

استخدام دقائق المكافئ الصفري للحديد بالطور السائل لإزالة Pb^{+2} من المياه الملوثة

احمد محي رزوقي خالد احمد جاسم حسن زامل غضيب قائد اسماعيل عذاب

هادي عطية كريم عدي سعدون زعيتر

وزارة العلوم والتكنولوجيا/دائرة البيئة والمياه

بغداد-العراق

الخلاصة

حضرت دقائق الحديد صفري التكافؤ Zerovalent Iron (ZVI) مختبرياً لغرض تطبيقها في إزالة الرصاص من مياه ملوثة صناعياً، وقيست حجوم الدقائق على جهازي X Ray diffraction و جهاز Laser Diffraction Particle Analyzer وتراوحت حجوم الدقائق بين (0.405-0.792) مايكرومتر . صممت تجربة لإزالة الرصاص وفق تصميم العشوائي المتكامل، تمت إضافة دقائق ZVI بأربع معاملات هي (0, 1, 2, 4) مل وباربع فترات زمنية للرج على جهاز الرجاج shaker هي بالدقائق (15, 30, 60, 120) وبثلاث مكررات لكل معاملة، اما تركيز الرصاص فقد استخدم تركيز 1ملغم.لتر⁻¹ رصاص وكانت نسبة الإزالة للرصاص لفترة رج 15 دقيقة (0, 38.85, 58.07, 100) % لمعاملات الإضافة (0, 1, 2, 4) مل ZVI على التوالي، أما نسبة الإزالة لفترة رج 30 دقيقة فقد كانت (0, 100, 100, 100) % لمعاملات الإضافة (0, 1, 2, 4) مل ZVI على التوالي، أما بالنسبة لفترتي رج 60 و120 دقيقة فقد كانت نسبة الإزالة مطابقة لفترة رج 30 دقيقة. وتعتبر معاملة إضافة 1مل nZVI لفترة رج 30 دقيقة على جهاز الرجاج هي أفضل معاملة لأنها اقل معاملة إضافة بأقل فترة زمنية للرج على جهاز الرجاج. الكلمات المفتاحية: المكافئ الصفري للحديد ، إزالة الرصاص و المياه الملوثة

Using of Liquid Zerovalent Iron Particles for Removing Pb^{+2} from Polluted Water

A.M. Rezoqi K.A. Jasim H.Z. Ghthib Q.I. Athab
H.A Karem O.S.Zaiter

Ministry of Science and Technology/Environmental and Water Directorate
Baghdad-Iraq

E-mail: amns_74@hotmail.com

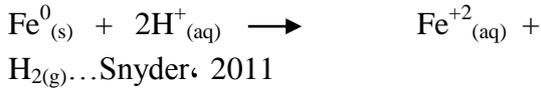
Abstract

The Zerovalent Iron (ZVI) synthesized for Pb^{+2} removal application from contaminated water, the particle size measured by X Ray diffraction XRD and Laser Diffraction Particle Analyzer LDPA, the particle size was between (0.405-0.792) μm . The study conducted according to a Randomized Complete Design, the (ZVI) particles were added in four treatments (0, 1, 2, 4) ml, and four shaking lapses (15, 30, 60, 120) minutes and three replicates for each treatment, the using concentration of Pb^{+2} was $1mg.l^{-1}$. The removal rate of Pb^{+2} for 15 min. shaking was (0, 38.85, 58.07, 100)% respectively, while the Pb^{+2} removal rate for 30 min. shaking was (0, 100, 100, 100)% respectively . Whereas the removal rate of Pb^{+2} for the (60 and 120) min. shaking lapses were the same as for 30 min. shaking removal. The treatment of 1ml nZVI applied and 30min. shaking was the best treatment because it was the less applied and shaking lapse.

Keyword: Zerovalent Iron, Pb^{+2} removing and Polluted water

المقدمة

للالكترونات ، (Flury وآخرون، 2009a) و
(Snyder ، 2011).



إن ارتفاع تركيز ايون الرصاص(II) في المياه السطحية والجوفية والناجمة عن تصريف مياه الصرف غير المعالجة من تصنيع البطاريات، الطلاء الكهربائي، احتراق البنزين وغيرها. أدى إلى إيجاد العديد من طرق المعالجة لإزالة الرصاص مثل التبادل الأيوني، منظومات الأغشية، الاختزال الكيميائي وإمتزاز المعادن وهي مناسبة لإزالة الرصاص بتركيز منخفضة. وغالباً ما تكون المعالجات مرتفعة الكلفة، لذا أصبح من الضروري تطوير المزيد من إستراتيجيات المعالجة الفعالة والقادرة على إزالة الرصاص(II) من المياه وذات التراكيز العالية فكان التوجه نحو استخدام تقنية المكافئ الصفري للحديد Zerovalent iron ZVI التقليدي النانوي في هذه المعالجة فقد ذكر (Snyder ، 2011، Khodabakhshi، 2011) بأن المكافئ الصفري للحديد يسلك كعامل مختزل للمعادن (مانح للالكترونات) فيتحول من صيغة الحديد صفري التأكسد إلى الصيغ الثنائية أو الثلاثية التأكسد.

المواد وطرائق العمل

تحضير دقائق (ZVI) Zerovalent Iron

تم التحضير في مختبرات دائرة البيئة والمياه بطريقة اختزال البوروهيدرايد، إذ حضرت الدقائق بإضافة مادة الصوديوم بوروهيدريد NaBH_4 بتركيز 0.25M المذابة في محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 0.1M وذلك لأن البوروهيدرايد يكون غير مستقر عند إذابته في الماء المقطر ويفقد قدرته على الاختزال بسرعة، تمت إضافة الصوديوم بوروهيدريد إلى كلوريد الحديدك $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بتركيز 0.045M، إذ تمت الإضافة بنسبة 1:1 قطرة قطرة مع الرج على جهاز Stirrer بسرعة 530 rpm، إذ تظهر دقائق ZVI مباشرة بعد

تشكل المياه حوالي 71 % من مساحة الكرة الأرضية إلا أن 97 % من هذه المياه هي مياه مالحة (البحار والمحيطات) و3 % مياه عذبة (أحمد ، 2004) وان هذه المياه تتعرض إلى العديد من الملوثات، لذا فإن المياه الملوثة هي التي تغيرت صفاتها الفيزيائية أو الكيميائية أو الاحيائية نتيجة إضافة مواد غريبة إليها تسبب تلوث المياه، وتكسبها رائحة أو لونا أو طعماً غير مقبول، مما يجعلها غير صالحة للاستهلاك من قبل الكائنات الحية. استعملت العديد من التقنيات الحديثة والقديمة (فيزيائية أو كيميائية أو احيائية) في التخلص من مثل هذه المشاكل أو الملوثات وبالتالي الحصول على مياه يمكن استهلاكها في العديد من الاتجاهات. ومن هذه التقنيات استخدام الأغشية MBR في معالجة المياه أو استخدام التسخين والتبخير أو استخدام الأوزون وأن التوجه حالياً في معالجة المياه باستخدام المكافئ الصفري ZVI، حيث جرت الأبحاث بداية 1990 في إمكانية استخدام المواد المعدنية مثل ZVI على الاختزال ووجهت نحو إزالة الملوثات من المياه العادمة (Westerhoff,2003) و (Panturu,2010)

أخيراً تم استخدام ZVI كثيراً في معالجة مختلف ملوثات المياه الجوفية والتربة متضمنة العديد من المذيبات العضوية الهالوجينية (ازوروماتك، ونتروروماتك) وغير العضوية مثل (الزرنينخ، الكروم، والرصاص)

(Xu وآخرون، 2005) و (Zhang و Lien، 2007) إذ يتضمن التفاعل انتقال الكترونين من على ZVI كما في التفاعل (Dombek وآخرون، 2001)،

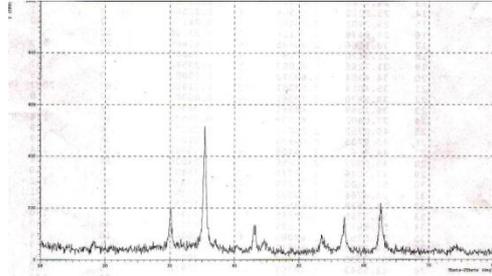


وفي الظروف الحامضية القوية يصبح الهيدروجين هو المسـتـقبل

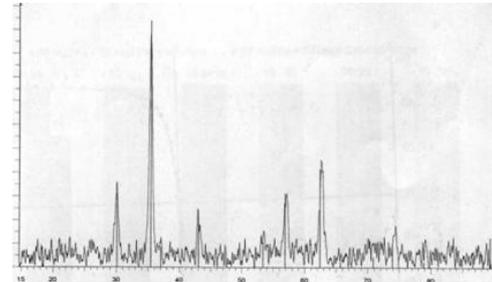
النتائج والمناقشة

تحضير الحديد صفري التكافؤ Zero Valent-iron .

بينت نتائج قياس دقائق الحديد صفري التكافؤ المحضر في المختبر كما في المخطط البياني (الشكل 1) والمقاسة بجهاز X Ray diffraction نوع Shimadzu-6000 وجود هذه الدقائق قياساً للدقائق التي حصل عليها الباحث (Khodabakhshi، 2011) في تحضيره الحديد النانوي صفري التكافؤ nZVI والموضع في المخطط البياني (الشكل 2) إذ نجد الكثير من التطابق بين الشكلين من حيث قيمة الشدة Intensity وقيمة 2θ.



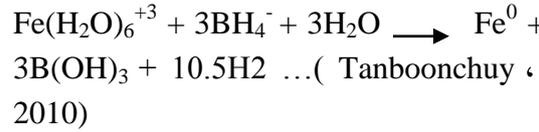
شكل (1) تحليل دقائق ZVI بجهاز XRD



شكل (2) تحليل XRD لدقائق nZVI (Khodabakhshi، 2011)

لا يمكن التأكد من نانوية حجوم الدقائق بسبب عدم توفر الأجهزة مثل جهاز Scanning electron microscope (SEM)، إذ إن توزيع حجوم الدقائق تراوح بين (0.05-0.792) مايكرو متر حسب التحليل بجهاز Laser Diffraction Particle Analyzer (LDPA) نوع Shimadzu-2101 وحسب ما مبين في شكل (3).

إضافة القطرات الأولى من الصوديوم بوروهيدريد إلى كلوريد الحديد على شكل دقائق سوداء صغيرة جداً ناتجة من اختزال ايون الحديد Fe^{+3} إلى الحديد صفري التكافؤ Fe^0 بواسطة البوروهيدرايد وحسب المعادلة التالية Snyder و (2010) Tanboonchuy و (2011) :



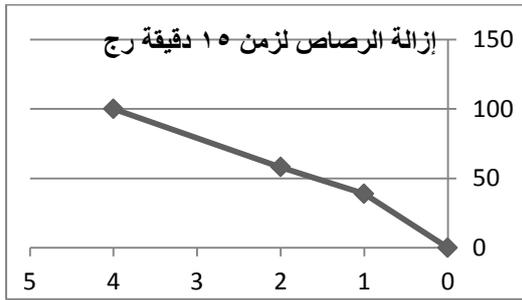
وبعد إضافة محلول الصوديوم بوروهيدريد يستمر الرج على جهاز Stirrer لمدة 15-20 دقيقة.

تجربة إزالة الرصاص Pb^{+2} باستخدام ZVI

حيث حُضِرَ محلول 1000 ملغم.لتر Pb^{+2} رصاص من ملح نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ ، واستخدم تركيز 1 ملغم.لتر Pb^{+2} بحجم 100 مل بدورق مخروطي حيث استخدمت اربع معاملات لدقائق ZVI هي (0, 1, 2, 4) مل أضيفت إلى الرصاص ، وتم اختبار اربع فترات زمنية للرج هي بالدقيقة (120، 60، 30، 15) حيث يقوم ZVI باختزال المعادن بمنحها الكترونين فيتحول هو إلى التكافؤ الثنائي (Snyder، 2011)، وتم رج النماذج على جهاز الرجاج (Shaker)، وصممت التجربة وفق التصميم العشوائي المتكامل Complete Randomized Design وبثلاث مكررات لكل معاملة وهي:

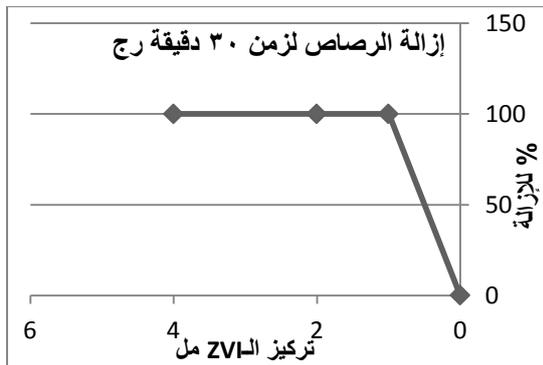
1. رصاص بتركيز 1 ملغم.لتر Pb^{+2} + ZVI 0ml.
 2. رصاص بتركيز 1 ملغم.لتر Pb^{+2} + ZVI 1ml.
 3. رصاص بتركيز 1 ملغم.لتر Pb^{+2} + ZVI 2ml.
 4. رصاص بتركيز 1 ملغم.لتر Pb^{+2} + ZVI 4ml.
- قيست تراكيز الرصاص باستخدام Atomic Absorption Spectrophotometer نوع Shimadzo AA-6200، وأيضاً تم قياس درجة تفاعل المحلول pH مرتين، الأولى عند إضافة دقائق ZVI، والثانية بعد ساعة من الرج، .

نجد من المخطط (1) لفترة الرج 15 دقيقة، بالنسبة لمعاملة إضافة (1، 2، 4) مل من ZVI إن نسبة



مخطط (1) إزالة الرصاص من المحلول المائي بإضافة المكافئ الصفري للحديد

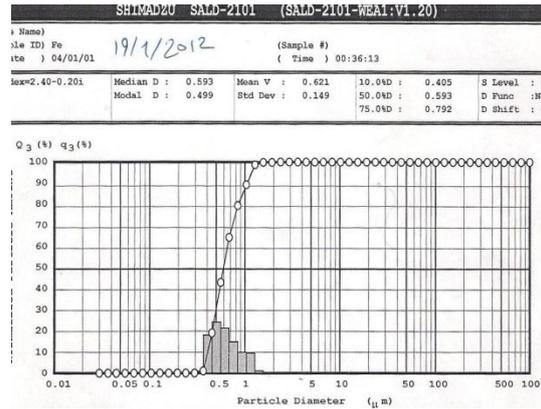
إزالة الرصاص من المحلول المائي كانت بنسبة (0, 38.85, 58.07, 100) % على التوالي. إما بالنسبة لفترة الرج 30 دقيقة فكانت نسب إزالة الرصاص كالتالي (0, 100, 100, 100) % على التوالي كما في المخطط (2).



مخطط (2) نسبة إزالة الرصاص لزمن 30 دقيقة رج.

أما بالنسبة لنتائج إزالة الرصاص للفترات الزمنية (60, 120) فكانت مطابقة لفترة 30 دقيقة حيث كانت نسب الإزالة (0, 100, 100, 100) % على التوالي.

وقد يعود السبب في ذلك إلى ما ذكره (Snyder ، 2011) بأن المكافئ الصفري للحديد يسلك كعامل مختزل للمعادن (مانح للإلكترونات) فيتحول من صيغة الحديد صفري التأكسد إلى الصيغ الثنائية أو



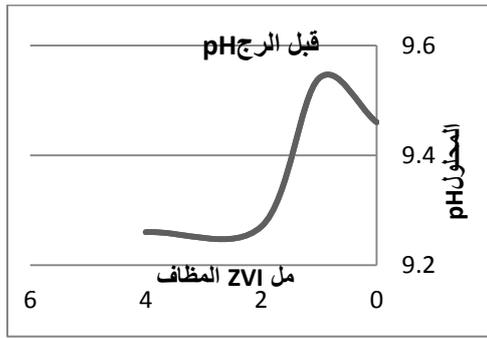
شكل (3) تحليل دقائق ZVI بجهاز (LDPA).

إزالة الرصاص من المحلول المائي : أظهرت نتائج تحليل التباين إلى وجود فروقات معنوية كبيرة ولجميع المعاملات قياساً بمعاملة المقارنة (إضافة 0 مل من ZVI) في إزالة 1 ملغم.كغم⁻¹. من الجدول (1) نجد أن للفترة الزمنية تأثير في إزالة الرصاص من المحلول قيد التجربة فقد أظهرت النتائج وجود فروقات معنوية في نسب الإزالة للرصاص بين زمن الرج 30 دقيقة والزمن المستخدم في المعاملة الأولى 15 دقيقة ، إذ كانت النتائج 100 % ولجميع معاملات الإضافة (1 ، 2 ، 4) مل للوقت المستخدم 30 دقيقة في حين كانت نتائج إزالة الرصاص ولنفس معاملات الإضافة (100, 58.07, 38.85) % للوقت 15 دقيقة على التتابع . نلاحظ أيضاً وجود فروقات معنوية جداً في نسب الإزالة للرصاص بين معاملات الإضافة للوقت المستخدم 15 دقيقة قياساً بمعاملة المقارنة (بدون إضافة) وفيما بين المعاملات إذ كانت نسبة إزالة الرصاص (0, 38.85, 58.07, 100) % للمعاملات (0 ، 1 ، 2 ، 4) مل على التتابع. نلاحظ من الجدول أيضاً بأن أفضل نتيجة كانت لمعاملة إضافة واحد مل من ZVI وفي زمن رج 30 دقيقة إذ أحدثت إزالة بنسبة 100% .

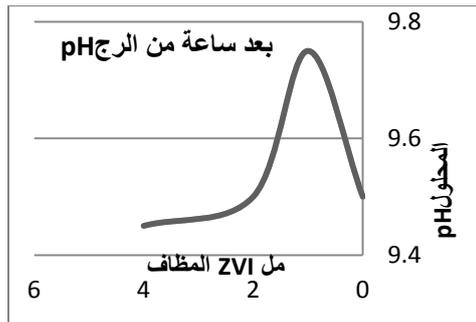
جدول (2) pH المعاملات عند إضافة ZVI

تركيز ZVI مل	pH قبل الرج	بعد ساعة من الرج
0	9.46	9.50
1	9.54	9.75
2	9.27	9.50
4	9.26	9.45

أعطت نتائج قياس pH لجميع المعاملات ارتفاع في درجة التفاعل حسب الجدول (2) والمخططات (3,4) التي تمثل درجة تفاعل المعاملات عند إضافة nZVI قبل وبعد الرج على جهاز الرجاج Shaker، وهذه النتائج منسجمة مع ما توصل إليه (Snyder، 2011) في حصول ارتفاع طفيف في قيم الأس الهيدروجيني المصاحب لعملية الاختزال .



مخطط (3) يبين pH المعاملات قبل الرج

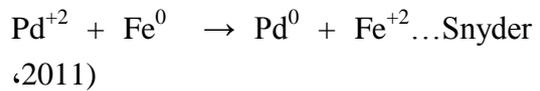


مخطط (4) يبين pH المعاملات بعد ساعة من الرج

الثلاثية التأكسد. فتتحول المعادن إلى حالة التكافؤ غير الذائبة في الماء حيث يعتبر معدن الحديد جدول (1) نسبة إزالة الرصاص من المياه عند إضافة مستويات مختلفة من المكافئ الصفري للحديد

نسبة إزالة الرصاص %	إضافة ZVI مل	زمن الرج دقيقة
0	0	15
38.85	1	
58.07	2	
100	4	
0	0	30
100	1	
100	2	
100	4	
0	0	60
100	1	
100	2	
100	4	
0	0	120
100	1	
100	2	
100	4	
2.08	أقل فرق معنوي للتداخل بين المعاملات (0.01)	

عامل مختزل قوي نتيجة للجهد القياسي السالب الناتج من Fe^{+2}/Fe^0 (Scherer وآخرون ، 2000)، أي عند غمر الحديد في المحلول المائي يحصل تآكل كهروكيميائي للحديد يمنح من خلاله الالكترونات للمعادن فتتأكسد مكونة ايون الحديدوز Fe^{+2} الذائب ، إن ميكانيكية تفاعل ZVI مع العناصر هي مشابهة لميكانيكية الاكسدة كما في المعادلة أدناه:



Pradeep, T. Anshup, in: N. Savage, M.; Diallo, J. ; Duncan, A. ; Street, R. Sustich,(2009) (Eds.), Nanotechnology Applications for Clean Water, William Andrew Publication, USA,

Reardon, E. J. ,(2005) Zerovalent Irons: Styles of Corrosion and Inorganic Control on Hydrogen Pressure Buildup. Environmental Science and Technology, 39, 7311–7317.

Scherer, M. M. S.; Richter, S.; Valentine, R. L. and Alvarez, P. J. J. ,(2000) Chemistry and Microbiology of Reactive Barriers for in Situ Groundwater cleanup. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 30, 363–411.

Snyder, J. E.,(2011) Remediation of Mine Tailing By Nano-Scale Zero-Valent Iron, Theses, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada.

Tanboonchuy V., J.C. Hsu, N. Grisdanurak, and C.H. Liao,(2010) Arsenate Removal by Nano Zero-valent Iron in the Gas Bubbling System, World Academy of Science, Engineering and Technology, 65.

Tratnyek PG, Johnson RL , (2006) Nanotechnologies for environmental Cleanup. Nano. Today, 1, 44-48.

Xu , X. ; Zhou. M. ; Hao, P.; Hao, Z. ,(2005) Catalytic Reduction of Chlorinated and Recalcitrant Compounds in Contaminated Water. J. Hazard. Mater., B123, 89-93.

المصادر

احمد، عبد اسماعيل محمد، (2004) استجابة ثلاثة انواع من الكافور للري بمياه مالحة، رسالة ماجستير -المملكة العربية السعودية-جامعة الملك سعود-كلية علوم الاغذية والزراعة-قسم الانتاج النباتي.

Dombek, T.; Dolan, E. ; Schultz, J. and Klarup, D. ,(2001) Rapid Reductive Dechlorination of Atrazine by Zero-Valent Iron Under Acidic Conditions. Environ. Pollut., Ill , 21-27.

Fan, J.; Guo, Y. Wang, J. and Fan, M. ,(2009) Rapid Decolorization of Azo dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zerovalent Iron Particles, J. Hazard. Mater. 166, 904-910.

Flury, B.; Eggenberger, U. and Mader, U. ,(2009) First Results of Operating and Monitoring an Innovative Design of a Permeable Reactive Barrier for the Remediation of Chromate Contaminated Groundwater. Journal of Applied Geochemistry, 24, 687–697.

Khodabakhshi, A. ,(2011) Synthesis of Magnetite Nano Particles and Evaluation of It's Efficacy for Arsenic Removal from Simulated Industrial Wastewater, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., 2011, 8 , (3), 189-200.

Lien, H. L. and Zhang, W. X. ,(2007) Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles: Catalytic Effects of Palladium on Hydrodechlorination. Appl. Catal. B Environ., 77, 110-116.

Westerhoff, P. ,(2003) Journal of Environmental Engineering , 129 (1) 10-16.

Panturu, R. I.; Jinescu, G.; Panturu, E.; Olteanu, A. F. and Radulescu, R., (2010) Synthesis and Characterization of Zerovalent Iron Intended to be Used For Decontamination Water 41,(4) 493–503.