

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی فرایندهای $UV/H_2O_2/SiO_2$ و $UV/H_2O_2/ZrO_2$ در حذف نیکل از محیط‌های آبی

محمد حیدری فارسانی^{۱*}، مهدی احمدی مقدم^۲، محمد شیرمردی^۳، نظام‌الدین منگلی زاده^۴، آرش حیدری فارسانی^۵، ابوالفضل نعیم آبادی^۶

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

^۲ استادیار، مرکز تحقیقات فن آوریهای زیست محیطی و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
^۳ دانشجوی دوره دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

^۴ کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
^۵ کارشناس بهداشت حرفه‌ای، گروه بهداشت حرفه‌ای و مسئول ایمنی و بهداشت شرکت فرآورده‌های غذایی و قند چهار محال، هفشجان، هفشجان، اهواز، اهواز، ایران
^۶ مربی، دانشجوی دوره دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

* نویسنده مسئول: اهواز، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط
پست الکترونیک: heidarimfar@gmail.com

وصول: ۹۲/۴/۱۰ اصلاح: ۹۲/۵/۹ پذیرش: ۹۲/۶/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: نیکل یکی از آلاینده‌های مهم ناشی از صنایع مختلف مانند آبیاری و باطری سازی می‌باشد که حضور آن در محیط زیست مخاطره انگیز است. مطالعه حاضر بر روی حذف نیکل با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته در حضور نانو ذرات زیرکونیا، سیلیکا و پر اکسید هیدروژن از محلول‌های مایه متمرکز می‌باشد.

مواد و روش کار: پس از ساخت پایلوت، کارایی فرایندهای $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و $UV/H_2O_2/SiO_2$ در حذف نیکل مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهایی مانند زمان تابش، pH، غلظت نیکل، دوزاژ پر اکسید هیدروژن و مقدار نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفت. پس از تعیین شرایط بهینه راندمان حذف نیکل از فاضلاب واقعی نیز مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: با افزایش زمان تماس و مقدار نانو ذرات راندمان فرایندها افزایش یافت. افزودن پر اکسید هیدروژن تا مقدار $0/6\text{ ml}$ راندمان فرایندهای $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و $UV/H_2O_2/SiO_2$ در حذف نیکل را به ترتیب ۷۲/۲ درصد و ۹۰/۸ درصد بهبود بخشید و مقادیر مازاد بر $0/6\text{ ml}$ راندمان فرایندهای مذکور را به ترتیب ۴۱ درصد و ۵۵ درصد کاهش داد. مقدار pH بهینه برای هر دو فرایند ۸ تعیین شد. بیشترین میزان راندمان حذف نیکل از فاضلاب واقعی توسط فرایندهای $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و $UV/H_2O_2/SiO_2$ به ترتیب ۶۰/۶ درصد و ۶۹ درصد بود.

نتیجه گیری: نتایج نشان داد که از فرایندهای $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و $UV/H_2O_2/SiO_2$ به طور موثری در حذف نیکل از محیط‌های آبی می‌توان استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، نانو ذره دی اکسید سیلیکون، نانو ذره دی اکسید زیرکونیوم، پر اکسید هیدروژن، نیکل

مقدمه

بیست و چهارمین عنصر فراوان در پوسته زمین می‌باشد.

فلز نیکل به دلیل داشتن ویژگی‌های همچون انعطاف پذیری بالا، رسانایی گرمایی خوب، مقاومت بالا و هدایت

نیکل یک فلز سفید نقره‌ای با عدد اتمی ۲۸ است که تقریباً ۰/۰۰۹ درصد پوسته زمین را تشکیل داده و جزء

الکتریکی مناسب، بیشتر در صنایع آبکاری و پوشش دهی فلزات، صنایع باتری سازی و غیره مورد استفاده قرار گرفته و از راه‌های طبیعی و فعالیت‌های انسانی وارد محیط زیست می‌شود. فلز نیکل در مقادیر بالا باعث ایجاد مشکلات سلامتی مانند مشکلات ریوی، درماتیت آلرژیک، حساسیت، آسیب‌های عصبی و غیره می‌شود. از این رو سازمان جهانی بهداشت حداکثر غلظت آلاینده نیکل را در آب آشامیدنی $0/01$ میلی گرم بر لیتر توصیه کرده است [۲، ۱].

برای حذف فلز نیکل روش‌های مختلفی همچون ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، تعویض یون، الکترو دیالیز، جذب و فتولیز پیشنهاد شده است [۲-۴]. هر کدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی می‌باشند، به طور مثال روش‌های فیزیکی شیمیایی گران قیمت بوده و به سرمایه گذاری زیاد برای ساخت و بهره برداری نیاز دارند و در بسیاری موارد با کمک این روش‌ها امکان دستیابی به استانداردهای قانونی تخلیه پساب وجود ندارد، ضمناً این روش‌ها در جاهایی که غلظت فلزات سنگین بالا است کاربرد دارند و اگر غلظت فلزات سنگین در فاضلاب کم باشد، این تکنولوژی‌ها اثر بخشی لازم را ندارد. روش‌های بیولوژیک نیز علی رغم اینکه تکنولوژی پاک محسوب می‌شود دارای معایبی چون نیاز به توده عظیمی از باکتری‌های خو گرفته و زمان نسبتاً زیاد جهت حذف نیکل می‌باشد. از این رو برای حذف موثر فلزات سنگین همچون فلز نیکل از آب و فاضلاب نیاز مبرمی به توسعه روشی جدید، موثر و اقتصادی وجود دارد. یکی از این رویکردهای جدید جهت تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. یکی از این فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته استفاده از نانو ذرات به همراه پر اکسید هیدروژن می‌باشد. معمول‌ترین نانو ذرات مورد استفاده نانو ذراتی مانند TiO_2 , ZnO , CdS , SiO_2 , Al_2O_3 و WO_3 می‌باشند [۵-۹]. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از تولید رادیکال هیدروکسیل ($OH^\cdot$) ترکیباتی که به وسیله اکسید کننده‌های متداول از قبیل ازن و کلر اکسید نمی‌شوند از بین می‌روند. رادیکال هیدروکسیل در محیط‌های آبی با استفاده از H_2O_2

UV/ZrO_2 , UV/TiO_2 , UV/H_2O_2 و سایر روش‌ها تولید می‌شود [۲]. معمولاً اشعه ماوراء بنفش به عنوان منبع نور استفاده می‌شود. این فرایند بر اساس جذب انرژی (مرئی و UV) توسط مواد جامد (نیمه رسانا) می‌باشد. واکنش تجزیه در فاز درونی بین مایع و ماده جامدی (نانو ذرات) که توسط نور برانگیخته شده است اتفاق می‌افتد. سطوح ماده نیمه هادی (نانو ذرات) که به طور غیر همگن پراکنده شده است، محیط ثابتی را برای تأثیر واکنش پذیری شیمیایی در دامنه گسترده‌ای از مواد جذب شده فراهم می‌کند. نانو ذره دی اکسید زیر کونیم (ZrO_2) دارای مشخصاتی مانند خاصیت کاتالیستی می‌باشد که برای بسیاری موارد کاربرد دارد [۸]. این نانو ذره با اندازه ۲۰ نانومتر و سطح ویژه بیشتر از ۲۵ مترمربع بر گرم کاتالیست مناسبی به شمار می‌آید. نانو ذره دی اکسید سیلیکون نیز به دلیل سطح ویژه بالا (۶۰۰ متر مربع بر گرم) و اندازه ۱۰ نانومتر دارای کاربردهای کاتالیستی می‌باشد [۹].

سمرقندی و همکاران از روش فتوکاتالیز $UV/TiO_2/H_2O_2$ برای حذف کادمیوم و سرب استفاده کردند [۱۰]. در پژوهشی دیگر ساکوب^۱ و همکاران بر روی حذف رنگ توسط فرایند $UV/TiO_2/H_2O_2$ پژوهشی انجام دادند [۱۱]. ملکوتیان و همکارش از نانو ذرات سیلیکا و زیرکونیا در شرایط عدم استفاده از پر اکسید هیدروژن در حذف نیکل استفاده کردند [۹]. در مطالعه دیگر حیدری و همکاران بر روی فعالیت نانو ذره سیلیکای دارای عامل آمینو در حذف سرب و کادمیوم و نیکل پژوهشی انجام دادند که راندمان بالای ۹۵ درصد در $pH=3$ و مقدار ۲۰ گرم در لیتر جاذب بدست آمد [۱۲]. در بررسی‌های انجام شده توسط Li و همکاران در سال ۲۰۱۲ بر روی تأثیر H_2O_2 بر روی تجزیه متیل اورانژ توسط نانو ذره TiO_2 نتایج حاکی از آن است که زمانی که از H_2O_2 استفاده شود راندمان فرایند مذکور افزایش یافت [۱۳].

با توجه به اینکه روش‌های معمول حذف نیکل به دلیل کارایی پایین و همچنین هزینه نسبتاً بالا دارای محدودیت‌های خاص خود می‌باشند، امروزه فرایندهای

انجام گرفت، هدف از ساخت محفظه ثانویه کاهش دمای حاصل از تابش لامپ UV، توسط جریان مداوم آب بود (۹). لامپ UV (فشار متوسط با طول موج ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر) دقیقاً بالای محفظه اصلی تعبیه شد. به منظور اینکه تابش به طور مؤثرتری انجام شود کل دیواره خارجی راکتور توسط فویل آلومینیوم پوشانده شد. از یک همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm در طول آزمایش جهت مخلوط کردن نانو ذرات و پروکسید هیدروژن با محلول حاوی نیکل استفاده شد. شکل ۱ آنالیز XRD و TEM نانوذرات دی اکسید سیلیکون و دی اکسید زیرکونیوم را نشان می‌دهد.

آزمایش‌ها با استفاده از نانو ذره زیرکونیا و سیلیکا و پروکسید هیدروژن در محدود pH های مختلف با توجه به مطالعات پیشین (۳، ۷، ۸) انجام شد.

تنظیم pH نیز با استفاده از محلول ۰/۱ نرمال اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم صورت گرفت. برای انجام این آزمایش ابتدا محلول نیکل از طریق حل کردن مقداری از نیترات نیکل در آب مقطر بدون یون جهت تهیه محلول استوک ۱۰۰۰ ppm بدست آمد، سپس غلظت‌های مختلف از این محلول استوک تهیه شد. بعد از تهیه این محلول با ثابت نگه‌داشتن دیگر متغیرها مانند زمان ماند و مقدار نانو ذره و پروکسید هیدروژن، مقدار بهینه pH تعیین شد.

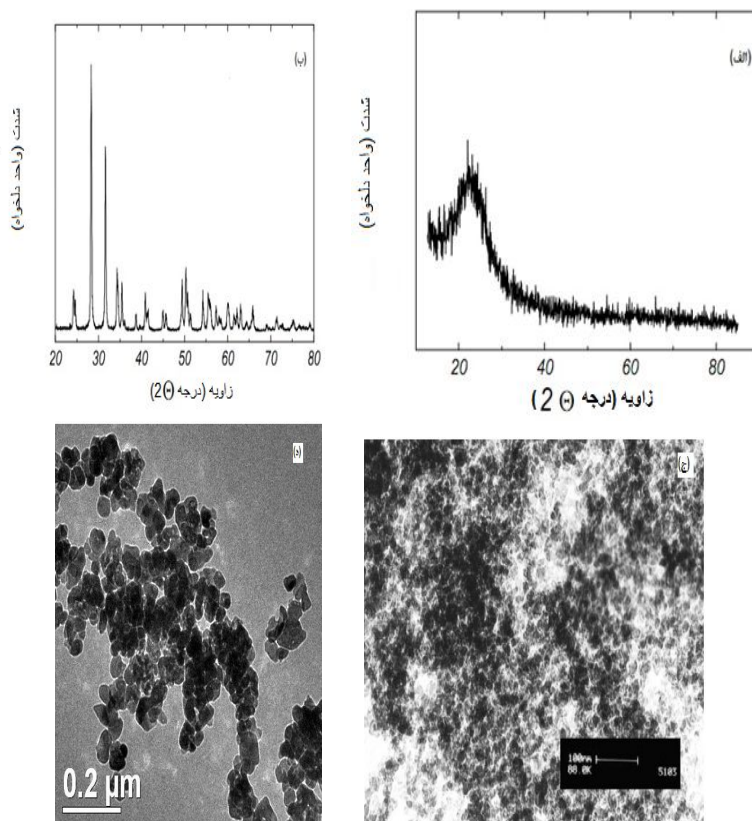
پس از اینکه pH بهینه تعیین شد (pH متر- HANNA PH 211 (Microprocessor PH meter ساخت کشور ایتالیا) مقادیر مختلف نانو ذره زیرکونیا و سیلیکا در محدوده ۴-۲۵ میلی گرم بر لیتر افزوده شده و مقدار بهینه آن‌ها بدست آمد. در pH بهینه و مقدار نانو ذره بهینه بدست آمده از مراحل قبل تأثیر میزان پروکسید هیدروژن در محدوده ۱-۱۰ میلی لیتر بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت.

در pH بهینه، مقدار نانو ذره بهینه و مقدار آب اکسیژنه بهینه بدست آمده از مراحل قبل، تأثیر غلظت نیکل در محدوده ۳۰-۵ میلی گرم بر لیتر (غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش بر روی یک نمونه واقعی فاضلاب تحت شرایط بهینه (pH بهینه، مقدار نانو ذره سیلیکا بهینه و مقدار آب

اکسیداسیون پیشرفته به دلیل کارایی بسیار بالا و همچنین عدم ایجاد آلودگی ثانویه بسیار مورد توجه قرار گرفته و برای حذف انواع مختلفی از آلاینده‌ها مورد توجه قرار می‌گیرند. از آنجا که یکی از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلوده‌کننده‌های زیست محیطی، آلودگی‌های ناشی از یون‌های فلزات سنگین موجود در پساب‌های واحدهای صنعتی بوده و همچنین در بسیاری از کشورهای جهان سوم و همچنین کشورهای در حال توسعه مثل کشور خودمان، کنترل مناسبی بر سیستم‌های خروجی پساب که وارد محیط زیست می‌شوند، صورت نمی‌گیرد. با توجه به این که در ایران نیز نیکل از طریق پساب تولیدی از صنایع الکترونیک، سکه زنی، جواهرسازی، رنگ سازی، ساخت استیل‌های ضد زنگ و غیره به محیط زیست، آب‌های سطحی و زیر زمینی وارد می‌شود، لزوم حذف این فلز سنگین از آب‌های زیرزمینی و سطحی ایران نیز محسوس می‌باشد، لذا با توجه به مشکلات و اهمیت اثرات شناخته شده مواجهه با فلز نیکل از طریق آب شرب و همچنین کم بودن مطالعات در زمینه استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته UV/H₂O₂/ZrO₂ و UV/H₂O₂/SiO₂ جهت حذف نیکل، نهایتاً مطالعه حاضر با هدف گسترش یک تکنولوژی مقرون به صرفه و موثر برای حذف فلز نیکل از آب‌های آلوده از طریق به کار گیری فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته UV/H₂O₂/ZrO₂ و UV/H₂O₂/SiO₂ می‌باشد.

روش کار

مطالعه کاربردی است که در یک مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. نانو ذره زیرکونیا (ZrO₂-monoclinic) و سیلیکا (SiO₂) از شرکت نانو پارس لیما و بقیه مواد شیمیایی مورد استفاده شامل پروکسید هیدروژن (۳۵٪) و نیترات نیکل از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. این مطالعه با استفاده از یک راکتور در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. راکتور مذکور شامل محفظه اصلی (محفظه واکنش) که دارای حجم مفیدی برابر با ۳۰۰ میلی لیتر بود که کل مراحل آزمایش در آن انجام گرفت و محفظه ثانویه که محفظه اصلی را در بر گرفته و دارای حجم مفید ۵ لیتر بود که آب به طور مداوم درون این محفظه جریان داشت. با توجه به اینکه آزمایشات در دمای ثابت (۲ ± ۲۲)



شکل ۱: آنالیز XRD (الف- نانو ذره سیلیکا، ب- نانو ذره زیرکونیا) و TEM (ج- نانو ذره سیلیکا، د- نانو ذره زیرکونیا)

حداقل تکرار ۲ بار، تعداد کل نمونه‌ها ۱۴۰ نمونه سنتتیک بود. با توجه به اینکه آزمایشات بر روی نمونه واقعی نیز انجام شد در نتیجه پس از اینکه شرایط بهینه توسط محلول سنتتیک بدست آمد آزمایشات بر روی فاضلاب واقعی نیز انجام شد. راندمان فرایندهای مذکور توسط فرمول زیر محاسبه گردید.

$$E\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

که در این رابطه، $E\%$: کارایی فرایند (%/)، C_0 : غلظت اولیه نیکل (mg/L) و C_e : غلظت نیکل پس از انجام آزمایش (mg/L) می باشد. نتایج بدست آمده توسط نرم افزار SPSS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

اکسیژنه بهینه که از آزمایش بر روی فاضلاب سنتتیک بدست آمده است) نیز در زمان‌های مختلف (۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه) دنبال شد.

پس از اتمام آزمایش نمونه‌ها جهت جداسازی نانو ذرات از محلول به مدت ۳۰ دقیقه در ۳۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ (مدل Centrifuge-150 ساخت آلمان) شدند و سپس جهت تعیین غلظت باقی‌مانده نیکل، محلول صاف شده توسط فیلتر ۰/۴۵ میکرون، از روش طیف سنجی جذب اتمی (مدل Philips-PU 9100X ساخت کشور هلند) بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب استفاده شد [۱۴]. در طراحی آزمایش‌ها، با تغییر یک متغیر و ثابت نگه‌داشتن دیگر متغیرها تعداد نمونه‌های لازم در این مطالعه ۷۰ نمونه می‌باشد و با

یافته‌ها

نمودار ۱ (الف وب) تأثیر pH را در کارایی فرایند نمودار ۱ (الف وب) تأثیر pH را در کارایی فرایند $UV/H_2O_2/SiO_2$ و $UV/H_2O_2/ZrO_2$ در حذف نیکل نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد با افزایش زمان ماند میزان تجزیه در هر دو فرایند افزایش یافت و زمان بهینه برای هر دو فرایند زمان ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. بیشترین راندمان حذف نیکل توسط فرایندهای $UV/H_2O_2/SiO_2$ و $UV/H_2O_2/ZrO_2$ در $pH=8$ بدست آمد. که به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. در زمان ۶۰ دقیقه، غلظت نیکل 20 mg/L ، نانو ذره 5 g/L ، مقدار پر اکسید هیدروژن 5 ml و $pH=8$ راندمان فرایند $UV/H_2O_2/SiO_2$ و $UV/H_2O_2/ZrO_2$ در حذف نیکل به ترتیب ۶۶/۶ درصد و ۸۷/۶ درصد بود.

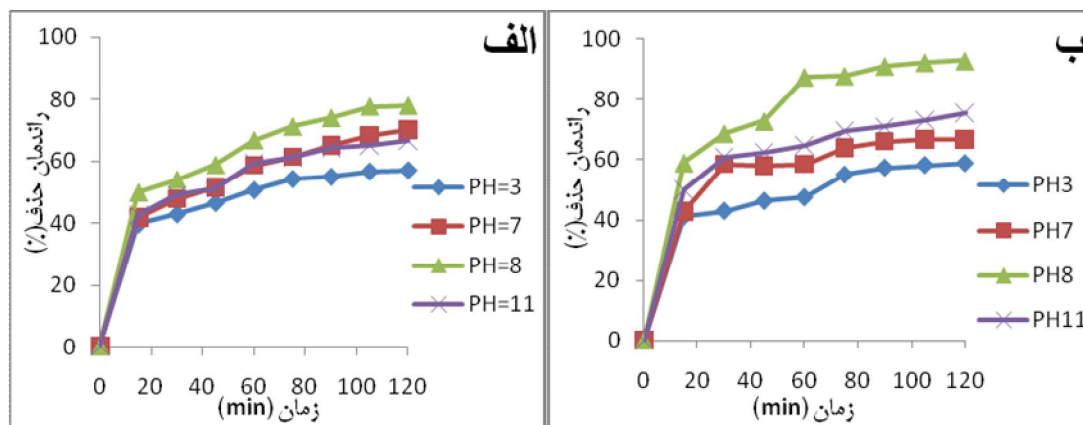
نمودار ۲ کارایی تأثیر غلظت نانو ذره دی اکسید سیلیکون و دی اکسید زیر کونیوم را در حذف نیکل نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد غلظت بهینه زیرکونیا و سیلیکا در این نمودار به ترتیب ۵/۱ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر می‌باشد.

نمودار ۳ تأثیر غلظت پر اکسید هیدروژن بر کارایی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و

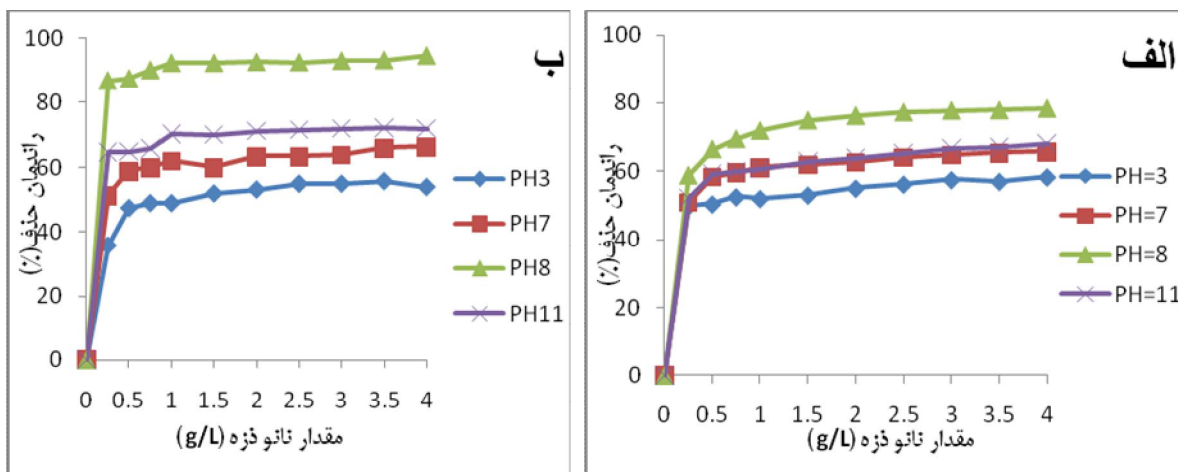
$UV/H_2O_2/SiO_2$ در حذف نیکل را نشان می‌دهد. میزان پر اکسید هیدروژن بهینه 6 ml می‌باشد؛ و در این شرایط کارایی حذف نیکل در فرایند $UV/H_2O_2/SiO_2$ و $UV/H_2O_2/ZrO_2$ ، به ترتیب ۹۰/۸ و ۷۲/۲ درصد می‌باشد.

میزان کارایی فرایندهای $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و $UV/H_2O_2/SiO_2$ در حذف غلظت‌های مختلف نیکل در نمودار ۴ (الف وب) نشان داده شده است. با افزایش غلظت نیکل میزان راندمان فرایندهای فوق کاهش یافت به طوری که با افزایش غلظت از ۵ به ۳۰ میلی گرم راندمان فرایندهای $UV/H_2O_2/SiO_2$ و $UV/H_2O_2/ZrO_2$ به ترتیب از ۱۰۰ به ۷۳/۳ درصد و از ۸۹/۷ به ۶۰/۵ درصد کاهش پیدا کرد.

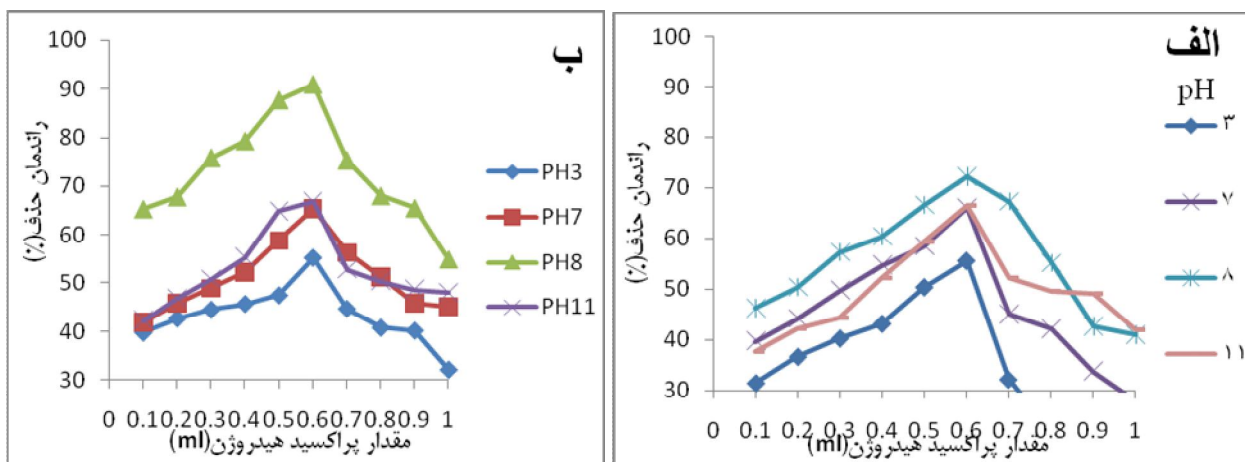
نمودار ۵ کارایی فرایندهای $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و $UV/H_2O_2/SiO_2$ در حذف نیکل از فاضلاب واقعی را نشان می‌دهد. با افزایش زمان ماند از ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه کارایی حذف نیکل توسط فرایندهای $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و $UV/H_2O_2/SiO_2$ به ترتیب از ۳۷/۳ به ۶۰/۶ و از ۴۲ به ۶۹ افزایش یافت.



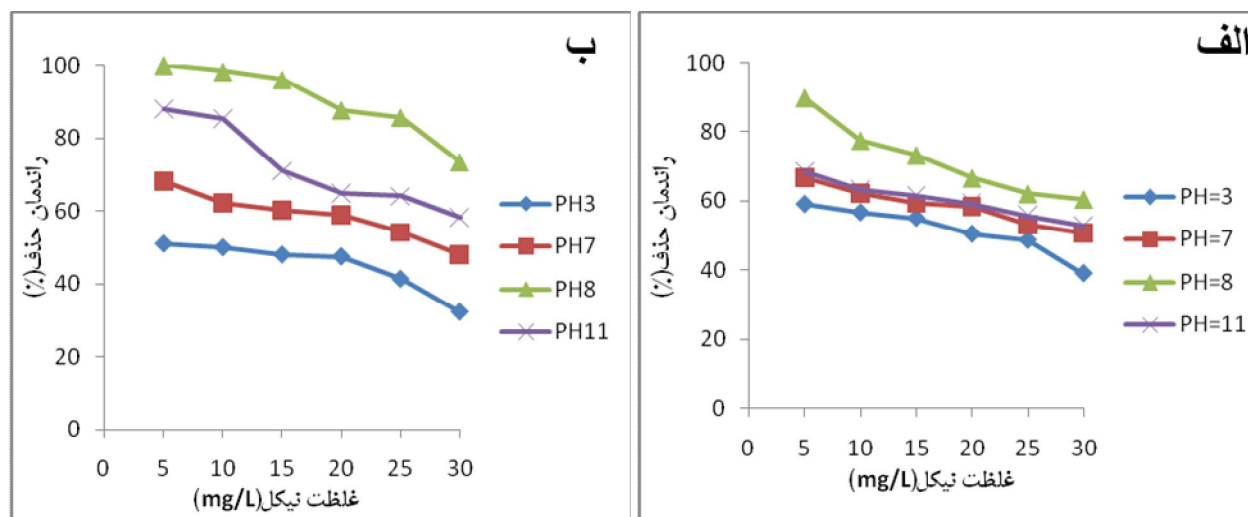
نمودار ۱: تأثیر pH در کارایی فرایند $UV/H_2O_2/SiO_2$ و $UV/H_2O_2/ZrO_2$ در حذف نیکل (میزان نانو ذره 5 g/L ، مقدار پر اکسید هیدروژن 5 ml و غلظت نیکل 20 mg/L)



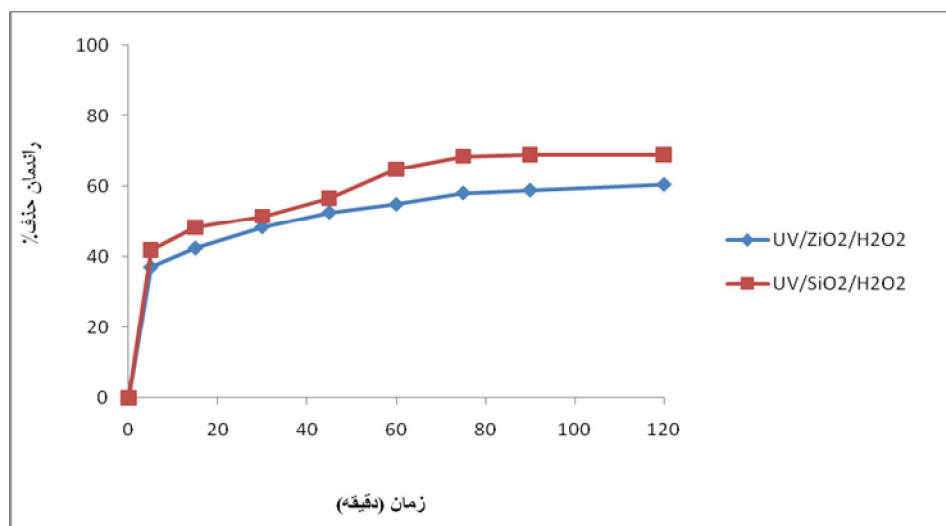
نمودار ۲: تأثیر غلظت نانو ذرات دی اکسید زیر کونیوم (الف) و دی اکسید سیلیکون (ب) در حذف نیکل
(غلظت نیکل ۲۰ mg/L، مقدار پر اکسید هیدروژن ۵ ml و ۳، ۷، ۸ و ۱۱ pH)



نمودار ۳: تأثیر غلظت پر اکسید هیدروژن بر کارایی فرایندهای UV/H₂O₂/ZrO₂ و UV/H₂O₂/SiO₂ در حذف نیکل



نمودار ۴: تأثیر غلظت اولیه نیکل بر کارایی فرایندهای UV/H₂O₂/ZrO₂ و UV/H₂O₂/SiO₂ در حذف نیکل

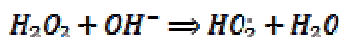


نمودار ۵: میزان کارایی فرایندهای UV/H₂O₂/SiO₂ و UV/H₂O₂/ZrO₂ در حذف نیکل از فاضلاب واقعی (غلظت نیکل ۲۸ mg/L و مقدار بهینه نانو ذره زیر کونیا و سیلیکا به ترتیب ۰.۰۵ و ۰.۰۲۵ g/L و pH=۸)

بحث

بیشترین راندمان حذف نیکل تحت شرایط بهینه توسط فرایندهای UV/H₂O₂/SiO₂ و UV/H₂O₂/ZrO₂ به ترتیب ۶۶/۶ درصد و ۸۶/۶ درصد بود. همان گونه که در نمودار ۱ (الف و ب) نشان داده شده است، کارایی فرایندهای UV/H₂O₂/SiO₂ و UV/H₂O₂/ZrO₂ در حذف نیکل در pH ۸ بیشترین راندمان را نشان داده است، که این pH به عنوان pH بهینه انتخاب شد. با افزایش pH تا ۸ راندمان فرایندهای UV/ZrO₂/H₂O₂ و UV/H₂O₂/SiO₂ افزایش پیدا کرد ولی افزایش pH از ۸ به ۱۱ راندمان فرایند را کاهش داد. کاهش راندمان در مقادیر pH بیشتر از ۸ به دلیل تجزیه پر اکسید هیدروژن به اکسیژن و مولکول آب می باشد که نتایج با یافته های چو^۱ در هنگ کنک که بر روی حذف علف کش دیکاما با استفاده از تجزیه فتوکاتالیستی TiO₂ به همراه پر اکسید هیدروژن صورت گرفت هم خوانی دارد [۱۵]. در مطالعه ای که سمرقندی و همکاران بر روی حذف آلاینده های کادمیوم، فتل، و سرب توسط فرایند UV/TiO₂/H₂O₂ انجام دادند شرایط قلبایی شرایط مناسبی برای حذف آلاینده های ذکر شده انتخاب شد [۱۰]. با افزایش مقدار نانو ذره کارایی حذف نیکل افزایش یافته اما در غلظت های بیش از ۵ g/L / (غلظت بهینه) (نمودار ۲ الف و ب) کارایی حذف افزایش بسیار جزئی را نشان می دهد که به دلیل کاهش شدت لامپ UV می باشد. نتایج با یافته های سبینی و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی کروم و نیکل دو ظرفیتی انجام دادند هم خوانی دارد [۲]. همان گونه که در شکل ۳ (الف و ب) نشان داده شد، راندمان حذف نیکل توسط فرایند UV/ZrO₂/H₂O₂ و UV/H₂O₂/SiO₂ (در pH=۸ و غلظت ۵ g/L / نانو ذره زیرکونیا، و ۲۵ g/L / نانو ذره سیلیکا) با افزایش مقدار پر اکسید هیدروژن از ۱/ به ۶ ml به ترتیب از ۴۶/۲ به ۷۲/۲ درصد و از ۶۵/۳ به ۹۰/۸ درصد افزایش یافت، ولی با افزایش مقادیر بیشتر پر اکسید هیدروژن از ۶/ به ۱ ml راندمان فرایندهای اشاره شده به ترتیب به ۴۱ درصد و ۵۵ درصد کاهش یافت. در مقادیر بیش از حد پر اکسید هیدروژن رادیکال های هیدروپراکسیل که فعالیت کمتری

دارند تشکیل می شود (واکنش ۱) و مقادیر مازاد رادیکال هیدروکسیل از طریق دایمر شدن مجدداً به پر اکسید هیدروژن تبدیل می شود (واکنش ۲). با توجه به واکنش های ۳ تا ۵ رادیکال های هیدروپرواکسیل در واکنش اکسیداسیون شرکت نمی کنند و دست خوش واکنش های زنجیره ای زیر قرار گرفته و پر اکسید هیدروژن به آنیون های HO₂⁻ و O₂⁻ تجزیه می شود [۱۵-۱۷].



(۱)



(۲)



(۳)



(۴)



(۵)

نمودار ۴ (الف و ب) در بررسی تأثیر غلظت اولیه نیکل بر روی کارایی فرایندهای UV/H₂O₂/ZrO₂ و UV/H₂O₂/SiO₂ در حذف نیکل نشان می دهد که کارایی حذف نیکل با افزایش غلظت اولیه نیکل کاهش یافت. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت اولیه مولکول های نیکل بیشتری روی سطح نانو ذره جذب می شود و از واکنش مولکول های نیکل با حفره های فوتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسیل به دلیل عدم تماس مستقیم بین آن ها جلوگیری می کند. نتایج با یافته های ملکوتیان و همکارش در سال ۲۰۱۲ هم خوانی دارد [۹].

در بررسی کاهش راندمان فرایندهای UV/H₂O₂/ZrO₂ و UV/H₂O₂/SiO₂ در حذف نیکل از فاضلاب واقعی می توان چنین عنوان کرد که میزان راندمان این فرایندها برای حذف نیکل از فاضلاب واقعی نسبت به فاضلاب سنتتیک کمتر بود. با توجه به اینکه در فاضلاب واقعی آلاینده های دیگر بجز نیکل نیز حضور دارند در نتیجه تعدادی از رادیکال های هیدروکسیل تولیدی صرف اکسید کردن این آلاینده ها می شوند [۹].

نتیجه گیری

کارایی فرایندهای $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و $UV/H_2O_2/SiO_2$ در حذف نیکل از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت و اثر متغیرهایی مانند زمان تابش، pH، غلظت نیکل، دوزاژ پر اکسید هیدروژن و مقدار نانو ذرات بررسی شد.

نتایج حاصله نشان داد که با افزایش زمان تماس و مقدار نانو ذرات راندمان فرایندها افزایش یافت. بیشترین میزان راندمان حذف نیکل از فاضلاب واقعی توسط فرایندهای $UV/H_2O_2/ZrO_2$ و $UV/H_2O_2/SiO_2$ به ترتیب ۶۰/۶ و ۶۹ درصد بود و همچنین راندمان فرایندهای مذکور برای حذف نیکل از فاضلاب واقعی نسبت به فاضلاب سنتتیک کمتر بود.

در پایان می‌توان چنین عنوان کرد که استفاده از پر اکسید هیدروژن در ترکیب با نانو ذرات ذکر شده می‌تواند به عنوان روشی موثر در حذف آلاینده‌های فلزی از جمله نیکل کاربرد داشته باشد. البته باید عنوان نمود که در غلظت‌های بالای نیکل در فاضلاب‌های صنعتی قبل از روش‌های مذکور نیاز به روش‌های پیش تصفیه می‌باشد تا غلظت نیکل را کاهش داده تا تأثیر فرایندهای مذکور در حذف نیکل افزایش یابد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی معاونت توسعه پژوهش و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز به شماره طرح ۶۷ S ۹۱ انجام گرفته است که بدین وسیله نویسندگان مقاله مراتب سپاسگزاری خود را اعلام می‌دارند.

References

1. Joshi KM, Patil BN, Shirsath DS, Shrivastava VS, Photocatalytic removal of Ni (II) and Cu (II) by using different semiconducting materials, Adv Appl Sci Res. 2011;2:445-454.
2. ShirzadSiboni M, Samadi M.T, Rahmani A.R, Khataee A.R, Bordbar M, M.R S. Photocatalytic Removal of Hexavalet Chromium and Divalent Nickel from Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles. Iran J Health Environ 2010;3(3):261-270.
3. Kabra K, Chaudhary R, Sawhney R, Solar photocatalytic removal of Cu (II), Ni (II), Zn (II) and Pb (II): Speciation modeling of metal-citric acid complexes, Journal of hazardous materials 2008;155(3):424-432.
4. Rajic N, Stojakovic D, Jovanovic M, Logar NZ, Mazaj M, Kaucic V, Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite. Applied Surface Science 2010;257(5):1524-1532.
5. Gondal M, Sayeed M, Alarfaj A, Activity comparison of Fe_2O_3 , NiO , WO_3 , TiO_2 semiconductor catalysts in phenol degradation by laser enhanced photo-catalytic process, Chemical physics letters, 2007;445(4-6):325-330.
6. Czech B, Effect of H_2O_2 Addition on Phenol Removal from Wastewater Using

TiO_2/Al_2O_3 as Photocatalyst, Polish J of Environ Stud. 2009;18(6):989-993.

7. Salinas-Guzmán R, Guzmán-Mar J, Hinojosa-Reyes L, Peralta-Hernández J, Hernández-Ramírez A, Enhancement of cyanide photocatalytic degradation using sol-gel ZnO sensitized with cobalt phthalocyanine, Journal of sol-gel science and technology 2010;54(1):1-7.
8. López T, Alvarez M, Tzompantzi F, Picquart M, Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4, 6-trichlorophenol with ZrO_2 and Mn/ZrO_2 sol-gel materials, Journal of sol-gel science and technology 2006;37(3):207-211.
9. Malakootian M, Hashemi Cholicheh M, Survey of Photocatalytic Processes Efficacy Using Silica and Zirconia Nanoparticles in the Bivalent Nickel Removal of Aqueous Solutions and Determining the Optimum Removal Conditions, JOURNAL OF MAZANDARAN UNIVERSITY OF MEDICAL SCIENCES 2012;22(93):87-96[Persian]
10. Samarghandi M, Nouri J, Mesdaghinia A, Mahvi A, Nasser S, Vaezi F, Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of $UV/TiO_2/H_2O_2$ processes, Int J Environ Sci Tech. 2007;4(1):19-25[Persian]
11. Saquib M, Abu TM, Haque M, Muneer M, Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using $UV/TiO_2/H_2O_2$ process, Journal of

- environmental management 2008;88(2):300-306.
12. Heidari A, Younesi H, Mehraban Z, Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, Chemical Engineering Journal 2009;153(1):70-79[Persian]
13. Hong L, Na Y, Wenjie Z, Influences of H₂O₂ on degradation of Methyl orange on TiO₂ AND mixture of TiO₂ and HZSM-5. Adv Mater Res. 2012;485:357-360.
14. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed. Washington DC: APHA, AWWA, WEF,; 1998.
15. Chu W, Wong C, The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations, Water research, 2004;38(4):1037-1043.
16. Malhotra S, Pandit M, Kapoor J, Tyagi D, Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H₂O₂ process, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2005;80(1):13-19.
17. Monteagudo J, Duran A, Guerra J, Garcia-Pena F, Coca P, Solar TiO₂-assisted photocatalytic degradation of IGCC power station effluents using a Fresnel lens, Chemosphere, 2008;71(1):161-167.

Original Article

The effectiveness of the UV/H₂O₂/UV/H₂O₂ and ZrO₂/SiO₂ processes in removal of the nickel from the aqueous environments

Heidari Farsani M*¹, Ahmadi Moghaddam M², Shirmardi M³, Mengelizadeh N⁴, Heidari Farsani A⁵, Naeimabadi A⁶

¹MS student in Environmental Health Engineering, Member of student Research Committee, Faculty of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

² Assistant professor, Environmental Technology Research Center and Department of Environmental Health Engineering Ahvaz Jundishapur university of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

³ ph.D student in Environmental Health Engineering, Member of student Research Committee, Faculty of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁴MS in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁵ Bachelor of occupational health, Department of Occupational health and Responsible for the health and safety of food products and sugar company Chaharmahal, Hafshejan, Iran

⁶Instructor, ph.D student in Environmental Health Engineering and the Faculty of Public Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnourd, Iran

***Corresponding Author:**
Ahvaz, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Faculty of Public Health, department of Environmental Health Engineering.
Email:heidarimfar@gmail.com

Abstract

Background and objective: nickel is one of the most important pollutants resulting from various industries such as electroplating and battery-making that its presence in the environment is risky. The study is focused on the removal of nickel using advanced oxidation in the presence of the nanoparticles of the Zirconia, silica and hydrogen peroxide from the aqueous solutions.

Material & Methods: After the construction of the pilot, effectiveness of processes of UV/H₂O₂/UV/H₂O₂ and ZrO₂/SiO₂ in removal of the nickel from the aqueous environments was studied. The variables such as the radiation time, the pH, a concentration of the nickel, and the dosage of hydrogen peroxide nanoparticles were studied. After determining optimum conditions, tests also were followed on the real waste.

Results: with increasing contact time and the amount of nanoparticles, efficiency of processes was increased. Adding hydrogen peroxide up to the amount of value of 0.6 ml improved the efficiency of the UV/H₂O₂/UV/H₂O₂ and ZrO₂/SiO₂ processes in the removal nickel, respectively 72.2% and 90.8%; it decreased values in excess of the foregoing process efficiency to 0.6 ml, respectively 41% and 55%. The optimum pH value was determined for both processes as 8. The maximum amount of efficiency of Nickel removal from the actual sewage by processes of UV/H₂O₂/UV/H₂O₂ and ZrO₂/SiO₂ was 69% and 60.6, respectively.

Conclusions: the results showed that the UV/H₂O₂/UV/H₂O₂ and ZrO₂/SiO₂ process can be effectively used to remove the nickel from the aqueous environments.

Key words: Advanced oxidation, Silicon dioxide nanoparticle, Zirconium dioxide nanoparticle, Hydrogen peroxide, Nickel

Submitted: 1 July 2013

Revised: 31 July 2013

Accepted: 7 Sep 2013