

## سنتز منعقد کننده نانویی جهت جایگزینی با منعقد کننده های مصرفی در واحد پساب صنعتی ماهشهر

صفا رادمهر

۱. دانشجوی دکترای شیمی گرایش تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، گروه شیمی، امیدیه، خوزستان  
safaradmehr1368@gmail.com

### چکیده

تصفیه ی پساب صنایع اغلب به روش های انعقاد و لخته سازی و تصفیه های بیولوژیکی لجن فعال انجام می شود. بدین صورت که با افزودن مواد منعقد کننده به آب، ذرات معلق در آب به هم می پیوندند و رسوب می کنند. این نوع فرایندها به دلیل بار آلودگی زیاد و یا مسمومیت ناشی از میکروارگانیسم ها، با مشکلات زیادی روبرو هستند. این پژوهش با هدف سنتز منعقد کننده نانویی جهت جایگزینی با منعقد کننده های مصرفی در واحد پساب صنعتی ماهشهر می باشد. در این مطالعه تأثیر پارامترهای تأثیر pH بر روی حذف یون های آهن، تأثیر دوز جاذب، تأثیر زمان تماس بر بازده جذب، تأثیر دمای محلول بر بازده جذب سطحی، جذب سطحی یون های فلزی در فاضلاب، غلظت اولیه (۱۰۰-۵۰-۲۰ ppm)، زمان واکنش (۱۰-۱۲۰ دقیقه)، دوز کمک منعقد کننده نانویی (۱۸۰-۲۰ mg)، شدت جریان (ولت ۳۰-۱۰) و حضور یون های رقیب نیکل و مس (۱۰۰-۵۰-۲۰ ppm) مورد مطالعه قرار گرفت. یافته ها نشان داد که بهترین کارایی حذف در غلظت اولیه ۵۰ ppm، زمان ۹۰ دقیقه، شدت جریان ۳۰ ولت، pH=۳ و غلظت منعقد کننده ۱۲۰ mg معادل با ۹۵/۸۳ درصد حاصل شد. نتایج حاکی از آن است که فرآیند با الکترودهای آلومینیوم کارایی مناسبی در حذف دارا می باشد. و همچنین می توان از کمک منعقد کننده نانویی به عنوان یک گزینه پیش رو در جهت بهبود عملکرد فرآیند در حذف مورد استفاده قرار داد. با توجه به نتایج مطالعه حاضر، سنتز منعقد کننده نانویی فعال سازی شده با نانوذرات اکسید آلومینیوم، می تواند به عنوان گزینه ای مناسب جهت جایگزینی منعقد کننده های متداول در واحد پساب صنعتی ماهشهر مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: نانو ذره  $Fe_3O_4$  سطح ظرفیت جذب یون های سمی جذب سطحی

**مقدمه**

تصفیه‌ی پساب<sup>۱</sup> صنایع اغلب به روش‌های انعقاد و لخته سازی و تصفیه‌های بیولوژیکی لجن فعال انجام می‌شود. بدین صورت که با افزودن مواد منعقد کننده به آب، ذرات معلق در آب به هم می‌پیوندند و رسوب می‌کنند. این نوع فرایندها به دلیل بار آلودگی زیاد و یا مسمومیت ناشی از میکروارگانیسم‌ها، با مشکلات زیادی روبرو هستند. از طرفی اجرای این فرایندها از لحاظ مدیریتی و کنترل، مشکل است و به نیروی متخصص نیز نیاز دارد؛ بنابراین استفاده از روش‌های شیمیایی از قبیل استفاده از نانو ذرات<sup>۲</sup> با خاصیت فتوکاتالیستی<sup>۳</sup>، می‌تواند جایگزین خوبی به منظور افزایش بازده و سهولت عملیات تصفیه باشد [1].

انعقاد<sup>۴</sup> و لخته سازی<sup>۵</sup> با بهره‌گیری از مواد منعقد کننده در تصفیه فاضلاب، به عنوان یکی از روش‌های تصفیه فیزیکی شیمیایی، روشی مناسب و با کارایی بالا برای حذف آلاینده‌های معلق و کلوئیدی از پساب صنعتی کارخانجات به شمار می‌آید. برای کامل کردن عمل انعقاد و ایجاد لخته‌های بزرگ‌تر علاوه بر مواد منعقد کننده، از مواد دیگری به نام کمک منعقد کننده نیز استفاده می‌گردد. این مواد، عمل ته‌نشینی را سرعت بخشیده، محدوده PH بهینه را گسترش داده و مقدار مصرف ماده منعقد کننده را کاهش می‌دهند [2].

تا به امروز روش‌های متفاوت پالایشی برای از بین بردن یون‌های فلزی از فاضلاب استفاده شده است. روش‌هایی که شامل رسوب، تبخیر، استخراج حلال، اسمز معکوس و تفکیک غشایی و غیره می‌شود. این روش‌ها دارای ایراداتی همچون سرمایه، هزینه‌های عملیاتی بالا برای پالایش و از بین بردن فضولات فلزی مازاد هستند. بنابراین تلاش‌هایی در جهت تولید موادی با هزینه‌های پایین برای حذف آلاینده‌ها از محلول‌ها آبی صورت گرفته است. خوشبختانه پیشرفت اخیر روش نانو در این رشته مفید است. ذرات نانو به دلیل کاربردهای احتمالی و ویژگی‌های منحصربه‌فرد، بسیار مورد توجه قرار گرفتند. در این میان، نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  توجه بسیاری را به خود جلب کردند زیرا نه تنها در مورد حذف آلاینده بلکه در حوزه‌های پزشکی و حسگرهای مغناطیسی در دهه‌های اخیر نیز این توجه وجود داشته است. این ذرات با اندازه‌های متناهی و میزان بالای سطح به حجم منجر به ظرفیت بالای جذب سطحی برای حذف فلز می‌شوند.

**۲. مواد و روش**

در مطالعه حاضر، سه گونه نمونه از طریق فرآیندهای متفاوت سنتز می‌شود. از واکنشگرهای ناب برای سنتز استفاده شد که شامل اکسید آهن از کلرید آهن ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) آهن دی کلرید چهار آبه ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) پروپیلن گلاکول ( $(CH_3CH(OH)CH_2OH)$ )، هیدروکسید سدیم ( $NaOH$ ) هیدروکسید آمونیوم ( $NH_4OH$  26 درصد) خواهد بود. نمونه A با روش هم رسوبی سنتز می‌شود ۱۰۰۰ میلی لیتر از کلراید آهن ( $0.5M$ ) و ۱۵۰ میلی لیتر از محلول فروس ( $0.5M$ ) و ۱۵۰ میلی لیتر از هیدروکسید آمونیوم ( $1M$ ) اضافه می‌شود. ۳۰۰ میلی لیتر از آب یون زدایی می‌شود از طریق جوشاندن گاز نیتروژن به مدت ۳۰ دقیقه در بالی ۵۰۰ میلی لیتری اکسیژن زدایی می‌شود. سپس، ۵۱ میلی لیتر از کلراید آمونیوم اضافه شد و این مخلوط به صورت مغناطیسی به مدت ۱۱ دقیقه در اتمسفر نیتروژنی تکان داده می‌شود. در مرحله بعد، ۰.۱ میلی لیتر از فروس  $0.5M$  و ۵۰ میلی لیتر از فریک  $0.5M$  اضافه می‌شود و سپس نتایج حاصله قبل از جداسازی به مدت ۱۰ دقیقه کنار گذاشته می‌شود. واکنش احتمالی برای تشکیل ذرات  $Fe_3O_4$  به صورت زیر است:



سرانجام محصول  $Fe_3O_4$  به وسیله یک پمپ سانتیفریوژ جداسازی می‌شود و دو بار با آب یون زدایی می‌شود و اتانول شسته خواهد شد. پودرهای نرم  $Fe_3O_4$  در دمای 60 درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت خشک می‌شوند.

1 - Wastewater treatment

2 - Nanoparticles

3 - Photocatalytic

4 - Coagulation

5 - Flint

نمونه B از طریق روش پلیول با ادغام مخلوط فروسو پروپیلن گلیکول با مخلوط سدیم هیدروکسید و پروپیلن گلیکول آماده خواهد شد. به طور خلاصه، مخلوط فروسو پروپیلن گلیکول در بالنی ۵۰۰ میلی لیتری قرار می گیرد و تا دمای جوش حرارت می بیند. سپس مخلوط سدیم هیدروکسید و پروپیلن گلیکول به صورت قطره ای به مخلوط تحت تکان مغناطیسی به مدت ۹۰ دقیقه اضافه شد تا میزان pH به ۱۱ رسد. ذرات  $Fe_3O_4$  را می توان به این شیوه شکل داد:



سرانجام، مخلوط در حال تکان خوردن مداوم تا دمای اتاق سرد شد و سپس ذرات  $Fe_3O_4$  به صورت سانتیفریوژ با سرعت 1500 دور بر دقیقه در جداسازی شدند. سپس، ذرات حاصل شده با اتانول شسته شدند و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت 15 ساعت در دور بر دقیقه جداسازی شد و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت در خشک کن خلائی خشک شد.

سپس ذرات سنتز شده  $Fe_3O_4$  در پوششی از پلی اتیلن گلیکول (PEG) ۴۰۰۰ قرار گرفته می شوند و به ذرات، ثبات شیمیایی، سازگاری زیستی و قابلیت پاشیدگی داده می شود. پلی اتیلن گلیکول (PEG) ۴۰۰۰ با پوشش نانو ذرات از طریق روش هم رسوبی  $FeCl_3$  و  $FeCl_3$  در محلول مایع با حضور  $NH_3.H_2O$  سنتز خواهد شد. اول نمک های محلول نمک های فروسو فریک اضافه می شوند و تحت حمایت  $N_3$  به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 90 درجه سانتی گراد تکان داده می شود. ذرات حاصله برای شناسایی ساختاری بیشتر شسته و سپس خشک شد.

## ۲-۱. آزمایش در pH های مختلف

پس از تعیین غلظت بهینه، تأثیر تغییرات pH محلول در مقادیر ۳، ۷ و ۱۰ تحت شرایط جدول (۱) انجام شد.

جدول ۱: شرایط بررسی آزمایش در pH های مختلف

$C_0$ (ppm)	Teim (min)	pH	Dose (mg)	V (ولت)
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۲۰	۱۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۷	۲۰	۱۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۱۰	۲۰	۱۰

## ۲-۲. آزمایش در ولتاژ جریان مختلف

در این مرحله انجام آزمایش ها و به منظور تعیین تغییرات شدت ولتاژ در مقادیر ۳۰-۱۰ آمپر، در شرایط بهینه بهره برداری از دو مرحله قبل مورد ارزیابی قرار گرفت. شرایط انجام آزمایش در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول ۲: شرایط بررسی آزمایش در ولتاژ جریان مختلف

C (ppm)	Teim (min)	pH	Dose (mg)	V (ولت)
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۲۰	۱۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۲۰	۲۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۲۰	۳۰

## ۲-۳. آزمایش در دوز منعقدکننده های مختلف

در این مرحله انجام آزمایش ها و به منظور تعیین اثر تغییرات غلظت سنتز منعقد کننده نانویی جهت جایگزینی با منعقد کننده های متداول مصرفی در واحد پساب صنعتی ماهشهر در دامنه (mg) ۱۸۰-۱۶۰-۱۴۰-۱۲۰-۱۰۰-۸۰-۶۰-۴۰-۲۰، در شرایط بهینه بهره برداری از سه مرحله قبل مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول (۳)).

جدول ۳: شرایط بررسی آزمایش در غلظت های منعقدکننده مختلف

C (ppm)	Teim (min)	pH	Dose (mg)	V (ولت)
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۲۰	۳۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۴۰	۳۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۶۰	۳۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۸۰	۳۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۱۰۰	۳۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۱۲۰	۳۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۱۴۰	۳۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۱۶۰	۳۰
۵۰	۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰	۳	۱۸۰	۳۰

جدول ۴: آزمایش در دوز منعقدکننده های مختلف

به منظور ارزیابی زمان تماس بهینه در فرآیند سنتز منعقد کننده نانویی جهت جایگزینی با منعقد کننده های مصرفی در واحد پساب صنعتی ماهشهر آزمایش هایی تحت شرایط جدول (۴) انجام شد.

جدول ۴: شرایط بررسی آزمایش در غلظت های منعقدکننده مختلف

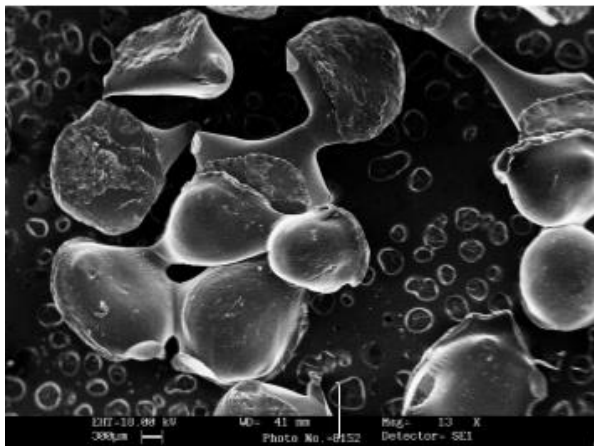
Teim (min)	C <sub>0</sub> (ppm)	pH	Dose (mg)	V (ولت)
۱۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۲۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۳۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۴۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۵۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۶۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۷۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۸۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۹۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۱۰۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۱۱۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰
۱۲۰	۵۰	۳	۱۲۰	۳۰

۳. انجام آزمایشات

در پژوهش حاضر، نتایج مطالعات و آزمایش های انجام شده جهت سنتز منعقد کننده نانویی جهت جایگزینی با منعقد کننده های مصرفی در واحد پساب صنعتی ماهشهر به صورت منحنی ارائه شده است. تحلیل داده های آزمایشگاهی به دست آمده با استفاده از نرم افزار Microsoft Office Excel 2016 انجام شد.

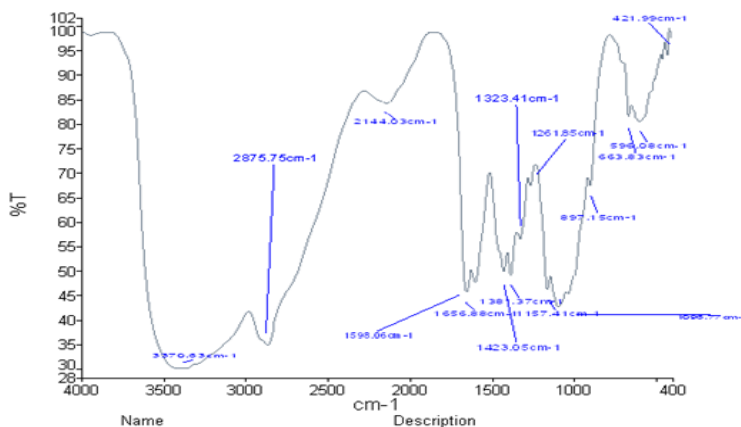
### ۳-۱. تعیین ساختار کمک منعقدکننده نانویی

تعیین ساختار منعقدکننده مورد استفاده، از مهمترین مسائلی است که بایستی مورد توجه قرار گیرد. بدین به منظور آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی رویی<sup>۶</sup> (SEM) و FTIR<sup>۷</sup> (طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه) استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی وسیله مناسبی برای بررسی مورفولوژی و شکل ظاهری می باشد. این دستگاه برای تعیین شکل ذره و تخلخل مفید است. شکل (۱) آنالیز SEM را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می کنید ذرات نانویی، دارای سطح کروی و آمورف است، همچنین دارای منافذ و خلل و فرج های است که باعث به دام انداختن فلزات می شود. این امر سبب حذف مطلوب کمک منعقدکننده نانویی می گردد.



شکل ۱: تصویر آنالیز SEM کمک منعقدکننده نانویی

به منظور مشاهده ساختار نانویی، از تکنیک FTIR استفاده شد هدف از انجام آنالیز نام برده به دست آوردن اطلاعاتی در زمینه گروه های عاملی درگیر در نمونه ها می باشد. در شکل (۲) محور افقی بیانگر عدد موج ذرات و محور عمودی بیانگر درصد عبور است. پیک هایی که در عدد موج های  $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$  وجود دارد، گروه های عاملی  $\text{OH}$ - و  $\text{NH}_2$ - را نشان می دهند. همچنین عدد موج  $3000-2500 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده گروه عاملی  $\text{CH}$ - می باشد. علاوه بر آن، عدد موج  $1000 \text{ cm}^{-1}$  نیز گروه عاملی  $\text{C-O}$ - را نشان می دهند.



شکل ۲: تصویر آنالیز FTIR کمک منعقدکننده نانویی

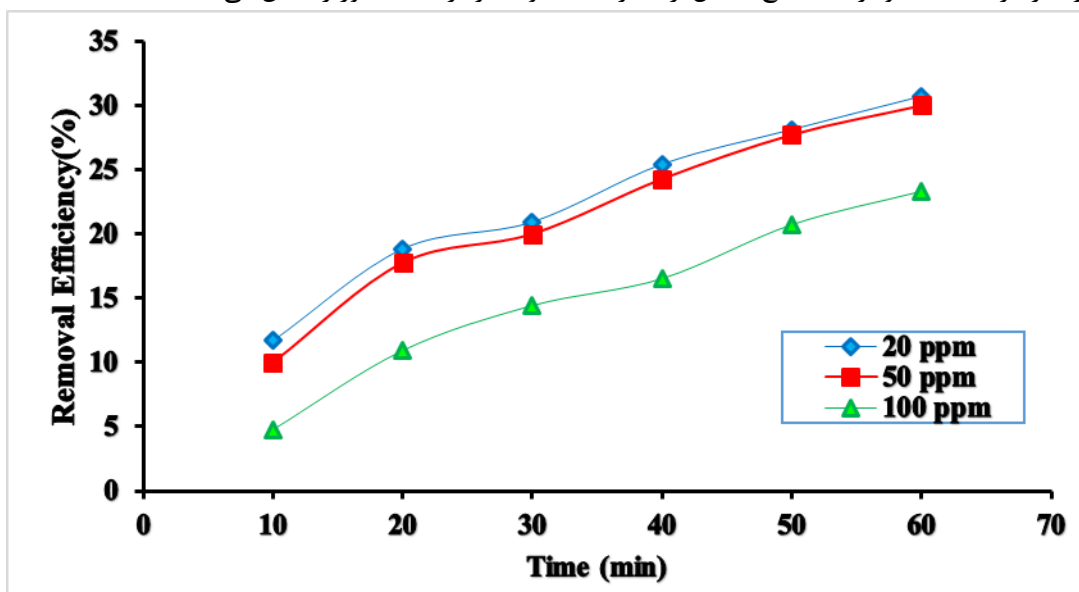
<sup>6</sup> Scanning Electron Microscope

<sup>7</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

## ۲-۳. بررسی تغییرات پارامترهای مؤثر در روند حذف یون های آهن با استفاده از کمک منعقدکننده نانویی

## ۱-۲-۳. بررسی اثر غلظت یون آهن و انتخاب مناسب ترین غلظت

از پارامترهای مورد مطالعه در این پژوهش غلظت اولیه یون آهن به محفظه واکنش است. محدوده غلظت انتخابی ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm بود. در این بخش از مطالعه pH محلول برابر ۳، جریان ثابت ۵ آمپر و شدت جریان ۱۰ ولت و دوز منعقدکننده برابر ۲۰ mg در نظر گرفته شد. نمودار (۱) نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه بر فرآیند مذکور را نشان می دهد.



نمودار ۱: تأثیر تغییرات غلظت اولیه بر حذف آهن با استفاده از منعقدکننده نانویی تحت شرایط  $pH=3$ ، شدت جریان ولت، ۲۰ mg دوز منعقدکننده

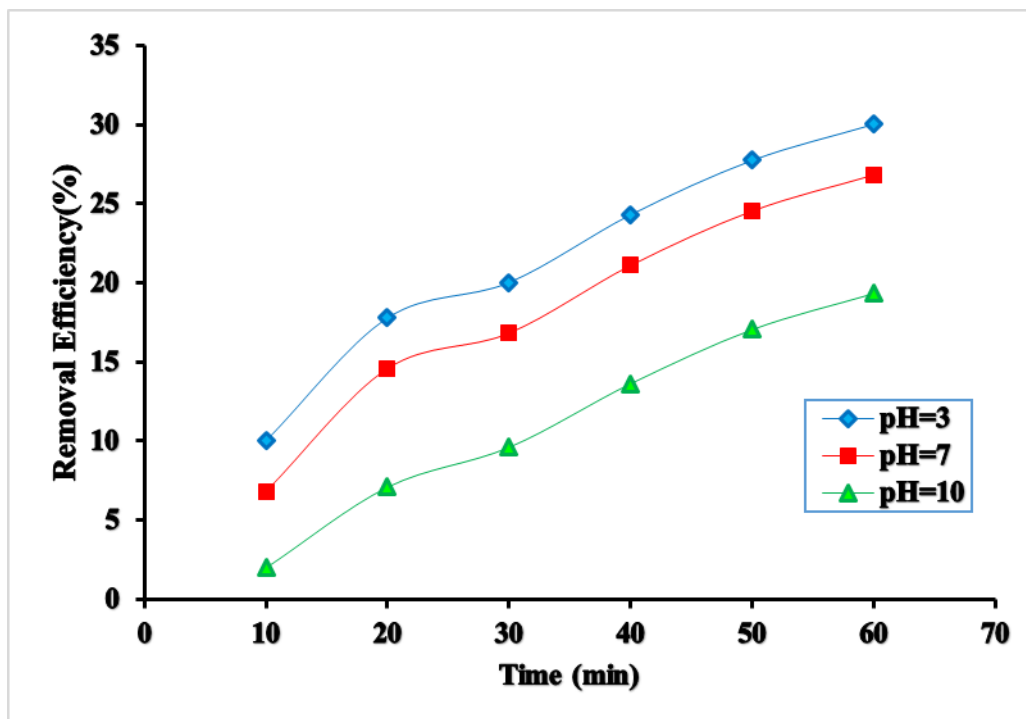
همان طور که در نمودار (۱) قابل مشاهده است با افزایش مقدار غلظت، راندمان حذف آهن کاهش یافته است. به طوری که با افزایش مقدار غلظت از ۲۰ ppm به ۱۰۰ ppm راندمان حذف آهن در زمان ۶۰ دقیقه به ترتیب از ۳۰/۶۲٪ به ۲۳/۲۱٪ کاهش یافته است. به عبارت دیگر از غلظت ۲۰ ppm به ۱۰۰ ppm راندمان حذف آهن در زمان ۶۰ دقیقه، ۲۴/۰۹٪ تقلیل پیدا کرد. با افزایش زمان، میزان حذف آهن نیز افزایش یافت. این روند برای تمامی غلظت های مورد بررسی مشاهده شد. در زمان ۶۰ دقیقه، برای غلظت های ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm میزان حذف به ترتیب برابر با ۳۰/۶۲٪، ۳۰/۰۱٪ و ۲۳/۲۱٪ به دست آمد.

مهم ترین دلیل این تأثیرگذاری در راندمان فرآیند افزایش مقدار آلاینده موجود در راکتور در مقابل مقدار کوآگولانت می باشد چرا که غلظت های مختلف آهن در شرایط یکسان محیطی وارد راکتور می شوند و از سوی دیگر میزان انرژی و به تبع آن مقدار ماده منعقدکننده تولید شده ثابت است بنابراین با افزایش غلظت اولیه آهن راندمان حذف کاهش پیدا می کند.

## ۲-۲-۳. بررسی اثر pH و انتخاب مناسب ترین pH برای حذف

pH محلول، گونه های مختلف یون های فلزی را تعیین می کند. pH محلول بر وضعیت دیگر گونه ها در محلول و قابلیت حلالیت محصولات تشکیل شده نیز اثر می گذارد. بنابراین pH محلول بر روی کارایی و قابلیت اجرای فرآیند تأثیر می گذارد [۴]. از طرفی هر ماده منعقدکننده دارای یک pH بهینه است که در آن برای غلظ مشخصی از ماده منعقدکننده، در کوتاه ترین زمان ممکن و با بالاترین بازدهی صورت می گیرد. از این رو، تعیین این عامل برای کسب اطمینان از عملکرد مناسب ضروری است. محققان تنها روش مطمئن برای تعیین محدوده pH مناسب را روش آزمون و خطا و استفاده از نتایج آزمایشگاهی معرفی کرده اند [۵].

براساس نتایج نشان داده شده در نمودار (۲)، مطالعه تأثیر تغییرات pH محیط در سه دامنه pH ۳، ۷ و ۱۰ و طی زمان واکنش ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه آهن ۵۰ ppm مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نمودار (۲)، حاکی از آن است که راندمان حذف در pH اسیدی نسبت به pH خنثی و قلیایی بیشتر می‌باشد و بیشترین راندمان حذف آهن در pH برابر ۳ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه می‌باشد و با افزایش pH محلول، درصد حذف آهن کاهش یافته و به میزان ۳۵/۴۷ درصد رسیده است. این نتیجه نیز در سایر تحقیقات حاصل شده است [۶].



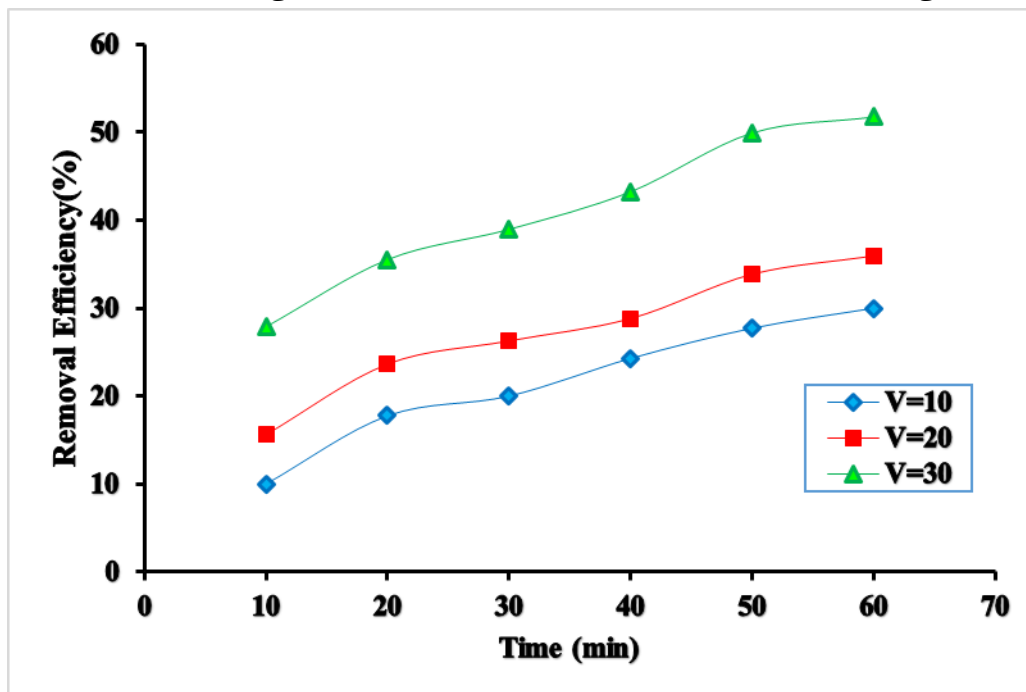
نمودار ۲: تأثیر تغییرات pH بر حذف با استفاده منعقدکننده نانویی تحت شرایط غلظت ۵۰ ppm، ۲۰ mg دوز منعقدکننده، شدت جریان ۱۰ آمپر

در شرایطی که pH اولیه محلول پایین باشد ( $pH < 7$ )، افزایشی در مقدار pH نهایی حاصل می‌شود که این امر می‌تواند ناشی از متصاعد شدن گاز هیدروژن در کاتد باشد [۷]. همچنین در محیط‌های قلیایی ( $pH > 8$ )، pH نهایی از تغییرات چندان زیادی برخوردار نبوده و تنها یک افت ناچیز در مقدار آن رخ می‌دهد اما در شرایطی که الکترودهای مورد استفاده (آند قربانی) از نوع آهنی باشند pH نهایی همواره بزرگتر از pH اولیه خواهد بود [۸]. در ارتباط با تأثیر pH بر روی راندمان حذف فلز آهن، اگر چه توسط برخی از محققین این پارامتر به‌عنوان یک پارامتر تأثیر گذار بوده اما در این پژوهش تأثیر چندان بر راندمان حذف آهن نداشت، هر چند که بهترین نتایج حذف در زمان‌های مختلف در pH برابر ۳ (محیط اسیدی) با میزان حذف ۳۰/۰۱٪ زمان ۶۰ دقیقه حاصل شد، اما این اختلاف حذف آهن بین مقادیر مختلف pH معنی‌دار نبود. این امر را می‌توان به‌عنوان یکی از مزایای فرآیند در عدم نیاز به تنظیم قطعی pH اولیه محلول‌های حاوی آهن با توجه به مقادیر pH متفاوت انواع فاضلاب‌ها، محسوب نمود.

اثر pH محلول بر منعقدکننده نانویی را می‌توان با تأثیر آن بر بار سطحی توصیف نمود. در محلول‌های اسیدی، گروه آمینو (-NH<sub>2</sub>) کیتوزان پروتونه می‌شود (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) و پیوند با یون‌های آهن را آسان‌تر نموده که منجر به حذف بیشتر آهن می‌گردد [۹].

## ۳-۲-۳. بررسی اثر ولتاژ و انتخاب مناسب ترین ولتاژ برای حذف

یکی دیگر از پارامترهای بسیار مهم در این فرآیند، که نقش قابل توجهی در حذف آلاینده ها دارد، تأثیر تغییرات شدت جریان است این فاکتور از طریق تأثیر بر میزان یون های فلزی که از سطح الکترود کنده می شوند، بر سرعت انجام واکنش ها تأثیر گذار است [۱۰]. نمودار (۳)، کارایی حذف آهن نسبت به زمان را در شدت جریان های متفاوت نشان می دهد.



نمودار ۳: تأثیر تغییرات ولتاژ بر حذف آهن با استفاده منعقدکننده نانویی تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، غلظت  $50 \text{ ppm}$ ،  $\text{mg}$ ،  $20$  دوز منعقدکننده

همان طور که در نمودار (۳) مشاهده می شود، با افزایش شدت جریان الکتریکی، کارایی حذف آهن نیز افزایش می یابد. بررسی ها نشان می دهد که توان الکتریکی ورودی بالاتر، میزان حذف بیشتری از فلز آهن را حاصل می نماید. شدت جریان عملی به طور مستقیم بر میزان حذف آهن اثر گذار است. شدت جریان از ولت ۱۰ به ۳۰ سبب افزایش حذف آهن از  $30/01$  به  $51/53$  درصد می گردد. طبق قانون فارادی در مورد الکترولیز، مقدار جریان الکتریکی، مقدار مواد تشکیل شده یا آزاد شده از الکترود را تعیین می نماید. در این سیستم، توان الکتریکی وارده، مقدار عوامل لخته کننده و شناورساز در الکترودها را تعیین می نماید. بنابراین توان الکتریکی بالاتر می تواند افزایش میزان حذف آهن را به همراه داشته باشد و در نتیجه فلوکولاسیون و فلوکولاسیون بالاتر مورد انتظار است، طبق قانون فارادی، جرم الکترولیز شده در یک سلول الکترولیتیک تابع جریان الکتریسیته عبوری از سلول است [۱۱]. به عبارتی دیگر می توان گفت دلیل افزایش راندمان حذف آهن با افزایش ولتاژ الکتریسیته ناشی از دو عامل اساسی می باشد. اولاً افزایش مقدار جریان الکتریسته موجب افزایش انحلال الکترود آند و در نتیجه تولید کاتیون های بیشتر  $\text{Al}^{3+}$  می گردد. ثانیاً براساس تجربیات آزمایشگاهی و مشاهدات انجام شده افزایش دانسیته الکتریکی موجب تولید حباب های بیشتری از گاز نیدروژن در کاتد در اندازه های کوچکتر (افزایش چگالی حباب) گردیده که نقش بسیار مهمی در شناورسازی فلاک های هیدروکسید و در نتیجه افزایش راندمان حذف آلاینده دارد و این موضوع با تحقیقات انجام شده توسط نافا و همکاران [۱۲] کاملاً مطابقت می نماید.

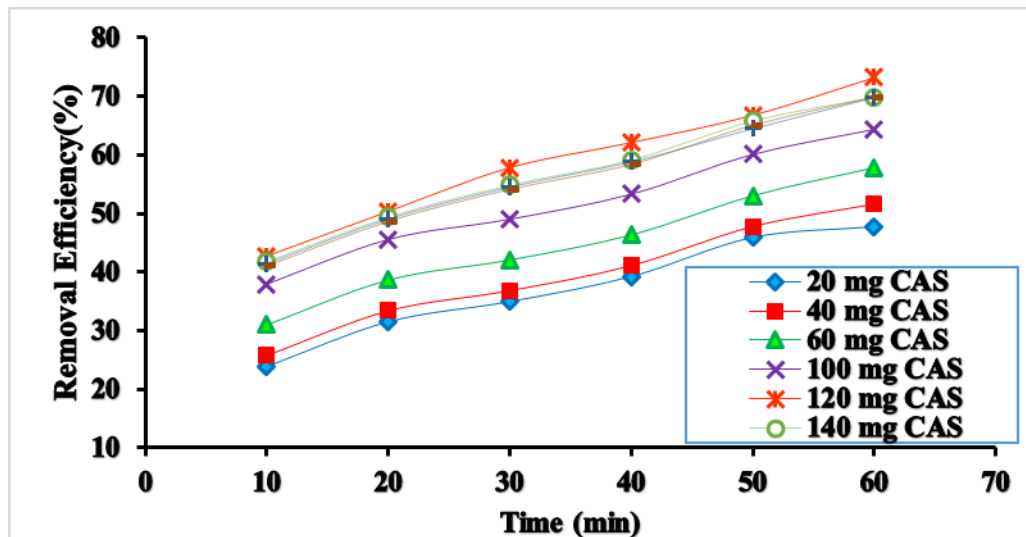
## ۳-۲-۴. بررسی اثر کمک منعقدکننده و انتخاب دوز مناسب کمک منعقدکننده برای حذف آهن

دوز منعقدکننده به عنوان یکی از مهم ترین پارامترهای در نظر گرفته شده به منظور تعیین شرایط بهینه برای عملکرد منعقدکننده در انعقاد و لخته سازی انجام می گیرد. اساساً، دوز ناکافی و یا دوز بیش از حد منعقدکننده منجر به عملکرد ضعیف



تشکیل لخته می شود. بنابراین، تعیین دوز بهینه برای به حداقل رساندن مقدار هزینه و شکل گیری لجن و همچنین برای دستیابی به عملکرد مطلوب در تصفیه، حائز اهمیت می باشد [۱۲].

نتایج به دست آمده در این مرحله در نمودار (۴) نشان داده شده است. همان طور که در نمودار مورد نظر قابل مشاهده است راندمان حذف آهن با تغییر دوز منعقدکننده تغییر یافته است و در نهایت دوز ۱۲۰ mg به عنوان حد بهینه استفاده از کمک منعقدکننده نانویی تعیین شد. در این حالت راندمان فرآیند مذکور ۷۳/۲۳ درصد است. در ادامه با افزایش دوز منعقدکننده شاهد کاهش کارایی در حذف آهن بودیم.

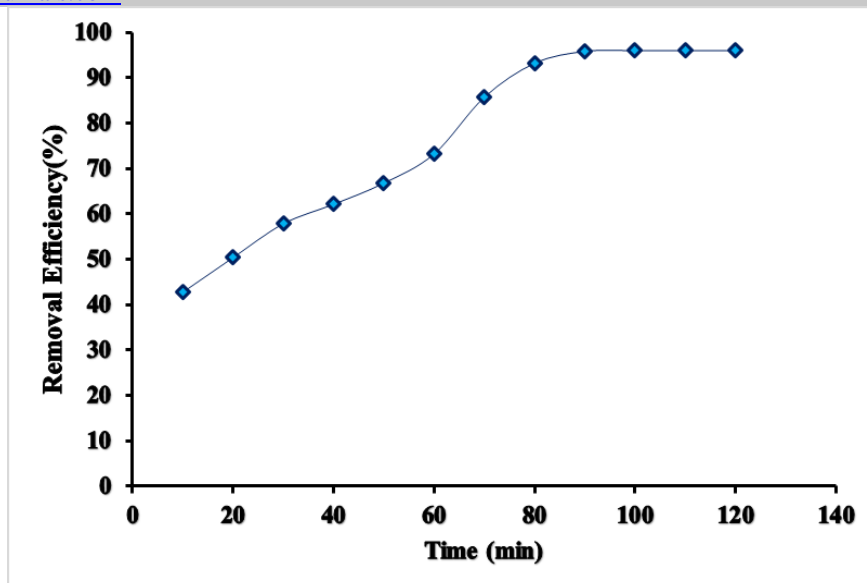


نمودار ۴: تأثیر تغییرات منعقدکننده نانویی بر حذف آهن تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، غلظت  $50 \text{ ppm}$ ، شدت جریان  $30$  ولت علت افزایش کارایی فرآیند را می توان بدین صورت تفسیر نمود، که سطح ویژه بالا، اندازه ذرات و همچنین جذب بخشی از آهن بر سطح کمک منعقدکننده نانویی تحت واکنش جذب باعث افزایش راندمان فرآیند شده است از سوی دیگر با افزایش زمان ماند واکنش فرصت کافی جهت جذب آهن بر روی سطح منعقدکننده نانویی فراهم می شود و در نتیجه سبب حذف بیشتر کدورت از محیط آبی می شود. از طرفی در اثر افزایش بیش از حد دوز منعقدکننده باعث اشباع شدن محلول از دوز منعقدکننده شده که سبب تجمع منعقدکننده می گردد که این امر باعث کاهش سطح فعال منعقدکننده شده و در نهایت میزان حذف کاهش می یابد. از سوی دیگر، افزایش بیشتر غلظت منعقدکننده نانویی سبب تثبیت مجدد ذرات یا پایداری مجدد ذرات کلئیدی و برگشت بار ذرات می شود [۱].

به طور کلی، می توان نتیجه نمود که در دوزهای پایین تر، منعقدکننده های نانویی کارایی بهتری در حذف آلاینده ها در مقایسه با دوزهای بالاتر دارند. این نکته نه تنها از نقطه نظر اقتصادی حائز اهمیت است بلکه سبب ایجاد غلظت های مواد آلی کمتری در نمونه پساب مورد پردازش شده می شود که خود احتمال رشد مجدد میکروارگانیسم ها در پساب را به حداقل می رساند [۲].

### ۳-۲-۵. بررسی اثر زمان واکنش و انتخاب مناسب ترین زمان برای حذف

زمان واکنش نیز کارایی تصفیه فرآیند را تحت تأثیر قرار می دهد. زمان الکترولیز، میزان تولید یون های  $\text{Fe}^{2+}$  یا  $\text{Fe}^{3+}$  را از الکترودهای آهن و  $\text{Al}^{3+}$  را از الکتروده آلومینیوم تعیین می کند. راندمان حذف آلاینده ها به طور مستقیم به غلظت هیدروکسید و یون های فلزی تولید شده در سطح الکترودها بستگی دارد [۱۳]. نمودار (۵)، کارایی حذف آهن نسبت به زمان های مختلف را نشان می دهد.



نمودار ۵: تأثیر تغییرات زمان واکنش بر حذف با استفاده از منعقدکننده نانویی تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، غلظت  $50 \text{ ppm}$ ، دوز  $120 \text{ mg}$  منعقدکننده، شدت جریان  $30$  آمپر

زمان واکنش به عنوان یک پارامتر تأثیرگذار در تمام واحدهای فزاینده و عملیاتی در تصفیه خانه آب مورد مطالعه بوده است [۱۴]. مطابق با آنچه که انتظار می رفت افزایش زمان واکنش باعث افزایش راندمان فزاینده شده، به گونه ای که در دقیقه ۵۰، راندمان حذف  $66/78$  درصد حاصل شده است که با افزایش زمان واکنش به  $90$  دقیقه راندمان فرآیند افزایش یافته و مقدار آن  $95/86$  درصد رسیده است. در مرحله بعد افزایش زمان واکنش از  $90$  به  $120$  دقیقه تغییر چشمگیری بر راندمان فرآیند نداشته و کمتر از یک درصد راندمان فرآیند تغییر داده است. با توجه به اینکه افزایش زمان واکنش باعث افزایش میزان انرژی مصرفی، هزینه های برق مصرفی و الکتروود مصرفی می گردد، زمان واکنش  $90$  دقیقه به عنوان بهترین شرایط از نظر راندمان حذف و صرفه جویی هزینه ها انتخاب شد.

### ۳-۲-۶. بررسی اثر حضور یون های رقیب در فرآیند حذف با کمک منعقدکننده نانویی

از آن جا که پساب های خروجی از صنایع مختلف حاوی چندین یون فلزی مختلف می باشند. در این تحقیق به منظور تأثیر یون های رقیب در عملکرد حذف همراه با کمک منعقدکننده نانویی، آزمایش هایی در حضور فلزات سنگین دیگر مانند نیکل و مس انجام شد. این آزمایش ها در دو حالت زیر مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل شده از بررسی آزمایش ها در جدول ها (۵) و (۶) آورده شده است.

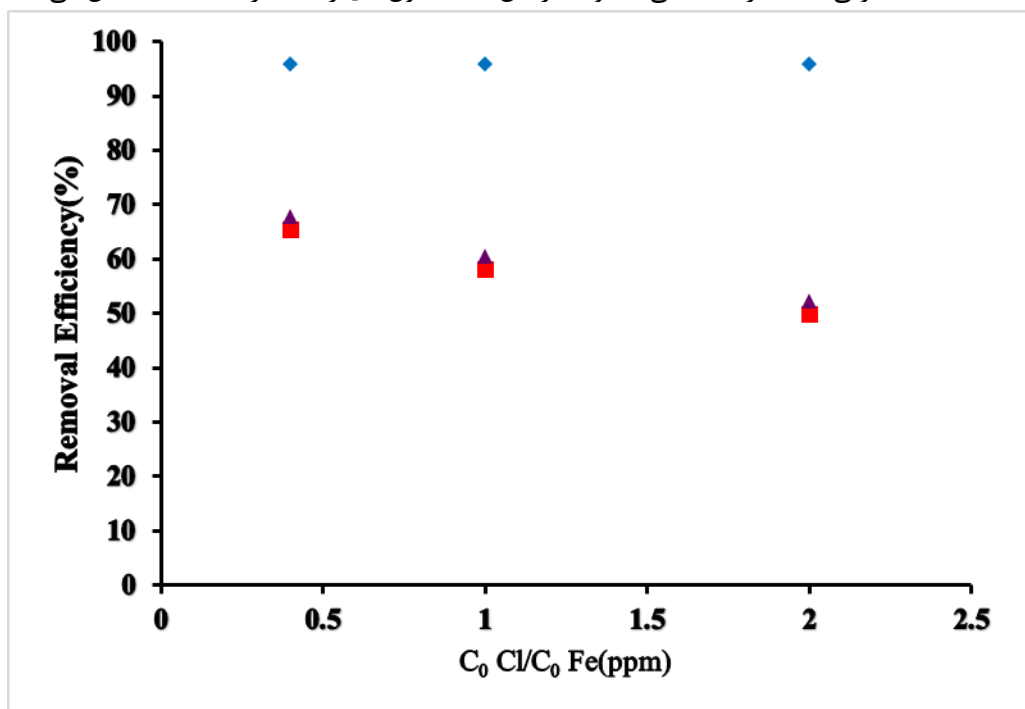
### جدول ۵: نتایج آزمایشگاهی حذف با غلظت ثابت در حضور یون های رقیب $\text{Cu}$ و $\text{Ni}$ با غلظت متغییر

$C_0 \text{ Cr}$ (ppm)	$C_0 \text{ Ni}$ (ppm)	$C_0 \text{ Cu}$ (ppm)	$C_0 \text{ Cl}/C_0 \text{ Cr}$ (ppm)	%R Fe without presence Cl	%R Fe without presence Ni	%R Fe without presence Cu	% $\Delta$ R Fe without presence Cl, Fe presence Ni	% $\Delta$ R Fe without presence Cl, Fe presence Cu
۵۰	۲۰	۲۰	۰/۴	۹۴/۸۲	۶۷/۴۶	۶۸/۷۶	۳۱/۳۶	۲۵/۰۶
۵۰	۵۰	۵۰	۱	۹۴/۸۲	۵۷/۲۴	۶۱/۵۴	۳۸/۵۸	۳۶/۲۸
۵۰	۱۰۰	۱۰۰	۰/۲	۹۴/۸۲	۵۰/۹۸	۵۳/۲۸	۴۲	۴۱

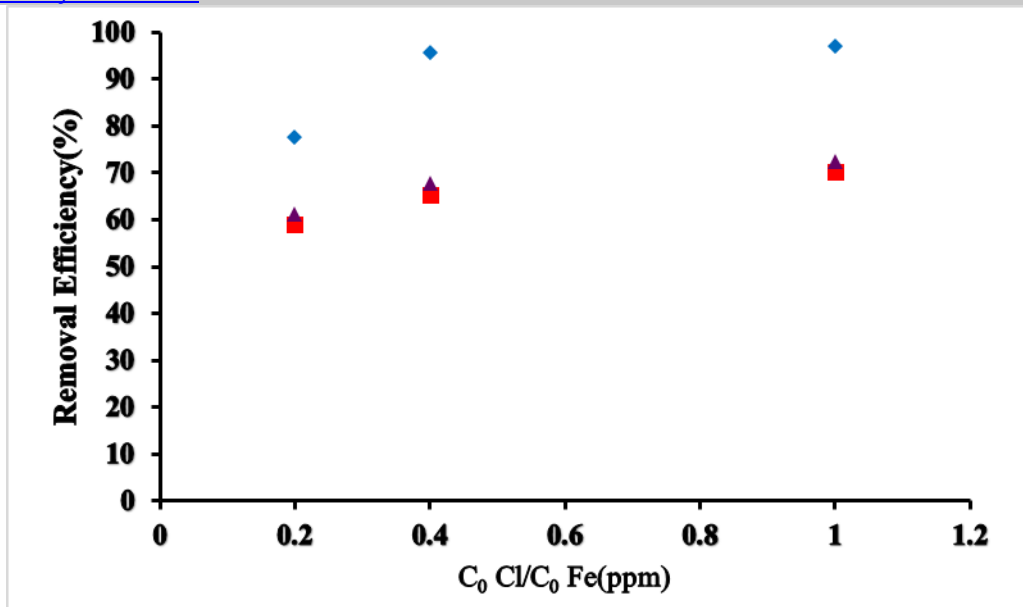
جدول ۶: نتایج آزمایشگاهی حذف با غلظت متغییر در حضور یون های رقیب Cu و Ni با غلظت ثابت

C <sub>0</sub> Fe (ppm)	C <sub>0</sub> Ni (ppm)	C <sub>0</sub> Cu (ppm)	C <sub>0</sub> Cl/C <sub>0</sub> Cr (ppm)	%R Fe without presence Cl	%R Fe without presence Ni	%R Fe without presence Cu	%ΔR Fe without presence Cl, Fe presence Ni	%ΔR Fe without presence Cl, Fe presence Cu
۱۰۰	۲۰	۲۰	۰/۲	۷۹/۶۳	۶۰/۰۱	۶۱/۴۵	۱۸/۶۳	۱۶/۰۱
۵۰	۲۰	۲۰	۰/۴	۹۶/۸۲	۵۴/۴۶	۶۷/۲۶	۳۰/۸۵	۲۸/۱۱
۲۰	۲۰	۲۰	۱	۹۷/۰۴	۷۱/۲۳	۷۲/۷۴	۲۶/۸۶	۲۴/۲۴

در جدول های (۵) و (۶) نماد Cl به معنای یون رقیب می باشد. نمودارهای (۶) و (۷) به ترتیب مقایسه بین حذف با غلظت ثابت در حضور یون های رقیب Ni و Cu با غلظت متغییر و مقایسه بین حذف با غلظت متغییر در حضور یون های رقیب Ni و Cu با غلظت ثابت را نشان می دهند. همان طور که در نمودارها مشاهده می شود هر دو یون رقیب Ni و Cu بر روی حذف از محلول آبی همراه با کمک منعقدکننده نانویی ایجاد مزاحمت می کند و با افزایش غلظت یون های رقیب، درصد حذف کاهش می یابد.



نمودار ۶: مقایسه بین حذف با غلظت ثابت در حضور یون های رقیب Ni و Cu با غلظت متغییر



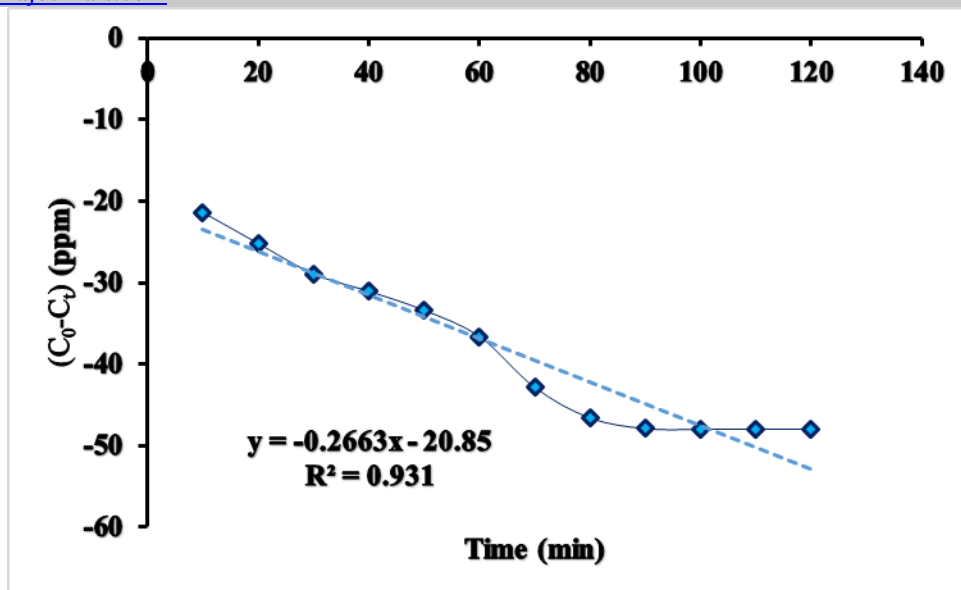
نمودار ۷: مقایسه بین حذف با غلظت ثابت در حضور یون های رقیب Cu و Ni با غلظت متغییر

حضور آهن، نیکل و مس به طور همزمان در محلول آبی منجر به رقابت بین آنها برای اشغال مکان های اتصال یکسان می شود. به علاوه انتخاب پذیری نسبی برای لخته کردن فلزات سنگین به برخی از ویژگی های فلز مربوط می شود. ویژگی هایی از قبیل شعاع یونی فلز، وزن اتمی، الکترونگاتیوی، ثابت هیدرولیز و نرمی، بر کارایی فرآیند مؤثرند و با افزایش آنها، میزان کارایی فرآیند انعقادسازی افزایش می یابد. به عنوان مثال در محلول حاوی سه یون مذکور، چون شعاع یونی و الکترونگاتیویته نیکل بزرگ تر است، میزان حذف آهن به واسطه حضور یون رقیب نیکل بیشتر از یون مس تحت تأثیر قرار می گیرد. هرچند با توجه به اینکه الکترونگاتیویته نیکل نسبت به مس چندان اختلافی ندارد، میزان تفاوت جداسازی نیکل و مس قابل توجه نمی باشد. به علاوه کاهش میزان حذف در اثر حضور یون های رقیب نشان می دهد که سرعت و تمایل جذب کمک منعقدکننده نانویی نسبت به نیکل و مس بیشتر از آهن می باشد.

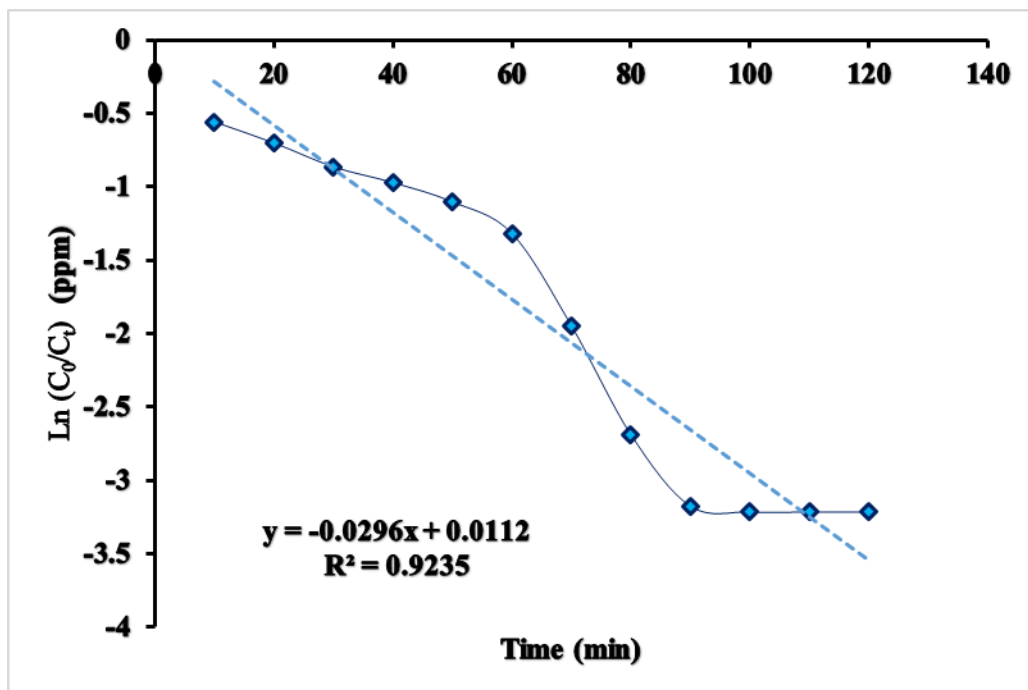
### ۳-۳. بررسی سینتیکی داده های آزمایشگاهی در فرآیند حذف

در این بخش به بررسی سینتیک درجه صفر، اول و دوم در فرآیند حذف پرداخته شد. همانطور که می دانیم نرخ حذف آلاینده به مقدار یون های تولید شده در محیط واکنش، جنس الکتروود، شدت جریان الکتریسته و واکنش های شیمیایی موجود بستگی دارد [۱۵]. در مهندسی محیط زیست معمولاً "طراحی فرآیندهای شیمیایی مبتنی بر تعیین بهترین مدل حذف آلاینده می باشد. بنابراین به منظور طراحی فرآیندهای شیمیایی، لازم است که سینتیک حذف آلاینده به خوبی بررسی شود [۱۶].

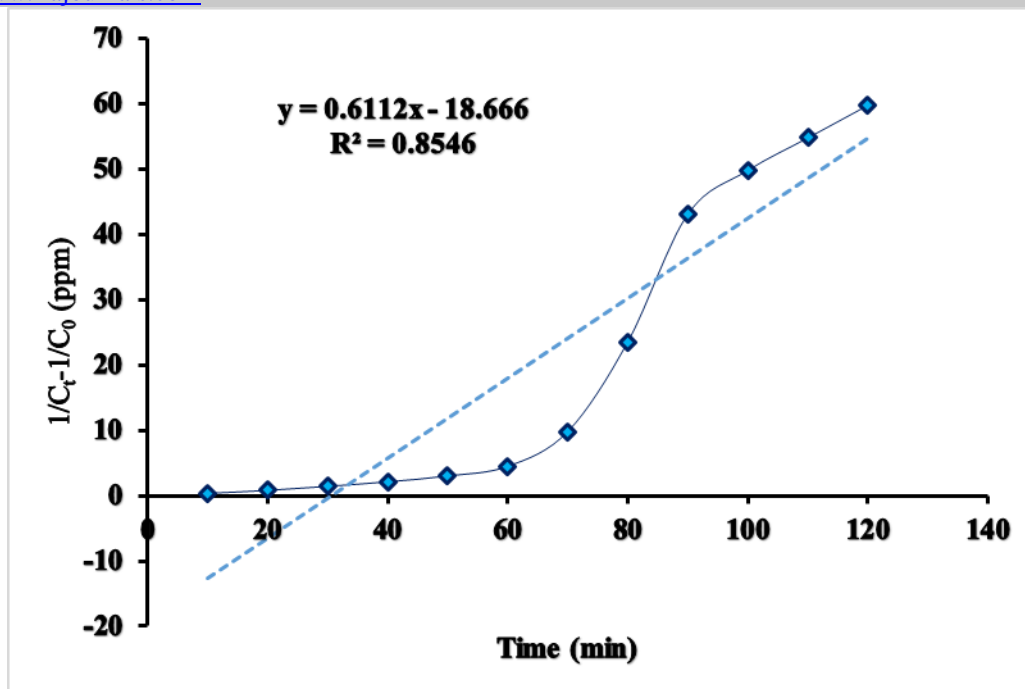
داده های آزمایشگاهی جهت ترسیم منحنی سینتیکی درجه صفر، اول و دوم استفاده از روابط ۴ تا ۵ محاسبه شد. نمودارهای (۸) تا (۱۰) به ترتیب نشانگر منحنی های سینتیکی درجه صفر، اول و دوم در فرآیند حذف هستند. ثوابت سینتیکی هر مدل محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۷ آورده شده است.



نمودار ۸: منحنی سینتیکی درجه صفر واکنش حذف با کمک منعقدکننده نانویی تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، غلظت  $50 \text{ ppm}$ ،  $120 \text{ mg}$  دوز کمک منعقدکننده، ولتاژ  $30$  ولت



نمودار ۹: منحنی سینتیکی درجه اول واکنش حذف با کمک منعقدکننده نانویی تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، غلظت  $50 \text{ ppm}$ ،  $120 \text{ mg}$  دوز کمک منعقدکننده، ولتاژ  $30$  ولت



نمودار ۱۰: منحنی سینتیکی درجه دوم واکنش حذف با کمک منعقدکننده نانویی تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، غلظت ppm

۵۰، ۱۲۰ mg دوز کمک منعقدکننده، ولتاژ ۳۰ ولت

جدول ۷: جدول داده‌های سینتیکی فرآیند حذف

مدل سنتیکی درجه صفر		مدل سنتیکی درجه اول		مدل سنتیکی درجه دوم	
$k_0$ (min)	$R^2$	$k_1$ (min)	$R^2$	$k_2$ (min)	$R^2$
۰/۲۵۴۷	۰/۹۲۱	۰/۰۲۵۴	۰/۹۲۴	۰/۰۰۵۱	۰/۸۶۳

سرعت واکنش برای بیان کاهش غلظت مواد واکنش دهنده و یا افزایش غلظت محصولات واکنش به کار می رود. سرعت واکنش تابع درجه حرارت، فشار و غلظت ماده واکنش گر است. واکنش‌ها ممکن است دارای درجه صفر، یک و یا دو باشند. محاسبه این ضرایب در این پژوهش حاکی از آن بود که درجه واکنش‌ها صفر است. در واکنش‌های درجه صفر، سرعت تغییر در غلظت ماده مورد نظر مستقل از غلظت آن است و بنابراین سرعت تغییر در غلظت ماده شرکت کننده در واکنش همیشه عدد ثابتی است (جدول (۷)). نتیجه حاصل با نتایج دیگر محققان همخوانی دارد [۱۶]

### ۵. نتیجه گیری

با بررسی نتایج حاصل شده از فرآیند حذف همراه با کمک منعقدکننده نانویی نکات زیر قابل استنتاج است:

۱- تغییرات  $\text{pH}$  از ۳ تا ۱۰ تأثیر چندانی بر روی راندمان فرآیند حذف نداشته است و بالاترین اثر گذاری مربوط به پارامترهای شدت جریان، زمان واکنش، غلظت منعقدکننده نانویی می‌باشد.

۲- طبق نتایج به دست آمده، راندمان فرآیند مورد مطالعه در حذف در غلظت اولیه ۵۰ ppm در زمان ۹۰ دقیقه، شدت جریان ۳۰ ولت،  $\text{pH}=3$  و غلظت منعقدکننده ۱۲۰ mg معادل با ۹۵/۸۳ درصد حاصل شد.

۳- با افزایش مقدار غلظت، راندمان حذف کاهش یافته است. به طوری که با افزایش مقدار غلظت از ۲۰ ppm به ۱۰۰ ppm راندمان حذف آهن در زمان ۶۰ دقیقه به ترتیب از ۳۰/۷۶٪ به ۲۳/۳۵٪ کاهش یافته است. به عبارت دیگر از غلظت ۲۰ ppm به ۱۰۰ ppm راندمان حذف در زمان ۶۰ دقیقه، ۲۴/۰۹٪ تقلیل پیدا کرد.

- ۴- راندمان حذف در pH اسیدی نسبت pH خنثی و قلیایی بیشتر می‌باشد و بیشترین راندمان حذف در pH برابر ۳ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه می‌باشد و با افزایش pH محلول، درصد حذف کاهش یافته و به میزان ۳۵/۴۷ درصد رسیده است.
- ۵- شدت جریان جریان اعمالی به‌طور مستقیم بر میزان حذف اثر گذار است. شدت جریان از ولت ۱۰ به ۳۰ سبب افزایش حذف از ۳۰/۰۱ به ۵۱/۸۱ درصد می‌گردد.
- ۶- افزایش زمان واکنش باعث افزایش راندمان فرآیند شده، به‌گونه‌ای که در دقیقه ۵۰، راندمان حذف ۶۶/۷۲ درصد حاصل شده است که با افزایش زمان واکنش به ۹۰ دقیقه راندمان فرآیند افزایش یافته و مقدار آن ۹۵/۸۲ درصد رسیده است.
- ۷- حضور یون‌های رقیب باعث کاهش ۳۵/۳۰ درصد حذف در شرایط بهینه به‌دست آمده شد.

### منابع

- [۱] Patel H, Vashi R (۲۰۱۷). Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants. J Saudi Chem Soci ۱۳(۱۶), ۶-۱۳۱
- [۲] Zhao Y, Wang Y, Gao B, Shon H, Kim J-H, Yue Q. (۲۰۱۷). Coagulation performance evaluation of sodium alginate used as coagulant aid with aluminum sulfate, iron chloride and titanium tetrachloride. Desalination ۳۹(۲۹۹), ۸۸-۷۹
- [۳] مردانی، ع. (۱۳۹۵). سنتز پلی‌الکترولیت به عنوان منعقدکننده در تصفیه فاضلاب. اولین همایش ملی فناوری های نوین در شیمی و مهندسی شیمی، تهران، شرکت تعاونی علمی پژوهشی ویستا،
- [۴] نوری مطلق، ز؛ جواهری، م؛ رحمتی، ز؛ و نورمرادی، ح. (۱۳۹۳). بررسی بهبود عملکرد منعقد کننده آهک با استفاده از پلیمر مصنوعی در حذف رنگ از فاضلاب نساجی. مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ۲۲(۶)، ۱۴-۲۳.
- [۵] ایمانیان، س؛ مهرداد، ن؛ نایب، ح؛ و گلبابایی کوتایی، ف. (۱۳۹۳). تصفیه فاضلاب صنایع باتری سازی با استفاده از فرآیند انعقاد شیمیایی به منظور استفاده مجدد از آب، هفتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران.
- [۶] مهربگی، م؛ خراشه، ف. و نبی، غ. (۱۳۹۲). بررسی اثر پلی‌الکترولیت به عنوان کمک منعقد کننده در تصفیه فاضلاب کارخانه تولید کننده مواد شیمیایی، اولین همایش ملی فناوری های نوین در شیمی و مهندسی شیمی، تهران، شرکت تعاونی علمی پژوهشی ویستا،
- [۷] مهدوی، ح. ر؛ حسینی، ف؛ و یادگاری، م. (۱۳۹۲). فرآیند تصفیه پساب صنعتی، مطالعه موردی: پساب پالایشگاه نفت کرمانشاه، همایش ملی پژوهشهای محیط زیست ایران، همدان، دانشگاه شهید مفتح
- [۸] Amanali Khani, S., Soleimani Nodoshan, M.Sc., Ihrampost, M.H.; and Mokhtari, M. (۲۰۱۷). Evaluation of the Efficacy of Polyacrylamide Coagulant Aid Modified with Aluminum Oxide Nanoparticles in Sludge Dewatering of Wastewater Treatment Plant of Yazd. Journal of Health Research in Community. ۱۲(۱۴), ۴۵۶-۴۷۲
- [۹] Shi B, Li G, Wang D, Feng C, (۲۰۱۷). Optimization of coagulation and flocculation process in wastewater treatment from refrigeration system in steel production units. J Hazardous Mater ۶۴(۱۴۳), ۷۴-۵۶۷
- [10] O. Abdelwahab, N.K. Amin, E.S.Z. El-Ashtouky, Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 711-716.
- [11] W.-L. Chou, Y.-H. Huang, Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 46-53.
- [12] M. Zaied, N. Bellakhal, Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 995-1000.

- [13] C.P. Nansou-Njiki, S.R. Tchamango, P.C. Ngom, A. Darchen, E. Ngameni, Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1430–1436.
- [14] N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J.E. Belgaied, Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr (VI) by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* B112 (2004) 207–213.
- [15] Ing, L.Y., Zin, N.M., Sarwar, A., Katas, H., 2012. Antifungal activity of chitosan nanoparticles and correlation with their physical properties. *Int. J. Biomater.* 2012, 1e9.
- [16] Tang, S.D., Deng, Y.F., Zhan, S.Z., 2011. Synthesis, Crystal structure and luminescent property of a one-dimensional europium citrate complex. *Chinese J. Struct. Chem.* 30, 424e430.