

حذف کروم شش ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از نانو ذرات آهن تولید شده

دکتر علیرضا رحمانی^۱، رقیه نوروزی^۲، دکتر محمد تقی صمدی^۳، دکتر عباس افخمی^۴

نویسنده مسئول: همدان، خیابان شهید فهمیده، رو به روی پارک مردم، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت Dr.noroozi@yahoo.com

پذیرش: ۸۷/۱۰/۲۵

دریافت: ۸۷/۹/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: تصفیه آب های زیرزمینی به وسیله نانو ذرات آهن در طی سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کروم به عنوان یکی از آلاینده های متداول خاک و آب های زیرزمینی محسوب می گردد. آهن با ظرفیت صفر، به عنوان عامل احیاکننده طبیعی می تواند در کنترل مکانهای آلوده مورد استفاده قرار گیرد. هدف از انجام این تحقیق بررسی حذف کروم (VI) ظرفیتی از محیط های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن تولیدی و پارامترهای موثر بر آن می باشد.

روش بررسی: در این تحقیق سنتز نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر (nZVI) به وسیله افزودن محلول آبکی بورو هیدرید سدیم به محلول آبکی کلرور فریک صورت پذیرفت و کارایی حذف کروم (VI) در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین تأثیر عوامل مؤثر در این فرآیند شامل pH محلول، غلظت اولیه کروم، غلظت nZVI و مدت زمان تماس نیز بررسی گردید.

یافته ها: نتایج حاصل از تحقیق مشخص ساخت که ذرات تولیدی در مقیاس نانو بوده و در $pH=3$ و با غلظت اولیه کروم 10 میلی گرم بر لیتر، اضافه نمودن 0.5 گرم بر لیتر نانو ذرات آهن و زمان تماس 2 دقیقه، 100% از کروم (VI) حذف گردیده است.

نتیجه گیری: غلظت nZVI اثر قابل توجهی در احیاء کروم شش ظرفیتی دارد. واکنش در محدوده وسیعی از pH صورت گرفته و کارایی حذف با pH رابطه عکس دارد. کارایی حذف قابل توجه، سرعت بالای فرآیند و زمان کوتاه واکنش نشان میدهد که nZVI دارای توانایی بالایی در حذف کروم از آب های آلوده می باشد.

واژگان کلیدی: کروم شش ظرفیتی، نانو ذرات آهن، محیط آبی

۱- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

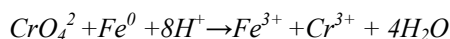
۴- دکترای شیمی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه بوعلی سینا همدان

مقدمه

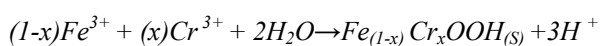
کروم یکی از فلزات صنعتی مهم است که در فرآیندها و تولیدات مختلف از آن استفاده می شود. کروم از طریق فاضلاب های تولیدی از صنایع آبکاری، نساجی، چرم سازی و کود سازی به محیط زیست، آب های سطحی و زیرزمینی وارد می شود (۱). کروم از طریق نشت یا روش های دفع نادرست در محیط رها می شود و به دو حالت اکسید شده کروم (VI) و کروم (III) یافت می شود. کروم شش ظرفیتی در محیط حرکت میکند و بسیار سمی، سرطان زا و جهش زا می باشد. در حالی که کروم سه ظرفیتی سمیت کمتری دارد. توجه به تاثیر کروم بر سلامت انسان و محیط زیست اهمیت زیادی دارد (۲). تجمع کروم در بافت های حیوانی و گیاهی می تواند سبب بروز مخاطرات جدی گردد (۳). کروم باعث ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه می شود. سازمان جهانی بهداشت سرطان زا بودن کروم شش ظرفیتی را در انسان تایید کرده است (۴). حداکثر مجاز توصیه شده برای کروم در آب آشامیدنی توسط موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر می باشد (۵). تحقیقات چند جانبه در مورد پایش کروم (VI) صورت گرفته است ولی هم اکنون مطالعات زیادی بر روی روش های جدید جهت حذف کروم در حال انجام است و بسیاری از فرآیندهای تصفیه توسعه یافته است. از مدتها پیش امکان حذف کروم با استفاده از روش های فیزیکی - شیمیایی از جمله فرآیندهای غشایی مانند اسمز معکوس و الکترودیالیز مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته که به علت هزینه های بالای فرآیند کاربرد آنها محدود می باشد. پالایش زیستی با کاربرد گونه های باکتری برای حذف کروم شش ظرفیتی روشی موثر و اقتصادی بوده که به دلیل استفاده از مواد سمی باکتری کش در جایگاه های دفع جهت کنترل مواد زائد عملکرد پالایش زیستی محدود خواهد شد. احیاء شیمیایی یک روش سریع و موثر برای حذف کروم شش ظرفیتی می باشد. در این روش از عوامل کاهنده مانند Fe^0 ، Fe^{2+} ، H_2S و غیره استفاده می شود (۲، ۶، ۷). در بین این فلزات آهن با ظرفیت صفر (Zero Valent Iron) ZVI

به دلیل فراوانی، ارزانی، و غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده ها به عنوان یک فرآیند تصفیه در اولویت قرار دارد. حذف کروم (VI) به وسیله Fe^0 یک تکنولوژی بسیار موفقیت آمیز میباشد و از چندین واکنش به صورت یک سیکل خوردگی الکتروشیمیایی تشکیل شده است (۸). اندازه ذره یک ویژگی نسبتاً مهم ذرات در جذب و واکنش با آلاینده ها است. چون واکنش های ذرات آهن با ظرفیت صفر فرآیندی است که به سطح بستگی دارد، بنابراین هر چه اندازه ذره کمتر و سطح مقطع ذره بیشتر شود میزان واکنش پذیری این ذرات افزایش می یابد (۹ و ۱۰). مطالعات زیادی بر روی کاربرد نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر (nano Zero Valent Iron) در حذف یون کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی انجام شده است (۶). نانو ذرات آهن به دلیل سطح موثر بالا، میزان کروم را به صورت قابل توجه ای کاهش می دهد. شکل اولیه نانو ذرات منجر به واکنش سریع با ماده ای می شود که در اطراف ذرات نانو تجمع می یابد. احیا کروم (VI) به وسیله Fe^0 تولید آهن فریک Fe^{3+} و یون Cr^{3+} می کند. Cr^{3+} ممکن است از طریق ته نشینی یا ته نشینی همزمان به وسیله هیدروکسید ترکیبی Fe^{3+} و Cr^{3+} همان طور که در روابط ۱ و ۲ نشان داده شده است حذف گردد (۶).

(رابطه ۱)



(رابطه ۲)

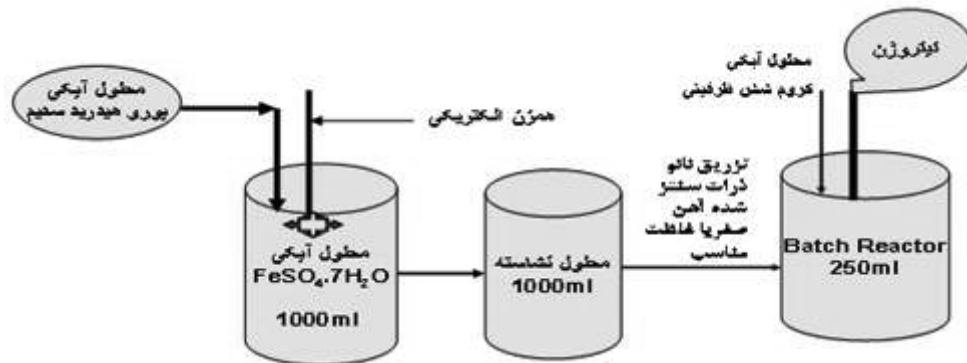


هدف از انجام این تحقیق بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن تولیدی و پارامترهای موثر بر آن می باشد.

روش کار

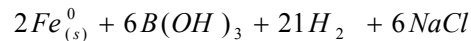
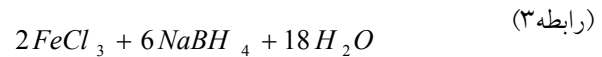
در این پژوهش نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر از طریق احیا آهن سه ظرفیتی به آهن صفر ظرفیتی به وسیله واکنش احیایی کلرور فریک با بوروهیدرید سدیم ($NaBH_4$) تحت واکنش زیر (رابطه ۳) تولید می شود.

شده آن از فیلتر غشایی ۰/۲۲ میکرومتر عبور داده شد. سپس مقدار کروم به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری با طول موج ۵۴۰ نانومتر (3500-Cr D. Colorimetric Method) اندازه گیری گردید (۱۱). برای مشخص نمودن اندازه ذرات نانو از میکروسکوپ انتقال الکترون یا SEM ساخت شرکت فیلیپس (Philips) از کشور هلند و مدل XL30 استفاده گردید. در این پژوهش برای ساخت غلظت های مختلف کروم از دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_4$) استفاده گردید (۶). به منظور اطمینان از نتایج کلیه آزمایش ها به صورت سه بار تکرار انجام شد و از میانگین مقادیر اندازه گیری شده استفاده گردید. با توجه به مشخصات نمونه های برداشت شده قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض روش حذف مورد مطالعه، تجزیه و تحلیل اطلاعات به دست آمده با استفاده از نرم افزار SPSS و آزمون آماری One-Way Anova اختلاف آماری بین متغیرهای مورد نظر به دست آمد. همچنین برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده گردید. فلودیاگرام پایلوت به کار گرفته شده در این تحقیق در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: نمای پایلوت به کار گرفته شده در تحقیق

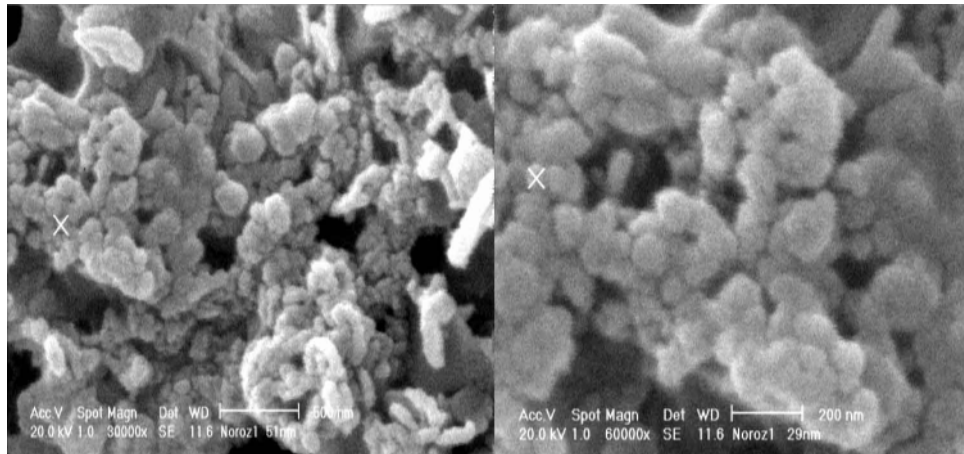
نتایج حاصل از تعیین اندازه نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر
در اولین مرحله عملیاتی پژوهش به منظور اندازه گیری قطر ذرات تولیدی از میکروسکوپ الکترونی استفاده گردید. شکل ۲ تصاویر حاصل از نمونه های سنتز شده را نشان می دهد. در سنتز نانو ذرات عوامل متعددی دخالت دارند که هر یک از این عوامل میتواند بر روی اندازه ذرات تولیدی و درصد توزیع هر اندازه دخالت داشته باشد. با توجه به تصاویر SEM ذرات



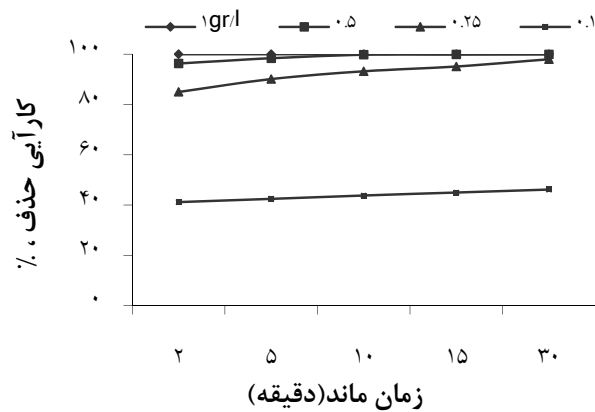
بعد از این واکنش نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر به صورت ذرات سیاه رنگ بسیار ریز ته نشین میشوند. چون این ذرات قابلیت تجمع دارند و در اثر تجمع اندازه آنها و در نتیجه سطح مقطع و واکنش پذیری آنها کاهش میابد برای جلوگیری از تجمع از نشاسته به عنوان ماده تثبیت کننده در سنتز نانو ذرات استفاده گردید. همه این مراحل در شرایط اتمسفری صورت گرفت. بعد از تولید نانو ذرات کارآیی آن در حذف کروم از محیط های آبی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش ها به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH (۳، ۷ و ۱۰)، زمان ماند (۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ دقیقه)، غلظت اولیه کروم (۲۰، ۱۰ و ۳۰ میلی گرم در لیتر)، غلظت نانو ذرات (۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ گرم در لیتر) صورت گرفت. همه آزمایش ها در حالت ناپیوسته در ارلن به حجم ۲۵۰ میلی لیتر انجام شده است. بعد از تکمیل واکنش سوسپانسیون سانتریفیوژ شده و بخش جدا

یافته ها

نتایج حاصل از تاثیر تغییرات غلظت Cr^{6+} (۱۰، ۲۰ و ۳۰) بر کارآیی حذف به وسیله nZVI تولیدی در غلظت های ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ گرم بر لیتر در زمان های تماس ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ دقیقه و در pH های ۳، ۷ و ۱۰ که در مراحل جداگانه و در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته در شکلهای ۳ تا ۶ و جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۲: تصاویر SEM از نانو ذرات آهن سنتز شده

شکل ۳: تاثیر تغییرات غلظت نانو ذرات Fe^0 بر کارایی حذف کروم (VI): $pH=7$, $T=25^{\circ}C$, $C_{Cr} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ جدول ۱: نتایج حاصل از تاثیر تغییرات غلظت nZVI و زمان ماند بر کارایی حذف کروم (VI): $pH=7$ ، غلظت $Cr^{6+} = 10 \text{ mg L}^{-1}$

زمان ماند (min)	غلظت (gr/l)			
	0.1	0.25	0.5	1
2	50/3	94/2	99/1	>99
5	53	97/2	>99	>99
10	55	98/9	>99	>99
15	57/3	>99	>99	>99
30	59/8	>99	>99	>99

شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اولیه کروم کارایی حذف آن کاهش می یابد. بر اساس شکل ۴ مشخص

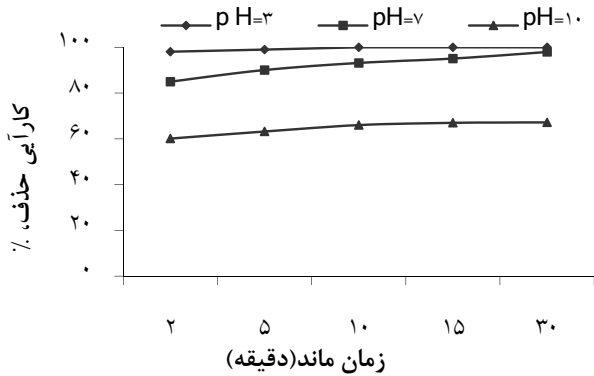
تولیدی و اندازه گیری قطر ذرات دیده می شود که اندازه ذرات تولیدی در مقیاس نانو می باشند. به عنوان نمونه در شکل ۲ قطر دو ذره اندازه گیری شده که با ضربدر مشخص شده اند ۲۹ و ۵۱ نانومتر می باشد.

نتایج حاصل از تغییرات غلظت nZVI بر کارایی حذف کروم (VI)

در این مطالعه از ۴ غلظت nZVI استفاده گردید. اثر تغییرات غلظت nZVI بر کارایی حذف کروم (VI) در pH ثابت ۷ و غلظت 20 mg L^{-1} کروم در فاصله زمانی ۲ تا ۳۰ دقیقه در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت nZVI کارایی حذف کروم افزایش می یابد. به طوری که در شکل شماره ۳ مشاهده می شود در غلظت های بالای ۰/۵ گرم بر لیتر nZVI کارایی حذف کروم بالای ۹۹/۹۹٪ می باشد اما وقتی غلظت nZVI به ۰/۱ گرم بر لیتر می رسد تنها ۴۶/۲٪ از کروم (VI) حذف می گردد. جدول شماره ۱ نتایج حاصل از تاثیر تغییرات غلظت nZVI و زمان ماند بر کارایی حذف کروم (VI) در $pH=7$ ، غلظت $Cr^{6+} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ را نشان می دهد.

نتایج حاصل از تغییرات غلظت اولیه کروم

اثر تغییرات غلظت اولیه کروم بر کارایی حذف آن در $pH=7$ و غلظت ثابت ۰/۲۵ gr/L نانو ذره در شکل ۴ نشان داده



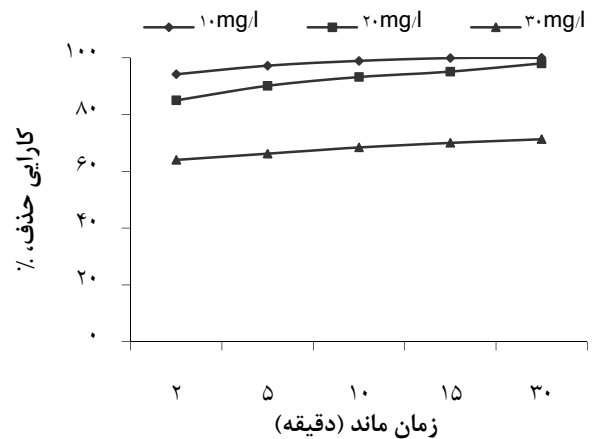
شکل ۶: تاثیر تغییرات pH بر کارایی حذف کروم (VI) با استفاده از نانو ذرات آهن تولیدی: $C_{Fe} = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{Cr} = 20 \text{ mg L}^{-1}$

بحث و نتیجه گیری

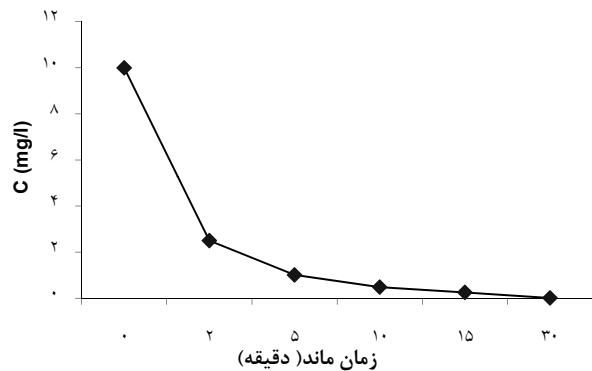
واکنش های ذرات آهن با ظرفیت صفر فرآیندی است که به سطح بستگی دارد بنابراین هر چه اندازه ذره کمتر و سطح مقطع ذره بیشتر شود میزان واکنش پذیری این ذرات افزایش می یابد. بنابراین بعد از سنتز nZVI چون این ذرات قابلیت تجمع دارند و در اثر تجمع، اندازه آن ها و در نتیجه سطح مقطع و واکنش پذیری آنها کاهش می یابد بنابراین برای جلوگیری از تجمع مواد تثبیت کننده مانند نشاسته و کربوکسی متیل سلولز در سنتز nZVI استفاده می شود. واکنش در محدوده وسیعی از pH صورت گرفت و بیشترین کارایی حذف در pH اسیدی به دست آمد زیرا در شرایط اسیدی تشدید خوردگی نانو ذرات آهن صورت می گیرد و باعث افزایش سرعت واکنش می شود. در حالیکه در $\text{pH} = 10$ به دلیل تشکیل $\text{Fe}(\text{OH})_3$ سرعت واکنش کاهش می یابد. مطالعات انجام شده با نتایج حاصل از تحقیق Shao-Feng Niu و همکاران همخوانی دارد. در این مطالعه با کاربرد nZVI مشخص گردید که با کاهش pH از 10 به 3 کارایی حذف کروم (VI) افزایش می یابد (۶). مطالعات انجام شده توسط Huijing Qian نشان داد که با کاهش pH راندمان حذف کروم افزایش می یابد (۱۲).

همچنین از آنجایی که واکنش nZVI در حذف کروم (VI) از واکنش های لحظه ای می باشد در نتیجه بیشترین راندمان حذف کروم (VI) در همان دقایق اولیه می باشد. مطالعه Shao-feng Niu نیز نشان داد که بیشترین کارایی حذف

گردید که با افزایش غلظت کروم از 10 به 30 میلی گرم بر لیتر کارایی حذف آن از 100 به 71/3 درصد کاهش یافته است. جهت تعیین درجه واکنش های صورت گرفته در این بخش از آزمایش ها نمودار غلظت باقی مانده به زمان ماند واکنش های انجام شده نیز رسم گردید که با توجه به شکل نمودار حاصل، واکنش از نوع شبه درجه یک می باشد (شکل ۵).



شکل ۴: نتایج حاصل از تغییرات غلظت کروم بر کارایی حذف آن با استفاده از nZVI تولیدی: $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{Fe} = 0.25 \text{ g L}^{-1}$



شکل ۵: نمودار غلظت به زمان ماند: $C_{Cr} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{Fe} = 0.25 \text{ g L}^{-1}$

نتایج حاصل از تغییرات pH بر کارایی حذف کروم

شکل ۶ نشان می دهد که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با کاهش pH افزایش می یابد. بر اساس این نتایج مشخص گردید که کارایی حذف کروم در pH 3، 7 و 10 بعد از گذشت 30 دقیقه به ترتیب حدود 100، 98 و 71/3 درصد می باشد.

Acid Black با استفاده از نانو ذرات آهن سنتز شده نشان داد که با افزایش غلظت نانو ذرات آهن کارایی حذف افزایش می یابد (۱۵). با توجه به نتایج حاصل از آزمون SPSS در همه موارد $P < 0.05$ می باشد. بنابراین نتیجه می گیریم که بین متغیرهای مورد مطالعه با راندمان حذف کروم (VI) با بیش از ۹۹ درصد اطمینان اختلاف معنی داری وجود دارد. سرعت بالای فرآیند و زمان کوتاه واکنش نشان می دهد که nZVI دارای پتانسیل بالایی در احیای آب های آلوده به کروم می باشد. استفاده از nZVI به دلیل هزینه پایین، تهیه آسان و واکنش سریع جهت تصفیه آلاینده ها در کاهش و حذف محدوده گسترده ای از آلاینده ها موثر می باشد پیش بینی می شود استفاده از نانو ذرات در آینده در مقیاس وسیع صورت پذیرد.

منابع

- Kaul S.N, Lidia S, Kumar A. Waste Water Treatment Technologies and Environment. Daya Publishing House 2004; Vol 2, PP:423-424.
- J. Suwannee, S. Weerapong. Removal of Hexavalent Chromium Aqueous Solutions by Scrap Iron Fillings. Kmitl. J. Tech. Sci. 2006; 6 (1):1-12. Available from: <http://www.kmitl.ac.th/ejkmitl/vol6no1/P1-12.pdf>.
- Guidelines for Drinking-Water Quality. Second Edition 2006 Volume 1, Recommendations, WHO, pp: 208
- Guidelines for Drinking-water Quality. Chromium in Drinking-water, 1996; Vol. 2, WHO, PP:5-6.
- ISIRI. Quality standards of drinking water, Institute of Standards and Industrial Research of Iran, 1997; (1053). <http://www.isiri.org/std/1053.htm>
- Niu. Shao-Feng, Y. Liu, Xu. Xin-hua, et. al. Removal of Hexavalent Chromium Aqueous Solutions by iron nano particles. Zhejiang. J. Univ. Sci B. 2005; 6(10): 1022–1027. Available from: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1390446>
- P. Tanapon, S. Navid, S. Kevin, et. al. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. J. Environ. Tech. Sci. 2007; 41:284-290. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es061349a>.
- Sung HJ, Francis I. Nanotechnology for Environmental Remediation. Published by Birkhäuser, 2006; PP: 5-25.
- M. Tina, Z. Wei-Xian. Environmental technology at the nanoscale. J. Environ. Tech. Sci. 2003; 2:103-104. Available from: http://www.nano.gov/html/res/GC_ENV_PaperZhang_03-0304.pdf.
- X. Zhong, Z. Dongye, p. Gang. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles. J. Wat. Res. 2007; 41: 3497 – 3505.
- Eaton AD, Clesceri LA, Greenberg E. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. New York: APHA, AWWA, WEF, 1998.
- H. Qian, WU. Yanjun, LIU. Yong, et. al. Kinetics of hexavalent chromium reduction by iron metal. China. J. Environ. Engin. Sci. 2008; 2(1): 51-56. Available from: <http://www.springerlink.com/content/9j110g637u080n25/fulltext.pdf>.
- Ch. Shiao-Shing, Yu. Chih-Cheng, Li. Chi-Wang. Reduction of chromate from electroplating wastewater from pH 1 to 2 using fluidized zero valent iron process. J. Hazard. Mate. 2007; 142: 362-367. Available from: http://www.find-health-articles.com/rec_pub_16987595.

14. Q. Xiao, L.Li, G. Derick. et.al. Stabilization of biosolids with nanoscale zero-valent iron (nZVI). *J. Nanoparticle. Res.* 2007; 9:233–243. Available from: <http://www.springerlink.com/content/5g01131hr3626685>.
15. Sh. Hung-Yee, Ch.Ming-Chin, Yu. Hsing-Hung, et.al. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J. Colloid .Interface Sci.* 2007; 314: 89-97.

Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticles

Rahmani AR.¹, *Norozi R.², Samadi MT.³, Afkhami A.⁴

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences

² Department of Environmental Health Engineering Department. Hamadan University of Medical Sciences

³ Department of Environmental Health Engineering. Hamadan University of Medical Sciences

⁴ Department of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamadan

Received 6 December 2008; Accepted 14 January 2009

ABSTRACT

Background and Objectives: Groundwater treatment by nano particles has received increasing interest in recent years. Chromium is a commonly identified contaminant in soils and groundwater. Zero-valent iron, as a natural reduction agent can be used in controlling of contaminated sites. The aim of this research is investigation of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by using of iron nano particles the effective parameters.

Materials and Methods: In this research the synthesized of the iron nano particles has performed by addition of NaBH_4 to $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution and Cr(VI) reduction efficiency in Batch system was studied. Also the impact of the important field parameters including pH, initial chromium concentration, nano zero valent iron concentration and retention time were investigated.

Results: The results of this research showed that synthesized particles were in nano scale. In pH=3, chromium inlet concentration of 10 mg L^{-1} , nano zero valent iron concentration 0.5 g L^{-1} and 2 minute retention time, 100% of Cr(VI) was removed.

Conclusion: The concentration of nano zero valent iron had significant effect on the reduction of Cr(VI). The reaction occurred in a wide range of pH value and the reaction efficiency increased significantly with decreasing initial pH. The significant removal efficiency, high rate of process and short reaction time were showed that iron nano particles have significant potential in removal of Cr(VI) from contaminated water.

Key words: Hexavalent chromium, Iron nano particles, aqueous solution

*Corresponding Author: Dr.norozi@yahoo.com

Tel: +98 811 82260661 Fax: +98 811 8255301