

سنتز نانو ذرات دو فلزی آهن-نیکل و استفاده از آن‌ها برای بهبود روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آلومینیومی در تصفیه فاضلاب

مرضیه نیک صفت^۱؛ امین هوشمندفر^۲؛ بیتا آیتی^{۳*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، marzieh.niksefat@modares.ac.ir
 ۲- کارشناس ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، amin.hooshmandfar@modares.ac.ir
 ۳- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، ayati_bi@modares.ac.ir

(دریافت ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۴، پذیرش ۲۷ مرداد ۱۳۹۴)

چکیده

فاضلاب‌های ناشی از فعالیت‌های صنعتی و معدنی خطر مهمی برای اکوسیستم طبیعی هستند و موجب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند. مدیریت و تصفیه این فاضلاب‌ها به‌منظور جلوگیری از خسارت به محیط زیست اهمیت فراوانی دارد. به این منظور امروزه از روش‌های تلفیقی مختلف برای تأمین استانداردهای نشر به محیط زیست استفاده می‌شود. روش الکتروشیمیایی به دلیل سازگاری آن با محیط زیست به‌عنوان یک روش مناسب برای تصفیه فاضلاب صنایع و معادن، مورد توجه قرار گرفته است. همچنین نانوذرات آهن با ظرفیت صفر به‌عنوان عامل اکسیدکننده، احیاکننده و کاتالیزور نیز در پاک‌سازی گسترده وسیعی از آلاینده‌ها کاربرد دارد. در این تحقیق عملکرد سیستم تلفیقی انعقاد الکتریکی/شناورسازی الکتریکی با نانو ذرات آهن به‌صورت دو مرحله ای در تصفیه فاضلاب نمونه حاوی اسید قرمز ۱۴ مورد مطالعه قرار گرفت و پارامترهای غلظت نانو ذرات مورد استفاده و مدت زمان استفاده از روش الکتروشیمیایی، بهینه سازی شد. کیفیت ساخت نانوذرات دوفلزی آهن-نیکل به روش رسوب‌دهی شیمیایی نمک آهن توسط احیا کننده قوی بورهیدرید سدیم، با استفاده از روش‌های XRD و SEM تعیین شد. در این بررسی سه غلظت از نانوذرات Fe-Ni شامل ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ گرم بر لیتر برای حذف رنگ‌زا پس از ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه تصفیه الکتروشیمیایی استفاده شد. نتایج نشان داد برای فاضلابی که ۹۰ دقیقه تصفیه الکتروشیمیایی شده بود، با استفاده از غلظت ۰/۳ gr/L نانو ذرات آهن، راندمان حذف رنگ‌زا و COD به ۱۰۰ درصد رسید و زمان تصفیه به یک سوم کاهش یافت. روش الکتروشیمیایی در کنار مزایایی از قبیل سادگی عملکرد و بهره برداری، نیاز به زمان بیشتر برای حذف کامل آلاینده دارد. با توجه به نتایج، از روش تلفیقی الکتروشیمیایی با نانو ذرات آهن می‌توان برای تأمین کیفیت خروجی بالا در مدت زمان کم و در مواقع شوک بار بهره گرفت.

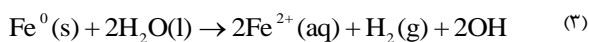
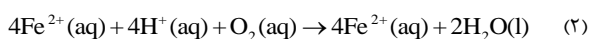
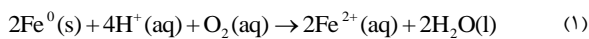
کلمات کلیدی

انعقاد الکتریکی، شناورسازی الکتریکی، آلومینیوم، سنتز نانو ذرات، نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni

۱- مقدمه

با توجه به محدودیت منابع آب و ضرورت استفاده بهینه از این منابع، اهمیت استفاده از پساب‌های تصفیه شده در مواردی که به کیفیت پایین تری از آب نیاز است مشخص می‌شود. از طرف دیگر فاضلاب تصفیه نشده می‌تواند مشکلات عدیده زیست‌محیطی را به وجود آورد. سالیانه بیش از ۷۰ میلیارد تن رنگ‌زاهای مصنوعی در سراسر جهان تولید می‌شود که به‌طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شود. طبق تحقیقات، حدود ۱۵ درصد از این رنگ‌زاهای طی عملیات تولید و مصرف وارد پساب شده که عامل مشکلات متعددی برای حیات و محیط زیست آبریان و انسان‌ها می‌باشند. پس حذف این مواد از پساب یک ضرورت تلقی می‌شود و روش‌های متفاوت فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و یا تلفیقی از آن‌ها، برای تصفیه وجود دارد. به‌عنوان مثال می‌توان به روش‌های فیزیکی نظیر جذب سطحی و فیلتراسیون غشائی، روش‌های شیمیایی نظیر انعقاد، الکتروشیمیایی، اکسایش و کاهش، ازن‌زنی، فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی و روش‌های بیولوژیکی نظیر استفاده از قارچ‌ها و به کارگیری سیستم‌های SBR^۱ و MBBR^۲ [۱] اشاره کرد. در سال‌های اخیر روش‌های نوین شیمیایی از جمله کاربرد نانوذرات به‌عنوان عامل اکسیدکننده، احیاکننده و کاتالیزور نیز در پاک‌سازی گستره وسیعی از آلاینده‌ها، به‌عنوان جایگزین مناسب نسبت به روش‌های قدیمی به‌کار گرفته شده‌اند. تحقیقات نشان می‌دهند که نانو ذرات فلزی، توانایی‌های فوق‌العاده‌ای در این زمینه دارند [۲، ۳ و ۴]. فلزات با ظرفیت صفر مانند Al(0)، Sn(0)، Zn(0) و Fe(0) عوامل مؤثری برای تصفیه آب و فاضلاب هستند و می‌توانند اکسید شده و با دادن الکترون باعث احیای آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به محصولات کم‌خطرتر و یا حذف آن‌ها شوند [۵، ۶]. در بین این فلزات استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر (NZVI)^۳ به‌دلیل داشتن مزایای زیاد از جمله قیمت ارزان و تهیه راحت، سرعت بالای واکنش‌پذیری، قدرت انتخاب‌پذیری ذرات، عدم نیاز به هیچ‌گونه افزایش خاص مانند دمای بالا، تجزیه برخی از آلاینده‌های بسیار مقاوم مانند پرکلرات‌ها، جدا شدن راحت از محلول با به کار گرفتن یک میدان مغناطیسی و کارایی بالا در پاک‌سازی خاک-ها و یا آب‌های آلوده به روش درجا، در اولویت قرار دارد [۷]. البته با توجه به فعل و انفعالات^۴ و نیروهای واندروالسی موجود،

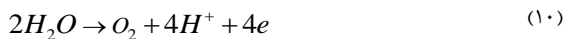
این ذرات تمایل به ته‌نشینی و کلوخه شدن دارند و دارای عمر کمی هستند [۸] ولی با محدود کردن موادی مانند اکسیژن و آب، می‌توان طول عمر کوتاه ذرات NZVI را مفیدتر کرد. بررسی واکنش‌های احیای نانوذرات آهن در محلول‌های آبی نشان می‌دهد زمانی که آهن الکترون‌های خود را در محلول از دست می‌دهد و به یون فرو تبدیل می‌شود، یون‌های هیدروکسیل در محلول قلیایی ترکیب شده و در سطح آهن، تشکیل رسوب هیدروکسید آهن داده و سایت‌های فعال در سطح را اشغال می‌کنند. این بدان معنی است که شرایط اسیدی برای این فرایند بهتر است [۹]. همان‌گونه که در معادلات ۱ تا ۳ مشاهده می‌شود، تحت شرایط استاندارد محیط زیست (pH بین ۵ تا ۹)، Fe²⁺ به آسانی به Fe³⁺ اکسید و سپس به آهن اکسیدی و یا هیدروکسیدی غیرمحلول در آب تبدیل شده و رسوب می‌کند [۱۰].



مشکل اساسی در استفاده از نانوذرات آهن، اکسایش سریع و همچنین کلوخه شدن آن‌ها است. یکی از متداولترین روش‌ها برای رفع این مشکل کاربرد نانو ذرات دوفلزی است که از رسوب‌دهی یک فلز نجیب^۵ بر روی ذرات آهن، تهیه می‌شود [۸]. برای بالا بردن نرخ تخریب و همچنین کاهش انرژی فعال-سازی^۶ واکنش [۸، ۱۱ و ۱۲]، از آهن به‌عنوان فلز پایه و فلزاتی مانند نیکل، پالادیوم، نقره، مس، روی و پلاتین به‌عنوان فلز کاتالیزور، به‌صورت لایه‌ای ناپیوسته بر روی ذرات استفاده می-شود [۱۳].

طبق معادلات ۴ تا ۸، همزمان با قرارگیری ذرات دوفلزی Ni-Fe در یک محلول آبی، یک پیل گالوانی تشکیل می‌شود که آهن به فلز کاتالیزور الکترون داده و در نتیجه نیکل محافظت کاتدی شده و آهن اکسید می‌شود. بنابراین فلز آهن الکترون از دست می‌دهد تا رنگ‌زا را کاهش دهد. زمانی که آهن اکسید می‌شود، با آب تشکیل هیدروکسید و یا اکسید آهن می‌دهد و پروتون‌های روی سطح Ni به اتم‌های هیدروژن و مولکول هیدروژن تبدیل می‌شوند [۱۴]. یون نیکل به وجود آمده توسط الکترون‌هایی که از آهن آزاد می‌شود، کاهش می‌یابد و تبدیل به Ni⁰ می‌شود. بنابراین تا زمانی که پل الکترونی بین دو فلز وجود دارد، احیای رنگ‌زا نیز ادامه پیدا

برای آند آلومینیومی و در ادامه تولید اکسیژن:



واکنش‌ها در کاتد:



همچنین در سال‌های اخیر محققان مختلف از روش‌های تلفیقی برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ‌زا با هدف بهبود کارایی تصفیه بهره برده اند [۲۶ و ۲۷]. روش الکتروشیمیایی با وجود داشتن مزایایی از قبیل راندمان بالا و هزینه کم، دارای معایبی از جمله مدت زمان بالای تصفیه می‌باشد که برای کارایی بهتر باید در جهت رفع آن کوشید. برای رفع این مشکل، می‌توان از نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni به دلیل فعالیت بسیار بالای آن‌ها [۲۸]، برای کاهش زمان تصفیه کمک گرفت.

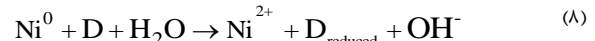
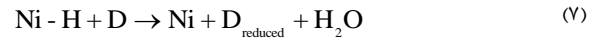
هدف از انجام این تحقیق بررسی کارایی ترکیب سری دو روش انعقاد الکتریکی/ شناورسازی الکتریکی و استفاده از نانو ذرات دوفلزی Fe-Ni به منظور تصفیه تکمیلی فاضلاب با سرعت بیشتر است. بدین صورت که ابتدا فاضلاب در شرایط بهینه روش الکتروشیمیایی تصفیه شده و سپس با استفاده از نانو ذرات دوفلزی Fe-Ni تصفیه نهایی انجام شد و پارامترهای غلظت نانو ذرات مورد استفاده و مدت زمان استفاده از روش الکتروشیمیایی برای فاضلاب، بهینه سازی شد. انتظار می‌رود با ترکیب این روش‌ها استاندارد تصفیه بالاتر در مدت زمان کمتر تأمین شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این تحقیق، سلول الکتروشیمیایی برای فرایند انعقاد الکتریکی و شناورسازی الکتریکی از جنس پلکسی گلاس به شکل مکعب مستطیل با ابعاد ۱۵×۱۵×۲۵ cm و حجم مفید ۵ لیتر استفاده شد. از دو الکترود آلومینیومی با خلوص ۹۹ درصد به عنوان آند و کاتد با آرایش افقی تک قطبی در راکتور استفاده شد. به دلیل این که گاز هیدروژن تولیدی در کاتد، نقش اصلی را در شناور کردن ذرات معلق دارد، نحوه اتصال جریان به صورتی بود که کاتد در بالا و آند در پایین قرار بگیرد. قبل از هر آزمایش الکترودها سمباده زده شده و با محلول اسیدی ضعیف و آب مقطر شست و شو داده شدند. فاصله آند از کف ظرف ۵ cm و فاصله شیر خروجی نمونه‌گیری ۴ cm از کف

می‌کند و با تشکیل لایه اکسید روی ذرات آهن، واکنش متوقف شده و تشکیل هیدرید نیز مهار می‌شود و باعث کاهش راندمان حذف می‌شود.



در واقع حضور نیکل نه تنها باعث تسریع در خوردگی و اکسید شدن آهن و افزایش تکامل هیدروژن می‌شود، بلکه از تشکیل فیلم اکسید که باعث مسدود شدن سایت‌های واکنش-پذیر در سطح آهن می‌شوند، نیز جلوگیری می‌کند [۱۵]. طبق تحقیقات Lien و همکاران؛ Barnes و همکاران، استفاده از ۳/۲ درصد وزنی نیکل نسبت به آهن منجر به نرخ حذف حداکثر می‌شود [۱۶ و ۱۳]. در سال‌های اخیر از این نانو ذرات برای حذف انواع آلاینده‌ها از جمله انواع رنگ‌زاهای [۱۷ و ۱۸]، کادمیوم و آموکسی‌سیلین [۱۹] و پالادیوم [۲۰] استفاده شده است.

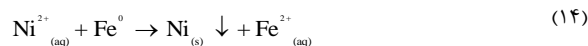
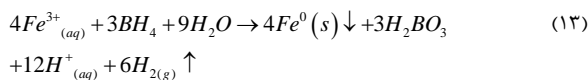
روش انعقاد الکتریکی/ شناورسازی الکتریکی نیز یک روش تصفیه مناسب با بازده بالا برای تصفیه پساب صنایع است. در انعقاد الکتریکی تولید در محل مواد منعقدکننده حاصل از انحلال فلز آند در اثر عبور جریان الکتریسیته اتفاق می‌افتد. تولید همزمان گاز هیدروژن در کاتد به شناورسازی ذرات لخته شده کمک می‌کند. در صورتی که بین آند مثبت و کاتد منفی که به برق وصل شده‌اند، فاضلاب قرار داده شود، یک میدان الکتریکی در نتیجه هدایت الکتریکی محلول برقرار می‌شود. با الکترولیز آب، حباب‌های هیدروژن تولید شده و به طرف بالا حرکت می‌کنند. حباب‌ها ذرات معلق و روغن را به سطح آورده و یک لایه لجن تشکیل می‌شود که به صورت مکانیکی جمع‌آوری می‌شود. طی الکترولیز در کاتد، قلیائیت به صورت OH⁻ تولید می‌شود. گازهای در حال تولید بسیار فعال هستند و وقتی به سطح جامدات حمله می‌کنند، خواص شناوری آن‌ها را تغییر می‌دهند. به این تغییرات، اثرات الکتروشیمیایی گفته می‌شود که در سایر روش‌های شناورسازی وجود ندارد. بسیاری از محققان از روش الکتروشیمیایی در تصفیه فاضلاب حاوی رنگ‌زا به طور موفقیت آمیزی استفاده کردند [۲۱، ۲۲، ۲۳ و ۲۴]. واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته در آند و کاتد مطابق روابط ۹ الی ۱۲ می‌باشند [۲۵]:

بود که در شکل ۱ به صورت شماتیک نشان داده شده است.

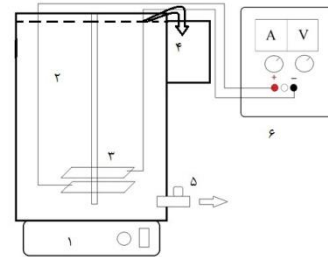
۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- ساخت نانو ذرات

برای آماده سازی NZVI، محلول ۱/۵ مولار بروهیدراید سدیم به آهستگی با سرعت ۲-۱ میلی لیتر در دقیقه به محلول ۱ مولار کلرید آهن در دمای ثابت و اختلاط سریع (۴۰۰ rpm) افزوده شد. طی این واکنش یون فریک تحت تأثیر سدیم بروهیدراید به ذرات سیاه رنگ آهن صفر ظرفیتی مطابق واکنش ۱۳ احیا شد [۲۹]. برای افزودن نیکل جهت تشکیل روی نانوذرات آهن از محلول کلرید نیکل استفاده شد. این فرایند در شرایط اختلاط بسیار سریع صورت می گیرد و در آن فلز نیکل روی سطح NZVI مطابق واکنش ۱۴ قرار می گیرد [۳۰]. در سال ۲۰۰۶، Song و همکاران سنتز دو شرایط هوازی و بی هوازی را بررسی کردند و نشان دادند که نانوذراتی که در شرایط بی هوازی تولید می شوند، واکنش پذیری بهتری دارند. به همین دلیل، برای جلوگیری از اکسایش بیش از حد و سریع، نانو ذرات آهن- نیکل در محل آزمایشگاه، تحت گاز نیتروژن، ساخته شد [۳۱].



همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می شود، برای ساخت این نانوذرات، یک دستگاه ساخته شد تا هم دور همزن تنظیم گردد و هم احیاگر با سرعت خیلی کم اضافه شود. پس از تکمیل واکنشها، نانوذرات که به صورت آهن روکش نیکل تشکیل شده بودند، به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک کلینر تحت امواج قرار گرفتند و سپس به کمک فیلتر خلا و سانتریفوژ، جداسازی و سه مرتبه با آب دی یونیزه و اتانول شستشو داده شدند و دوباره به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفتند. برای تعیین خصوصیات نانو ذرات تولیدی از آنالیز SEM و XRD استفاده شد. پس از سنتز، به منظور استفاده های بعدی، نانوذرات سنتز شده در استن یا اتانول نگهداری شد.



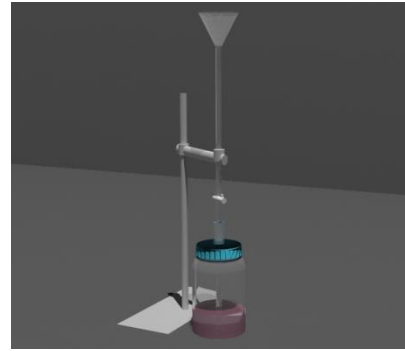
شکل ۱: شماتیک سلول الکتروشیمیایی مورد استفاده در تحقیق (۱): همزن مغناطیسی، ۲: مخزن فاضلاب، ۳: الکترودها، ۴: مخزن لجن، ۵: شیر خروجی، ۶: منبع تغذیه)

برای انجام آزمایشات از مواد شامل رنگزای آنیونی اسید قرمز ۱۴ از گروه تک آزوئی (با فرمول مولکولی $C_{20}H_{12}N_2Na_2S_2O_7$ و طول موج بیشینه ۵۱۵ nm) به عنوان آلاینده اصلی، $NaCl$ به عنوان الکترولیت، بروهیدراید سدیم ($NaBH_4$)، کلرید آهن ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) و کلرید نیکل ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) محصول شرکت مرک^۷ برای ساخت نانو ذرات آهن- نیکل، اتانول و آب دی یونیزه برای شستشوی نانو ذرات تولیدی و اسیدسولفوریک و هیدروکسید سدیم برای تنظیم pH و برای تهیه محلولها از آب مقطر دو بار تقطیر استفاده شد.

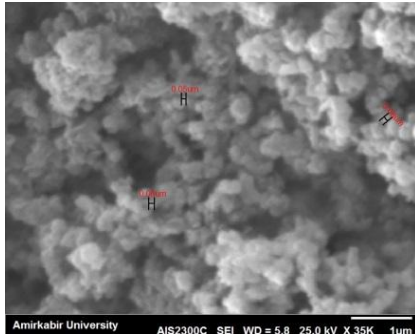
تجهیزات اصلی مورد استفاده نیاز به قرار زیر بودند:

شیکر ارلن اوربیتالی ساخت شرکت فن آزما گستر مدل TM52A برای همگن شدن محلول رنگی و انجام بخش اصلی آزمایشات، اسپکتروفوتومتر Hach مدل DR4000 برای اندازه گیری غلظت رنگزا، حمام اولتراسونیک کلینر Fungilab مدل UE-6SFD برای جداسازی نانو ذرات اگلومره شده، شیکر انکوباتور DAIHAN-WIS-20R برای انجام آزمایشات مربوط به تأثیر دما و تعیین میزان بهینه آن، میکروسکوپ الکترونی^۸ مدل MIRA3TESCAN، دستگاه XRD^۹ مدل Agilent QQQ 6410 برای بررسی نانو ذرات ساخته شده، DO متر Hach مدل HQC برای اندازه گیری میزان اکسیژن آب نیتروژن داده شده، سانتریفوژ ۱۲ شاخه شیمی فن مدل CE145، pH متر دیجیتالی Metrohm مدل ۶۹۱ و ترازوی دیجیتالی مدل PJ300 ساخت شرکت Mettler با دقت ۰/۰۰۱ گرم، متر Martini مدل MI 805، منبع تغذیه Megatek مدل PM-3005D ساخت تایوان و همزن مغناطیسی مدل IKA RH-Bassic 2 ساخت شرکت IKA

نانوذرات در این تحقیق در محدوده مناسب قرار دارد. مشاهده می‌شود که نانوذرات تقریباً کروی شکل بوده و به دلیل وجود نیروی مغناطیسی در بین آن‌ها، زنجیروار به هم متصل می‌باشند که نتایج مشابهی توسط سایر محققان نیز گزارش شده است [۳۴، ۱۷].



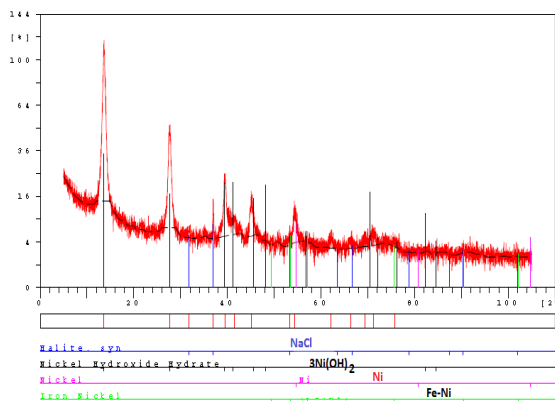
شکل ۲: شماتیک پایلوت ساخت نانوذرات



شکل ۳: عکس SEM نانوذرات دوفلزی Fe-Ni

با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر

با توجه به پیک‌های نمونه آنالیز شده شکل ۴، مشخص می‌شود که اکثر نانوذرات تشکیل شده، نانوذرات دو فلزی Fe-Ni است.



شکل ۴: نمودار طیف XRD نانوذرات سنتز شده

همچنین مشاهده می‌شود که مقدار کمی از نیکل، از روی نانوذرات آهن جدا شده و بنابراین مقدار کمی نیکل تنها و آهن صفر تنها موجود است که با توجه به اندازه پیک‌ها، این مقدار کم است.

۳-۲- تعیین غلظت بهینه نانوذرات و زمان بهینه

تصفیه فاضلاب به روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آلومینیومی روشی با هزینه کم و راندمان بالا است ولی برای اجرای آن باید مدت زمان نسبتاً زیادی صرف شود. در حالی که نانوذرات دو فلزی Fe-Ni بسیار فعال بوده و تصفیه فاضلاب با

۲-۲-۲- انجام آزمایشات

فاضلاب مصنوعی با مشخصات مورد نظر تهیه و از همزن مغناطیسی به منظور ایجاد اختلاط لازم به حدی که ایجاد اغتشاش نکند، استفاده شد. با اتصال الکترودها به منبع تغذیه، میزان جریان الکتریکی در مقدار مورد نظر ثابت نگه داشته شد. آزمایشات الکتروشیمیایی تحت شرایط بهینه $24/86 \text{ cm}^2$ = سطح الکترودها، 1 cm = فاصله بین الکترودها، $1600 \mu\text{S/cm}$ = هدایت الکتریکی، 60 mA/cm^2 = دانسیته جریان الکتریکی، 185 mg/L = غلظت اولیه رنگزا و $\text{pH}=7$ اولیه به صورت ناپیوسته انجام گرفت [۳۲]. سپس به منظور تعیین میزان نانوذرات و زمان ترکیبی بهینه دو روش مورد استفاده، پس از مدت زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه، روش الکتروشیمیایی متوقف و فاضلاب تصفیه شده با کمک غلظت‌های مختلفی از نانوذرات دو فلزی Fe-Ni، تحت تصفیه قرار گرفت. بدین صورت که بعد از ریختن فاضلاب و نانوذرات درون پایلوت، برای جلوگیری از تبخیر در طول آزمایشات، روی ظرف با پارافیلیم پوشیده شده و از شیکر جهت همگن شدن محلول، استفاده شد. لازم به ذکر است که آزمایشات حداقل ۳ بار تکرار و از مقدار میانگین آن‌ها در نتایج استفاده شد. برای مطالعه و مقایسه میزان حذف ماده رنگزا، روش اسپکتروفتومتری استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

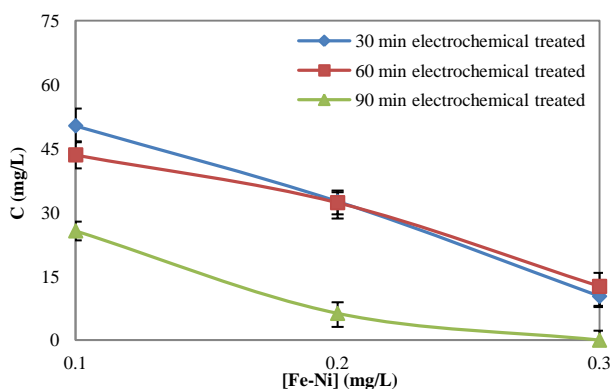
۳-۱- بررسی کیفیت نانو ذرات سنتز شده

تصاویر تهیه شده توسط SEM از نانوذرات دوفلزی Fe-Ni در شکل ۳ ارائه شده که با استفاده از آن می‌توان مورفولوژی سطح و هندسه نانوذرات سنتز شده را مطالعه کرد. طبق بررسی انجام‌شده، اندازه اکثر ذرات تولیدی در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر بودند. بنابراین با توجه به آزمایشات سایر محققین که در بسیاری از آن‌ها قطر نانوذرات در محدوده ۲۵۰-۵۰۰ نانومتر ذکر شده [۳۴، ۳۳]، اندازه

لیتر از نانو ذرات روی فاضلابی که ۹۰ دقیقه تحت تصفیه الکتروشیمیایی قرار گرفته، در طول ۵ دقیقه واکنش با نانو ذرات، غلظت رنگزای باقی مانده در محلول به صفر رسیده در حالی که با استفاده از ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر از نانو ذرات، رنگزا به طور کامل حذف نشده و با توجه به شکل ۷ ملاحظه می شود که حتی پس از گذشت ۱۰ دقیقه واکنش، میزان رنگزای باقی مانده برای غلظت های ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر از نانو ذرات، روی فاضلابی که ۹۰ دقیقه تحت تصفیه الکتروشیمیایی قرار گرفته، به ترتیب ۱۴/۵ و ۴/۵ گرم بر لیتر است.

با توجه به شکل ۸، مشاهده می شود که با استفاده از ۰/۲ گرم بر لیتر از نانو ذرات و گذشت ۱۵ دقیقه واکنش با آن ها، غلظت رنگزای باقی مانده در محلول به صفر رسیده است. پس با مقایسه شکل های ۶ و ۸ می توان نتیجه گرفت که فاضلابی که ۹۰ دقیقه تحت تصفیه الکتروشیمیایی قرار گرفته بود، پس از ۵ دقیقه واکنش با ۰/۳ گرم بر لیتر از نانو ذرات و پس از ۱۵ دقیقه واکنش با ۰/۲ گرم بر لیتر از نانو ذرات، رنگزا به طور کامل حذف شده و راندمان حذف به ۱۰۰ درصد رسیده است.

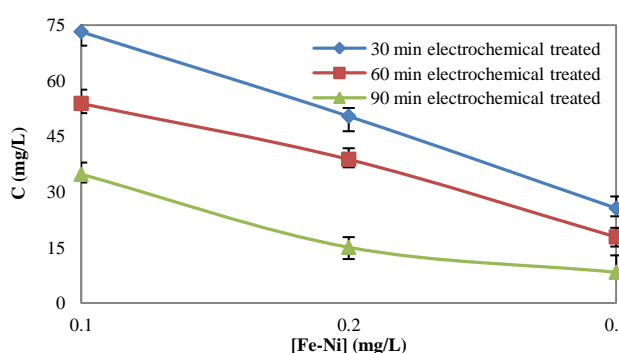
با توجه به شکل های ۵ تا ۸، لازم به ذکر است با این که در فاضلاب هایی که ۳۰ و ۶۰ دقیقه تحت تصفیه الکتروشیمیایی قرار گرفته، با استفاده از غلظت های ذکر شده برای نانو ذرات هیچگاه حذف کامل رنگزا انجام نشد، ولی پس از گذشت ۱۵ دقیقه واکنش با آن ها، باقی مانده رنگزا برای غلظت ۰/۳ گرم بر لیتر از نانو ذرات به ترتیب ۳/۱۶ و ۲/۶۱ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.



شکل ۵: نمودار غلظت باقی مانده رنگزا پس از ۲ دقیقه واکنش با غلظت های مختلف نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni بر روی فاضلاب هایی که به مدت زمان متفاوت با روش الکتروشیمیایی تصفیه شده

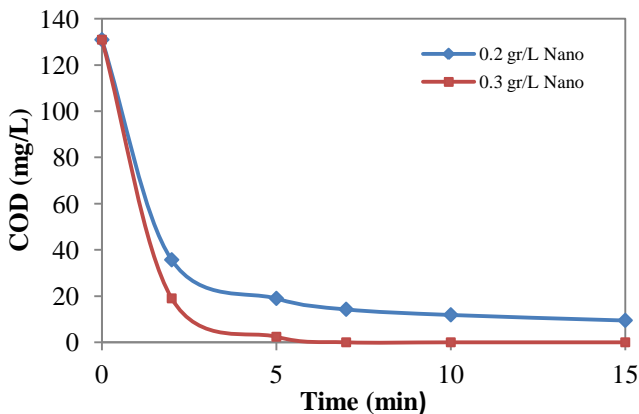
استفاده از آن ها سریع تر انجام می گیرد. پس می توان با تلفیق دو روش بیان شده فاضلاب را با راندمان بالا و زمان کوتاه تصفیه کرد. به دلیل جلوگیری از استفاده بیش از حد نانو ذرات و مدت زمان صرف شده در هر پروژه، تعیین غلظت نانو ذرات و زمان ترکیبی بهینه دو روش ضروری است. در این بررسی سه غلظت از نانو ذرات شامل ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ گرم بر لیتر برای حذف رنگزا پس از ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه تصفیه الکتروشیمیایی استفاده شد.

نتایج آزمایش های مربوط به فاضلاب هایی که با مدت زمان متفاوت با روش الکتروشیمیایی تصفیه شده و سپس با غلظت های مختلف نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni مورد تصفیه مجدد قرار گرفته، در شکل های ۵ تا ۸ نشان داده شده است. با وجود این که در طول فرایند الکتروشیمیایی pH محلول با گذشت زمان پیوسته در حال افزایش است [۳۲] و با توجه به اینکه نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni در شرایط اسیدی عملکرد بهتری دارند [۲۸]، ولی چون با گذشت زمان و انجام فرایند الکتروشیمیایی غلظت رنگزا نیز پیوسته در حال کاهش است، همان گونه که ملاحظه می شود، استفاده از نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni بر روی خروجی مرحله اول، کارایی مناسبی داشته بطوریکه کاهش قابل ملاحظه در غلظت رنگزا در مدت زمان کوتاه اتفاق افتاده است. همان گونه که در شکل ۵ ملاحظه می شود، پس از گذشت ۲ دقیقه از شروع واکنش نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni با فاضلاب هایی که به مدت زمان متفاوت با روش الکتروشیمیایی تصفیه شده، حتی استفاده از ۰/۳ گرم بر لیتر از نانو ذرات نیز برای حذف کامل رنگزا و رسیدن راندمان به ۱۰۰ درصد کافی نبود.



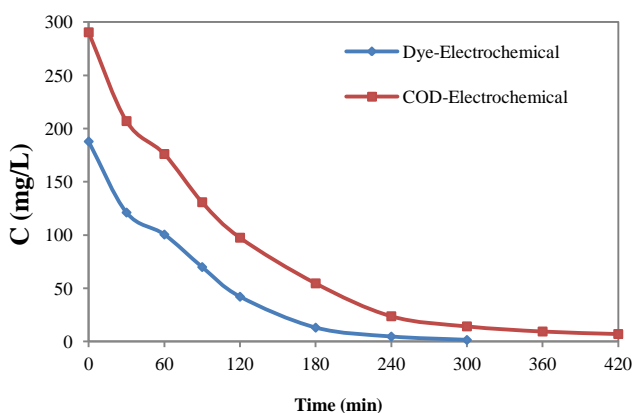
شکل ۶: نمودار غلظت باقی مانده رنگزا پس از ۲ دقیقه واکنش با غلظت های مختلف نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni بر روی فاضلاب هایی که به مدت زمان متفاوت با روش الکتروشیمیایی تصفیه شده

در شکل ۶ مشاهده می شود که با استفاده از غلظت ۰/۳ گرم بر

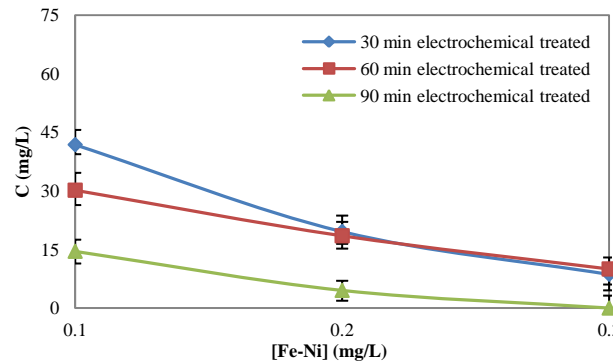


شکل ۹: نمودار میزان کاهش COD در طول زمان واکنش با غلظت-های مختلف نانو ذرات، برای فاضلابی که ۹۰ دقیقه تحت تصفیه الکتروشیمیایی قرار گرفته

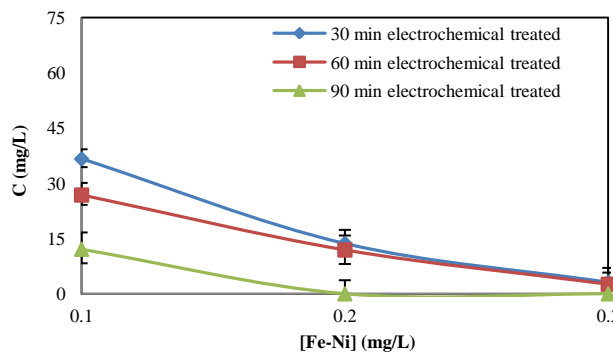
همان‌گونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، فرایند الکتروشیمیایی به تنهایی برای حذف رنگ‌زا استفاده شده و راندمان حذف ۹۹ درصد با غلظت رنگ‌زای باقی مانده برابر ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر در مدت زمان ۳۰۰ دقیقه به دست آمده است. در کنار اینکه COD به طور کامل حذف نشده و ترکیبات میانی در فاضلاب تصفیه شده وجود دارد [۳۲]. در حالی که با مقایسه شکل‌های ۹ و ۱۰ مشخص می‌شود که با تلفیق روش الکتروشیمیایی با الکتروآلومنیومی و استفاده از نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni، می‌توان در مدت زمان یک سوم زمان تصفیه الکتروشیمیایی تنها (۹۵ دقیقه) راندمان حذف رنگ‌زا را به ۱۰۰ درصد رساند به طوری که COD نیز به صفر برسد. این قابلیت در مواقع شوک بار آلی یا هیدرولیکی برای تأمین یک استاندارد خروجی ثابت، اهمیت می‌یابد.



شکل ۱۰: نمودار تغییرات غلظت رنگ‌زا و COD نسبت به زمان در زمان استفاده از فرایند الکتروشیمیایی به تنهایی



شکل ۷: نمودار غلظت باقی‌مانده رنگ‌زا پس از ۱۰ دقیقه واکنش با غلظت‌های مختلف نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni بر روی فاضلاب‌هایی که به مدت زمان متفاوت با روش الکتروشیمیایی تصفیه شده



شکل ۸: غلظت باقی مانده رنگ‌زا پس از ۱۵ دقیقه واکنش با غلظت-های مختلف نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni بر روی فاضلاب‌هایی که به مدت زمان متفاوت با روش الکتروشیمیایی تصفیه شده

۳-۳- بررسی حذف COD و تجزیه رنگ‌زا

با توجه به این‌که رنگبری ماده رنگ‌زا به مفهوم تجزیه کامل آلاینده نیست و در این حالت تنها پیوندهای عامل رنگ‌زا شکسته شده‌اند، در نتیجه احتمال خطر زیست محیطی آن وجود دارد. برای بررسی میزان تجزیه آلاینده‌ها و نیز حضور مواد باقی‌مانده ناشی از تخریب کاهشی، همان‌گونه که در شکل ۹ ملاحظه می‌شود، آزمایش تعیین COD برای فاضلابی که ۹۰ دقیقه تحت تصفیه الکتروشیمیایی قرار گرفته بود در واکنش با غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۳ از نانو ذرات، انجام شد. با توجه به شکل‌های ۶، ۸ و ۹ این نتیجه به دست می‌آید که با این‌که پس از ۵ دقیقه واکنش با ۰/۳ گرم بر لیتر از نانو ذرات و پس از ۱۵ دقیقه واکنش با ۰/۲ گرم بر لیتر از نانو ذرات، رنگ‌زا به طور کامل حذف شده، ولی با چون با استفاده از غلظت ۰/۳ گرم بر لیتر، راندمان حذف رنگ‌زا و COD هر دو ۱۰۰ شد، این غلظت به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

۴- نتایج

با توجه به آزمایشات انجام شده مشخص شد که استفاده از نانو ذرات دوفلزی Fe-Ni را می توان به عنوان یک فرایند تکمیلی مناسب برای فاضلاب تصفیه شده به روش الکتروشیمیایی استفاده کرد و در مقایسه با فرایند الکتروشیمیایی تنها، زمان تصفیه را به یک سوم کاهش داد. برای فاضلابی که ۹۰ دقیقه تحت تصفیه الکتروشیمیایی قرار گرفته بود، پس از ۵ دقیقه واکنش با ۰/۳ گرم بر لیتر از نانو ذرات و پس از ۱۵ دقیقه واکنش با ۰/۲ گرم بر لیتر از نانو ذرات، رنگزا به طور کامل حذف شد، ولی چون با استفاده از غلظت ۰/۳ گرم بر لیتر، رنگزا و COD بطور کامل حذف شدند، این غلظت به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. با اینکه در فاضلاب هایی که ۳۰ و ۶۰ دقیقه تحت تصفیه الکتروشیمیایی قرار گرفتند، با استفاده از غلظت های ذکر شده برای نانو ذرات هیچ گاه حذف کامل رنگزا صورت نگرفت، ولی پس از گذشت ۱۵ دقیقه واکنش با آن ها، باقی مانده رنگزا برای غلظت ۰/۳ گرم بر لیتر از نانو ذرات به ترتیب ۳/۱۶ و ۲/۶۱ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.

۵- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از ستاد فناوری نانو و معاونت پژوهشی محترم دانشگاه تربیت مدرس برای حمایت مالی از این طرح سپاس گزاری می شود.

مراجع

- [۱]. برقی مهدی، حسنی امیرحسام، شریفی رویا. (۱۳۹۰)، "بررسی عملکرد سیستم تصفیه بیولوژیکی با بستر متحرک (MBBR) در تصفیه فاضلاب صنایع نساجی"، علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره سیزدهم، شماره یک، صفحات ۱۳ تا ۲۶.
- [2]. Boparai H.K., Joseph M., O'Carroll D.M. (2011), "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles", Hazardous Materials, Vol.186, pp.458-65.
- [3]. Hwang Y.H., Kim D.G., Shin H.S. (2011), "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron", Hazardous Materials, Vol.185, pp.1513-21.
- [4]. Liu Z.G., Zhang F.S. (2010), "Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs", Bioresource technology, Vol.101, pp.2562-4.
- [5]. Sung H., Francis I. (2006), "Nanotechnology for environmental remediation", Springer Science.
- [6]. Xu Y., Zhang W.X. (2000), "Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39, pp. S2238-2244.
- [۷]. پور صابری طاهره، حسنی سعدی مصطفی. (۱۳۹۰)، "استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی جهت حذف مواد رنگزا"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد اول، شماره دوم، صفحات ۵۶ تا ۶۴.
- [8]. O'Carroll D., Sleep B., Krol M., Boparai H., Kocur C. (2013), "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", Advances in Water Resources, Vol.51, pp.104-122.
- [۹]. ولی نژاد اورنگ، رسولی فرد حسین، نوزاداشان نرجس. (۱۳۹۰)، "سنتر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی-چیتوزان و کاربرد آن در حذف ماده رنگزای Acid Red 14 از محلول های آبی آلوده"، کنفرانس بین المللی آب و فاضلاب، تهران.
- [10]. Tosco T., Papini M. P., Viggi C. C., Sethi, R. (2014), "Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review", Cleaner Production.
- [11]. Shao-ping T., Hong W., Chun-an M., Wei-ping L. (2005), "Rapid dechlorination of chlorinated organic compounds by nickel/iron bimetallic system in water", Zhejiang University Science A, Vol. 6, pp. 627-631.
- [12]. Wang J., Blowers P., Farrell, J. (2004), "Understanding reduction of carbon tetrachloride at nickel surfaces", Environmental Science & Technology, Vol. 38, pp.1576-1581.
- [13]. Barnes R.J., Riba O., Gardner M.N., Scott T.B., Jackman S.A. (2010), "Thompson IP.Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions", Chemosphere, Vol.79, pp.448-454.
- [14]. Schrick B., Blough J.L., Jones A.D., Mallouk T.E. (2002), "Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles", Chemistry of Materials, Vol. 14, pp.5140-5147.
- [15]. Bokare A.D., Chikate R.C., Rode C.V., Paknikar, K.M. (2008), "Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution", Applied Catalysis B: Environmental, Vol.79, pp.270-278.
- [16]. Lien H., Zhang W. (2005), "Effect of palladium on the reductive dechlorination of chlorinated ethylenes with nanoscale Pd/Fe particles", Water Supply, Vol. 4, pp. 297-303.
- [17]. Lin Y., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. (2012), "Degradation of scarlet 4BS in aqueous solution using bimetallic Fe/Ni nanoparticles", Colloid and Interface Science, Vol. 381, pp. 30-35.
- [18]. Liu X., Chen Z., Chen Z., Megharaj I., Naidu R. (2013), "Remediation of direct black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni

of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 299, pp. 67-72.

[۲۸]. نیک صفت مرضیه. (۱۳۹۳)، " حذف رنگزا توسط نانوذرات آهن اصلاح شده با نیکل در سیستم دوغابی"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط زیست-دانشگاه تربیت مدرس.

[29]. Lee C., Jee Y.K., Won I.L., Nelson K.L., Yoon J., Sedlak D.L. (2008), "Bactericidal effect of zero valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*", Environmental Science and Technology, Vol. 42, pp. 4927-4933.

[30]. Lien H., Zhang W. (2005), "Effect of palladium on the reductive dechlorination of chlorinated ethylenes with nanoscale Pd/Fe particles", Water Supply, Vol. 4, pp. 297-303.

[31]. Song H., Carraway E.R. (2006), "Reduction of chlorinated methanes by nano-sized zero-valent iron. Kinetics, pathways, and effect of reaction conditions", Environmental Engineering, Vol. 23, pp. 272-84.

[۳۲]. هوشمندفر امین، (۱۳۹۳)، "حذف رنگزا به روش انعقاد الکتریکی و شناورسازی الکتریکی با استفاده از الکترودهای آلومینیومی"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط زیست-دانشگاه تربیت مدرس.

[33]. Feng J., Lim T. T. (2005), "Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: Comparison with commercial micro-scale Fe and Zn", Chemosphere, Vol.59, pp.1267-1277.

[34]. Liu H., Chen T., Zou X., Xie Q., Qing C., Chen D., Frost R. (2013), "Removal of phosphorus using NZVI derived from reducing natural goethite", Chemical Engineering Journal Vol. 234, pp. 80-87.

[35]. Rafique U., Imtiaz A., Khan A. K. (2012), "Synthesis, characterization and application of nanomaterials for the removal of emerging pollutants from industrial waste water, Kinetics and equilibrium model", Water Sustainability, Vol. 2, pp. 233-244.

nanoparticles", Chemical Engineering Journal, Vol. 223, pp. 764-771.

[19]. Weng X., Lin S., Zhong Y., Chen Z. (2013), "Chitosan stabilized bimetallic Fe/Ni nanoparticles used to remove mixed contaminants- amoxicillin and Cd (II) from aqueous solutions", Chemical Engineering, Vol. 229, pp. 27-34.

[20]. Saberi A. (2012), "Comparison of Pb²⁺ Removal Efficiency by Zero Valent Iron Nanoparticles and Ni/Fe Bimetallic Nanoparticles", Iranica Journal of Energy & Environment, Vol. 3, pp.44-51.

[21]. Taheri, M., Moghaddam, M. R., & Arami, M. (2013), "Techno-economical optimization of Reactive Blue 19 removal by combined electrocoagulation/coagulation process through MOPSO using RSM and ANFIS models", Journal of Environmental Management, Vol. 128, pp. 798-806.

[22]. Khandegar, V., Saroha, A. K. (2013), "Electrochemical treatment of textile effluent containing Acid Red 131 dye", Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, Vol. 18, pp. 38-44.

[23]. Pajootan, E., Arami, M., Mahmoodi, N. M. (2012), "Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters" Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 43, pp. 282-290.

[24]. Zodi, S., Merzouk, B., Potier, O., Lopicque, F., Leclerc, J. P. (2013), "Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor", Separation and Purification Technology, Vol. 108, pp. 215-222.

[25]. Parsa, J. B., Vahidian, H. R., Soleymani, A. R., Abbasi, M. (2011), "Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption", Desalination, Vol. 278, pp.295-302.

[26]. Wang, Y., Sun, Y., Li, W., Tian, W., Irini, A. (2014), "High performance of nanoscaled Fe₂O₃ catalyzing UV-Fenton under neutral condition with a low stoichiometry of H₂O₂: kinetic study and mechanism", Chemical Engineering Journal, Vol. 267, pp. 1-8.

[27]. Basturk, E., Karatas, M. (2015) "Decolorization

¹1- Sequencing Batch Reactor

2- Moving Bed Biofilm Reactor

3- Nano Zero Valent Iron

4-Interaction

5- Noble Metal

6- Activation energy

1-Merck

1- Scanning Electron Microscope

2- X-Ray Diffraction