



شکل ۱۰- نمودار جذب کبالت در مدل ایزوترم فرندلیچ

Figure 10- Cobalt adsorption diagram in the Freundlich isotherm model



شکل ۱۱- نمودار جذب نیکل در مدل ایزوترم فرندلیچ

Figure 11- Nickel adsorption diagram in the Freundlich isotherm model

جذب اند. نموداری از $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}}$ در مقابل C_{eq} خط راستی با شیب $\frac{1}{Q^{\circ}}$ و محل تقاطع $\frac{1}{bQ^{\circ}}$ را نشان می دهد. مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل، (R_L) است که توسط رابطه زیر تعریف می شود. (۲۱)

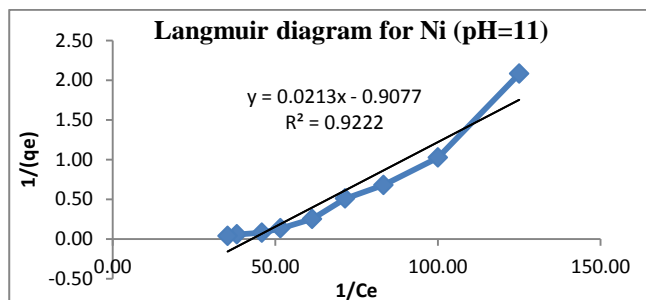
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

C_0 غلظت اولیه فلز سنگین است. R_L بیان گر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L > 1$ ، برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیر قابل برگشت $R_L = 0$ می باشد.

مدل لانگمویر: این مدل شامل فرضیاتی است که از آن جمله جذب به صورت تک لایه ای، یکنواختی سطح و حذف اثرات متقابل مولکول های جذب شده را می توان نام برد. برای جذب تک لایه ای معادله لانگمویر به صورت زیر می باشد. (۱۹)

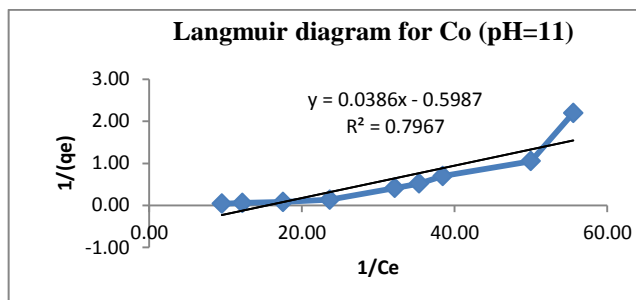
$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q^{\circ}b} + \frac{C_{eq}}{Q^{\circ}}$$

که q_{eq} ($mg \cdot gr^{-1}$) مقدار فلز سنگین جذب شده به ازای هر گرم جاذب و C_{eq} (mgL^{-1}) غلظت تعادلی فلز سنگین، در حالت تعادل است. Q° و b پارامترهای لانگمویر اند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی



شکل ۱۳- نمودار جذب نیکل در مدل ایزوترم لانگمویر

Figure 13- Nickel adsorption diagram in the Langmuir isotherm model



شکل ۱۲- نمودار جذب کبالت در مدل ایزوترم لانگمویر

Figure 12- Cobalt adsorption diagram in the Langmuir isotherm model

جدول ۵- مقادیر و ثابت های مورد نظر در مدل ایزوترم فرندلیچ

Table 5- The values and constants in the Freundlich isotherm model

R ²	1/N	K _f	مقدار جاذب (mg/L)	نوع جاذب	عنصر
۰/۹۷	۰/۲۲	۰/۳۰	۴۰۰	نانو گاما آلومینا	Co
۰/۹۹	۰/۲۲	۰/۳۲	۴۰۰	نانو گاما آلومینا	Ni

جدول ۶- مقادیر و ثابتهای مورد نظر در مدل ایزوترم لانگمویر

Table 6- The values and constants in the Langmuir isotherm model

R _L در بالاترین غلظت	R ²	Q ₀	K ₁	مقدار جاذب (mg/L)	نوع جاذب	عنصر
-(۰/۰۱۴)	۰/۸۰	-۱/۶۷	-۱۵/۴۸	۴۰۰	نانو گاما آلومینا	Co
-(۰/۰۰۳)	۰/۹۲	-۱/۱۰	-۴۲/۶۱	۴۰۰	نانو گاما آلومینا	Ni

نتیجه گیری

جاذب گاما آلومینا به روش سل-ژل سنتز گردید که در مقایسه با نمونه تجاری بسیار مقرون به صرفه و قابل اطمینان می باشد. ساختار گاما نانو آلومینا با استفاده از تکنیک های XRD، SEM، FTIR و EDX، تأیید ساختار شد و حذف مقدار نیکل و کبالت با روش اسپکتروفتومتری UV-Vis اندازه گیری و ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که در pH~۱۱ و با حداقل بهینه جاذب نانو گاما آلومینای استفاده شده، نیکل به میزان ۹۸/۶۶٪ و کبالت به میزان ۹۵/۱٪ در نمونه های استاندارد حذف گردید. همچنین در شرایط مشابه برای

با توجه به مقایسه نمودارهای معادلات ایزوترم جذب می توان دریافت که مدل جذب این مطالعه کاملاً با مدل جذب فرندلیچ مطابقت داشته (شکل ۱۰ و ۱۱)، ضریب رگرسیون (R²) بسیار مناسب بوده و با توجه به این که $0 < 1/n < 1$ می باشد، جذب مطلوب صورت گرفته است. (جدول ۵). در مدل جذب لانگمویر با توجه به نمودارهای بدست آمده (شکل ۱۲ و ۱۳)، ضریب رگرسیون (R²) نسبتاً مناسب و $0 < R_L < 1$ رنج نسبتاً مطلوبی بدست آمده است (جدول ۶). در نهایت می توان دریافت که جذب به صورت مطلوبتری از مدل جذب فرندلیچ تبعیت کرده است.

3. Sallaryan, Mohammad, Development of Water Resources and New Management Developments in Irrigation, Water and Sustainable Development, 1393, Volume 1, Issue 2. (In Persian)
4. Mortazavi, Seyed Mostafa et al., Water Resources Management and Sustainable Development. Case Study ;Rafsnjan Plain Water and West Water ,2011, Volume 22, Issue2, pages 126-131. (In Persian)
5. Marandi, Reza Ebrahim Zarandi, Mohammad Javad, Investigation of Biological Treatment of Acid Drainage Water of Sarcheshmeh Copper Mine Based on the Function of Reactors with Conscuative Operations (SBR) ,Journal of Enviromental Science and Technology, Autuman 2010, Volume 12, Issue 3, Pages 35-44. (In Persian)
6. Yavari, Mohsen et al., Removal ., of Heavy Metals from Wastewater from Solid Waste Indusries in Zanjan , 16 th National Conference on Enviromental Helth in Iran, 1392, Oct.9-11 Tabriz, Iran. (In Persian)
7. Dehghani, Mansoure et al., Investigating the Concentration of Heavy Metals in Drinking Water Resources of Shiraz, 16 th National Conference on Enviromental Health of Iran,. 1392, October 9-11, Tabriz, Iran. (In Persian)
8. Alizadh, Reza Abedini , Soda. Applications of Nanotechnology in Enviromental Engineering. Human and Enviromental, Summer 2010, Volume 8, Issue 2, Pages 3-11. (In Persian)
9. Karimi Takanlou, Leila et al., Evaluation of the Absorption Process of Cadmium Ions from Synthetic

نمونه های حقیقی پساب کارخانه فراوری سنگ آهن مرکزی نیز، این عناصر سنگین تا حدود ۱۰۰٪ حذف گردید. بررسی ها در مدل های ایزوترم جذب فرندلیچ و لانگمویر نشان داد که فرایند جذب نیکل و کبالت از معادله جذب فرندلیچ و با $1/n < 1$ ، به طور کامل تبعیت کرده و در مدل جذب لانگمویر نیز نتایج قابل قبولی ارائه داده است. در پایان با توجه به نتایج به دست آمده، استفاده از این جاذب برای حذف پساب های معدنی با pH قلیایی با کم ترین مصرف انرژی و هزینه، مقرون به صرفه و برای پساب های با ماهیت اسیدی و خنثی با صرف هزینه و انرژی اندک و ایجاد شرایط محیط قلیایی، این جاذب مناسب می باشد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت معنوی شرکت سنگ آهن مرکزی ایران به انجام رسیده است. ضمن تشکر ویژه از آقای دکتر میرزایی مدیریت HSE، آقایان مهندسین محمد رنجبر و آریو میرزایی در جمع آوری اطلاعات و نمونه گیری از بخشهای مختلف کارخانه، از آقای دکتر ایرج مسگرزاده، برای نحوه انجام آزمایشات، آقای مهندس حمید برناسی که در این پروژه همکاری خالصانه داشته اند و از همکاری مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران و آزمایشگاه دی پترونیک تهران، تشکر می گردد..

منابع

1. Sadeghi, Sayed Shams al-Din, Naderi Masoud, An Analysis of the Dimensions of Government Security in Iran of the Twenty-First Century, State Research Spring 1395, Volume 2, Issue 5, pp 165-202. (In Persian)
2. Sadeghi, Seyed Kamal et al ; Estimation of Economic Footprint in Economic Sectors in Iran by Social Accounting Matrix Approach . Quantitative Economics, Winter ,1395, Volume 11, Issue 3, pages 81-111, (In Persian)

16. Oohadi, Vahid Reza, Amiri, Mohammad
Enviromental Geotechnics of Nano Clays in Intraction With Heavy Metal Pollutions ,Civil Engineer, Winter 2010, Volume 42, Issue 3, Pages 29-36. (In Persion)
17. Talei Bejarbone , Fetane et al.,
Removal of Heavi Metal(Copper) using Spirulina Platensis by Taguchi Methode, Aquatic Ecology Journal, Autumn 2013, Volume 5, Issue 2, Pages 124-134 . (In Persion)
18. Vali Nezahad, Fatemh et al., Study of Heavi Metals (Cadmium. Crumium, Nikel, Lead, Zink) In Slamshahr Under Ground Water Resources and its distibution Map in GIS Enviroment Journal of Enviromental Science and Technology, Autumn 1395, Volume 18, No 2, Pages 187-199. (In Persion)
19. Mallakootian, M., Almasi, A ., Hosseini, H., 2018, Pb and Co removal from paint industries effluent using wood ash, International Journal of Enviromental Science & Technology , Vol 5(2), pp 217-222.
20. Hamzh, Yahya et al., Use of soybean residue as a Color absorbent of Orange 7 frome aqueous Solution . Journal of Helth and Enviroment, Spring2011, Volume 4, Issue 2, Pages49-56. (In Persion)
21. Gautham P.Jeppu., Clement Prabhakar, T., 2012, A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, Journal of contaminant hydrology, Vol. 129, pp. 46-53.
- Sewage with synthesized magnetic nanoparticles , Journal of healthes and Enviroment, Oct 2014, Volume 7, Issue 2, Pages 84-171. (In Persion)
10. Hossein Shahi Bandri, Coral, Application of Nanotechnology in Surface Water Under ground, and Westwater Treatment , Human and Enviroment, Summer, 2012 , Volum 10, Issue 2, Pages 27-32. (In Persion)
11. Darban, A.K., Kianinia Y., Taheri-Nassaj, E., 2013, Synthesis of nano-alumina powder from impure kaolin and its application for arsenite removal from aqueous solutions, Journal of Environmental Health Science and Engineering, Vol. 11(1), pp. 1-11.
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 & Engineering Data, Vol. 56(4), pp. 1414-1422.
13. Saber, O., 2012, Novel self assembly behavior for γ -alumina nanoparticles, Particuology, Vol.10(6), pp.744-750.
14. Hoseinian, F.S., Irranajad M., Javadi Nooshabadi, A., 2015, Ion flotation for removal of Ni (II) and Zn (II) ions from wastewaters, International Journal of Mineral Processing, Vol.143, pp. 131-137.
15. Saeedi Far, M., Vahabzadeh Roodsari, H., Zamini, A., Mirrasooli, E., Kazemi, R., 2012, The effects of diazinon on behavior and some hematological parameters of fry rainbow trout(Oncorhynchus mykiss), World Journal of Fish Marine Science, Vol. 4, pp. 369-375.