

جذب سطحی سولفات بر روی نانوذرات آهن بر بستر اکسید گرافن و کربن فعال

رضوان بیرونی^۱، معصومه میرزایی^۲

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران
 ۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران
 (نویسنده مسئول) ۲۳۳۸۸۷۰ (۰۶۱۵) mirzaei_fateme@yahoo.com

(دریافت ۹۳/۱۱/۸ پذیرش ۹۴/۷/۵)

چکیده

این مطالعه با هدف بررسی آزمایشگاهی حذف یون سولفات با استفاده از کامپوزیت نانوذرات آهن بر بستر اکسید گرافن و کامپوزیت نانوذرات آهن بر بستر کربن فعال انجام شد. در این تحقیق سنتز اکسید گرافن توسط روش هامر انجام شد. در حین سنتز نانوذرات آهن، اکسید گرافن و کربن فعال به عنوان بستر به آن اضافه شد. اثر پارامترهای مختلف شامل مقدار گرم جاذب، pH و زمان تماس بر روی میزان جذب بررسی شد. همچنین مطالعات سینتیکی بر روی داده‌ها انجام شد. نتایج نشان داد که بیشترین درصد جذب توسط ۰/۰۶ گرم جاذب در pH برابر ۱۱ و بعد از ۹ ساعت تماس محلول با جاذب برای نانوکامپوزیت آهن بر پایه اکسید گرافن و کربن فعال به ترتیب برابر با ۸۴ درصد و ۶۲ درصد بود. همچنین مشاهده شد که داده‌های آزمایشگاهی ظرفیت جذب بر حسب زمان متناسب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم است. با توجه به نتایج به دست آمده، هر دو جاذب سنتز شده به عنوان جاذب‌های سازگار با محیط زیست، توانایی مطلوبی در حذف سولفات داشتند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، سولفات، کامپوزیت نانوذره آهن، اکسید گرافن، کربن فعال

۱- مقدمه

هوا، بارش باران اسیدی است. سولفات از آلاینده‌های شاخص مناطق با اتمسفرهای آلوده هستند که در اثر ترکیب شدن با یون‌های هیدروژن، محلول‌های اسید سولفوریک را تشکیل می‌دهند. این محلول‌ها از عوامل مهم در انحلال و زوال پذیری سنگ‌های ساختمان هستند [۴]. حداکثر مطلوب مقدار سولفات تعیین شده در آب آشامیدنی توسط اداره استاندارد بر حسب SO_4 ، ۲۵۰ میلی‌لیتر و حداکثر مجاز آن ۴۰۰ میلی‌لیتر تعیین شده است [۵].

آلودگی آب توسط سولفات سلامتی عمومی و سلامت آبریان را تهدید می‌کند، به همین منظور باید قبل از تخلیه پساب به منابع آبی حتماً فرایند پیش تصفیه انجام گیرد. سولفات به صورت بسیار وسیع در آب طبیعی یا پساب‌های صنعتی پخش می‌شود [۶]. راه‌های مختلفی برای حذف سولفات از محیط‌های آبی وجود دارد از جمله: ۱- روش‌های شیمیایی شامل استفاده از آهک/سنگ آهک، نمک‌های باریم، روش ترکیبی آهک و سولفات آلومینیوم و روش‌های ترکیبی آهک و اخته‌سازهای انحصاری دیگر؛ ۲- روش‌های غشایی شامل استفاده از غشاهای اسمز معکوس، غشاهای الکترودیالیز، رزین‌های تبادل یونی و غشاهای فیبری اسمز

رشد روز افزون جمعیت جهان و گسترش شهرها بیش از پیش مسئله بهره‌برداری صحیح از آب را به عنوان یک منبع پایدار در سطح بین الملل مطرح ساخته است. با توجه به محدودیت منابع آبی استفاده بهینه از این منابع و جلوگیری از آلودگی، اهمیت ویژه‌ای دارد. در سال‌های اخیر به سبب ناآگاهی و یا بی‌توجهی بشر، میلیون‌ها تن از فضولات و سموم در آب حل شده و چنانچه این امر مهار نشود، باعث بروز فاجعه در محیط بیولوژیکی خواهد شد. مواد سمی و عوامل بیماری‌زا و فضولات معلق در آب همگی نابودکننده حیات می‌باشند. در میان منابع آلاینده آب، صنعت سهم بیشتری را به خود اختصاص داده است [۱ و ۲].

افزایش میزان یون‌ها و فلزات سنگین در منابع آب باعث بروز مشکلات جدی بر سلامت انسان و اکوسیستم‌های طبیعی شده است زیرا این ترکیبات بسیار پایدار بوده و قابلیت تجمع در بدن موجودات زنده را دارند. بالا بودن میزان سولفات باعث بیماری‌هایی چون اختلالات گوارشی از قبیل حالت تهوع، استفراغ و اسیدوز متابولیک می‌شود [۳]. یکی از مشکلات ناشی از آلودگی

استفاده از سنتز نانو کامپوزیت بیوپچار^۲ انجام دادند، ۶۶/۷ درصد فسفات و ۱۱/۷ درصد نیترات حذف شد [۱۳]. در مطالعه‌ای که توسط سلمان در سال ۲۰۰۹ به منظور حذف یون‌های سولفات از فاضلاب توسط کربن فعال انجام شد، از کربن فعال آماده شده از پوست گردو به عنوان جاذب استفاده شد. آزمایش‌های جذب به صورت ناپیوسته انجام شد و اثر پارامترهای مختلف مانند pH ۴/۵ تا ۹، زمان ماند ۱۲ تا ۱۵ دقیقه و مقدار جاذب ۲ تا ۱۰ گرم مورد مطالعه قرار گرفت. درصد حذف سولفات در pH=۷، ۲۲ تا ۳۸ درصد گزارش شد، حداکثر میزان حذف یون‌های سولفات در pH آزمایشگاهی ۴۳ درصد گزارش شده است [۱]. در تحقیق دیگری که در سال ۲۰۱۳ توسط حلاج‌نیا و همکاران انجام شده است، حذف آنیون‌هایی مانند نیترات، سولفات و فسفات توسط کامپوزیت هیدروکسید آلومینیوم و منیزیم بررسی شده است. نتایج نشان داده که میزان حذف نیترات، فسفات و سولفات توسط این جاذب به ترتیب ۹۷/۵، ۲۲/۵ و ۷۹ درصد است [۱۴]. تحقیقات نشان داده است که نشانند برخی فلزات مانند لانتانیم و زیرکونیم بر پایه‌های متخلخل می‌تواند عملکرد جاذب را در حذف آلاینده‌های آنیونی بهبود بخشد [۱۵]. در این تحقیق نانوذرات آهن بر پایه‌های کربنی متخلخل شامل گرافن و کربن فعال نشانده شد و به عنوان جاذب سولفات مورد استفاده قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

فرایند جذب توسط جاذب‌های کامپوزیت نانوذرات آهن/اکسید گرافن و کامپوزیت نانوذره آهن بر بستر کربن فعال در جداسازی و حذف یون‌های سولفات از آب آشامیدنی بررسی شدند. پارامترهای زمان تماس محلول با جاذب، مقدار جاذب و اسیدیته محلول بررسی شدند.

۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت آهن بر روی اکسید گرافن

۲-۱-۱- سنتز نانوذره اکسید گرافن

اکسید گرافن، ماده‌ای تک‌لایه است که از اکسیداسیون پودر گرافیت با اکسیدکننده‌های بسیار قوی به دست می‌آید و به دلیل سهولت تبدیل آن به گرافن، نظر بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است. سطوح لایه‌ای اکسید گرافن به دلیل گروه‌های عاملی اکسیده شده قطبی می‌باشند (epoxy, -OH, C-O, C=O)، مقادیر زیادی از اتم‌های اکسیژن روی سطح C-O به صورت گروه‌های عاملی اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل وجود دارند که حضور همه

معکوس: ۳- روش‌های بیولوژیکی شامل استفاده از بیوراکتورها، تالاب‌های ساختار یافته، روش ترکیبی آهک و تصفیه خاک و استفاده از غشاهای بازدارنده زیرزمینی [۷]. اکثر روش‌ها از جمله اسمز معکوس گران هستند. استفاده از روش‌های بیولوژیکی ارزان‌تر و درصد حذف سولفات در آن‌ها بیشتر است [۸]. اما روش شیمیایی به عنوان کامل‌کننده و برای وضعیت‌های قابل اجرا مورد نیاز است [۹]. فرایند جذب یک روش مناسب برای حذف سولفات از محیط‌های آبی است که ظرفیت جذب مواد با استفاده از فعال‌سازی سطح افزایش می‌یابد [۱۰]. جذب، فرایندی است که طی آن ماده‌ای که در حالت محلول قرار دارد، روی سطح ماده مناسب دیگری تجمع می‌یابد. در حقیقت جذب، عمل انتقال از فاز مایع به فاز جامد است [۱۱]. عامل مهم در این روش‌ها، انتخاب نوع ماده جاذب در مرحله طراحی سیستم است. برای انتخاب باید عواملی مانند مشخصات فیزیکی و شیمیایی، ظرفیت نگهداری سولفات، پتانسیل احیا، هزینه و وجود ماده در محل را در نظر گرفت [۱۲]. از جاذب‌هایی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توان کربن فعال و نانو لوله کربنی پلیمرهای مصنوعی و جاذب‌های معدنی سیلیسی و اکسید گرافن را نام برد.

نتایج مطالعه‌ای که علیزاده و همکاران در سال ۲۰۰۸ روی حذف سولفات با استفاده از جاذب باکتری‌های غیر هوازی انجام دادند، نشان داد که میزان حذف بین ۸۶ درصد بوده است. که در این روش با تأمین شرایط محیطی لازم برای رشد میکروارگانیسم‌ها، جمعیت میکروبی افزایش یافته و زمینه برای ورود خوراک محتوی یون‌های سولفات آماده می‌شود. در ادامه با کاهش خوراک میکروارگانیسم‌ها و افزایش غلظت یون‌های سولفات در محیط، تحمل پذیری میکروارگانیسم‌ها تقویت شده و سپس با قطع خوراک آن‌ها، این میکروارگانیسم‌ها شروع به استفاده از یون‌های سولفات به عنوان منبع غذایی می‌نمایند. استفاده از روش‌های بیولوژیکی یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای کنترل پساب محتوی سولفات است [۷]. علاوه بر این مطالعه‌ای که اسماعیلیان و همکاران در سال ۱۳۸۹ در حذف سولفات از محلول‌های آبی با استفاده از روش پتانسیومتری انجام دادند نشان داد که حداکثر میزان حذف آنیون سولفات ۹۰ درصد بوده است. ژئولیت‌ها دارای یک بار منفی هستند که توسط کاتیون‌های قابل تعویض خنثی می‌شوند. برای افزایش توانایی ژئولیت برای حذف آلوده‌کننده‌های آنیونی آب، اصلاح سطح آن‌ها لازم است [۲]. در مطالعه‌ای که جئاتو و همکاران در سال ۲۰۱۲ در حذف فسفات و نیترات با

² Bio Char

¹ Jao et al.

این گروه‌های عاملی باعث می‌شود که C-O به صورت خارق‌العاده‌ای آب‌دوست باشد و منجر به ارتقاء کاربرد اکسید گرافن در محیط زیست و محیط آبی شود. حضور این گروه‌ها باعث می‌شود که تعداد زیادی از مواد مانند فلزات، مولکول‌های زیستی، مولکول‌های فلئورسنت، داروها و نانوذرات غیرآلی در محلول‌های آبی تحرک نداشته باشند [۱۶].

۳- نتایج و بحث

برای سنتز اکسید گرافن به حمام یخ نیاز است. مقداری یخ درون ظرفی به‌عنوان حمام ریخته شد، سپس یک بالن ته‌گرد که به پایه متصل بود طوری درون حمام قرار داده شد که با کف حمام برخورد و تماسی نداشته باشد. درون بالن یک مگنت قرار گرفت. ۱۰۰ سی سی اسید سولفوریک و ۲ گرم پودر گرافیت درون بالن ریخته شد. پس از ۵ دقیقه ۸ گرم پرمنگنات به محتویات درون بالن اضافه شد و سپس به مدت ۲ ساعت هم زده شد.

طی واکنش‌هایی که بین مواد موجود در بالن صورت گرفت، ماده سبز رنگی MnO_4 تولید شد که دلیل تشکیل آن اکسیداسیون پودر گرافیت در حضور پرمنگنات است. پس از گذشت ۲ ساعت حمام یخ خالی شد و ظرف از آب گرم پر شد. حمام آب گرم روی هیتر قرار گرفت و دمای آن روی ۳۵ درجه سلسیوس تنظیم شد و یک ساعت در این شرایط نگه داشته شد.

پس از سپری شدن یک ساعت، ظرف مجدداً از یخ پر شد و دما روی صفر ثابت نگه داشته شد. آنگاه ۱۰۰ سی سی آب مقطر، قطره قطره به بالن اضافه شد. در حین اضافه کردن آب مقطر، بخارات بنفش رنگی متصاعد شد که با اضافه کردن آب به صورت کامل از محیط خارج شدند. افزودن آب مقطر طی دو مرحله و به فاصله زمانی نیم ساعت انجام شد. پس از آن ۲۰ سی سی پراکسید هیدروژن به محتویات بالن اضافه شد. افزودن پراکسید هیدروژن کفی زرد رنگ تولید نمود و در انتهای واکنش مخلوطی به رنگ سبز تیره حاصل شد. مجدداً محتویات درون بالن به مدت ۳۰ دقیقه توسط مگنت هم زده شد.

سپس محتویات درون بالن را به بشر انتقال یافت و محلول سانتریفیوژ شد. رسوب حاصل با اسید کلریدریک ۵ درصد شستشو داده شد و عمل سانتریفیوژ دو بار انجام شد. پس از آن رسوب با آب مقطر به اندازه کافی شستشو شد تا اسیدهای موجود به‌طور کامل از رسوب جدا شود. پس از انجام این کار، محتویات درون بشر به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون قرار گرفت تا مایع آن کاملاً تبخیر شود و اکسید گرافن کاملاً خشک حاصل شود.

۳-۱- سنتز نانو کامپوزیت آهن بر روی اکسید گرافن

۷۵ سی سی از متانول و ۱۷۵ سی سی آب دوبار تقطیر همراه با یک مگنت به بالن سه دهانه ۵۰۰ میلی‌متر اضافه شد. سپس ۵ گرم سولفات آهن ۷ آب و یک گرم پودر گرافن توسط ترازوی دیجیتال وزن شد و اجازه داده شد مخلوط خوب هم بخورد. سپس با اضافه کردن سود ۳/۸ مولار، میزان اسیدیته محلول به حالت خنثی رسید. سپس ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر درون یک بشر ریخته شد و ۲ گرم بور هیدرید سدیم به آن اضافه شد. محلول حاصل به آرامی به بالن اضافه شد و بعد از اضافه نمودن بور هیدرید به محلول اجازه داده شد به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به‌خوبی هم بخورد. به‌منظور اطمینان از عدم حضور اکسیژن در سیستم، از زمان شروع سنتز گاز، نیتروژن از درون سیستم عبور داده شد. هنگامی که نمونه‌ها گرم شدند، بخارات حاصل، خصوصاً متانول سریعاً تبخیر شده و از سیستم خارج شدند. برای جلوگیری از این امر، شیر آب عبوری از کندانسور از ابتدا باز گذاشته شد. پس از گذشت ۴۵ دقیقه به محلول حاصل اجازه داده شد تا ته‌نشین شود. سپس محلول شفاف دور ریخته شد و مایع سیاه رنگ حاصل دو بار توسط متانول شستشو شد. محلول باقیمانده، به ارلن خلاء که روی آن درپوش پلاستیکی قرار داشت و توسط شلنگ به پمپ خلاء متصل بود، انتقال داده شد. ارلن درون حمام روغن گلیسیرین که روی هیتر مگنت بود، قرار گرفت تا نانوذرات حاصل تحت خلاء در دمای ۹۰ درجه سلسیوس خشک شوند. پودر سیاه رنگ کامپوزیت نانوذرات آهن / اکسید گرافن با مقدار ۲/۴ گرم حاصل شد. نانوذرات حاصل توسط ترازوی دیجیتال وزن شد و به‌منظور اطمینان از عدم جذب رطوبت درون ظرف درپوش‌دار ریخته شد و درون دسیکاتور قرار داده شد تا مانع از جذب رطوبت هوا به آن شود. کامپوزیت نانوذره آهن بر بستر کربن فعال نیز به‌همین صورت سنتز شد.

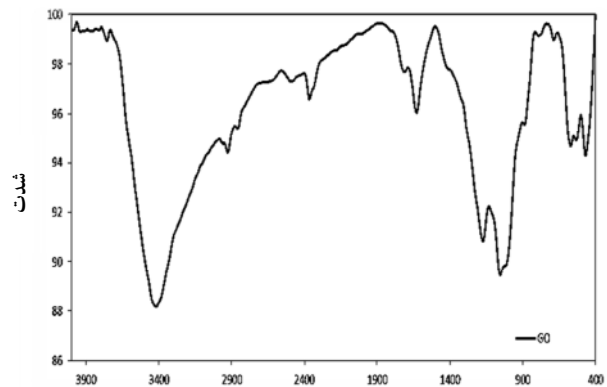
۳-۲- شناسایی نانو کامپوزیت

۳-۲-۱- نتایج حاصل از طیف‌سنجی IR اکسید گرافن

ابتدا اکسید گرافن که حاوی گروه‌های عاملی متعددی نظیر هیدروکسیل، کربوکسیلیک اسید، کتون و اپوکسی است از واکنش پودر گرافیت با پرمنگنات پتاسیم تهیه شد. این گروه‌های عاملی باعث می‌شوند که بستر کربنی گرافن مستعد اتصال به سایر نانوذرات شود. وجود این گروه‌های عاملی با استفاده از آنالیز IR ثابت می‌شود. در طیف IR نمونه GO اولیه که در شکل ۱ نشان داده شده است، پیک در ناحیه 1731 cm^{-1} مربوط به بانده کششی $C=O$ و مشخص‌کننده حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید و کتونی است. پیک‌های ناحیه 3432 cm^{-1} و 1253 cm^{-1} به ترتیب حاصل

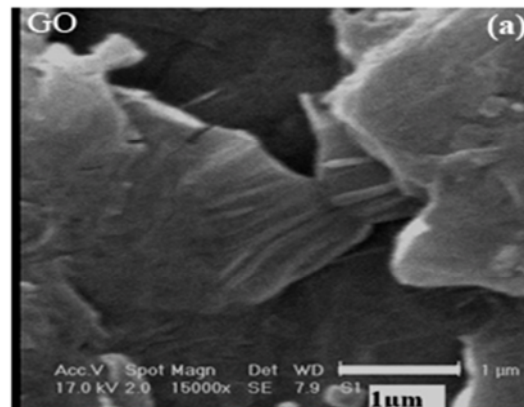
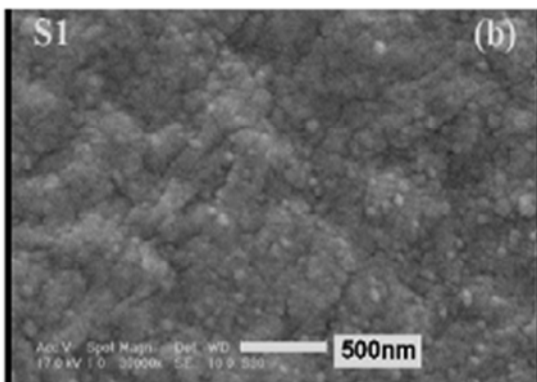
در شکل ۲ تصاویر SEM جاذب سنتز شده آورده شده است. تصاویر نشان دهنده ساختار ورقه‌ای گرافن تولید شده و نیز توزیع یکنواخت آهن بر روی آن است. با استفاده از تصاویر AFM گوناگونی از انواع نانومواد نظیر فلزات مختلف، نیمه‌هادی‌ها، عایق‌هایی مانند میکا، گرافیت و کربنات‌ها به دست آمده است. این روش مخصوصاً برای شناسایی و تعیین خواص گرافن کاربرد دارد، زیرا با استفاده از تصاویر AFM می‌توان به خوبی میزان پراکندگی و لایه‌لایه شدن ورقه‌های گرافنی را تعیین کرد. همچنین اندازه‌گیری دقیق ضخامت این لایه‌ها تنها به کمک این روش امکان‌پذیر است. به‌علاوه با این وسیله می‌توان در مورد زبری و نرمی سطوح ماده و نحوه توزیع و پراکندگی نانوذرات بر روی سطح گرافن قضاوت کرد. تصویر AFM حاصل از GO به‌وضوح تک لایه‌های گرافنی را با ضخامت ۱/۵nm نشان می‌دهند، که تأیید کننده نتایج سایر آنالیزهاست و همچنین اثباتی بر این که با عمل اکسیداسیون پودر گرافیت، ساختار لایه‌لایه اکسیدگرافن سنتز شده است. شکل ۳ تصویر AFM گرفته شده از نمونه سنتزی را نشان می‌دهد. آنالیزهای فوق توسط دستگاه‌های IR، SEM و AFM موجود در دانشگاه تربیت مدرس تهران انجام شد.

ارتعاشات کششی و خمشی گروه O-H هستند. پیک ظاهر شده در 1630 cm^{-1} مربوط به C=C آروماتیک است و می‌تواند نشانه حضور کربن‌های آروماتیک اکسید نشده‌ای که در صفحات گرافیتی وجود دارند، باشد. پیک حاضر در 1365 cm^{-1} معرف ارتعاشات خمشی O=C-O در گروه کربوکسیل است و ارتعاشات مربوط به گروه C-O در ناحیه 1100 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

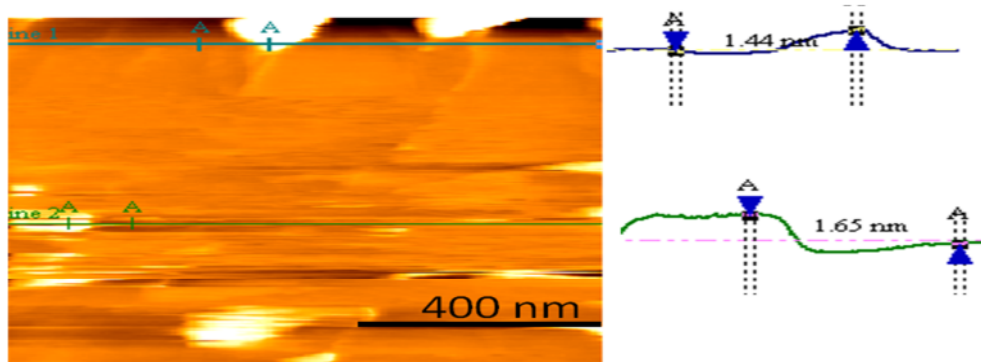


طول موج (نانومتر)

شکل ۱- نتیجه آزمون IR نمونه به‌دست آمده از آزمایش



شکل ۲- تصویر SEM گرفته شده از نمونه سنتزی اکسید گرافن (a) و نانوکامپوزیت آهن بر پایه اکسیدگرافن (b)



شکل ۳- تصویر AFM گرفته شده از نمونه سنتزی اکسید گرافن

۲-۳- آزمایش‌های حذف سولفات

آزمایش‌های جذب در حالت ناپیوسته صورت گرفت و به آن زمان کافی داده شد تا جذب به صورت کامل انجام گیرد و غلظت‌های نهایی به غلظت تعادلی برسد. اگر آهن در محیط باشد، سولفات و آهن واکنش زیر را انجام می‌دهند



اگر پایه کربن متخلخل مثل اکسید گرافن در تماس با سولفات قرار گیرد، سولفات جذب این پایه‌های متخلخل می‌شود و مکانیسم جذب سطحی است. به عبارت دیگر آهن در این واکنش اکسید شده که نشانه آن نیز این است که نانوذرات آهن به رنگ سیاه هستند ولی پس از تماس با سولفات نارنجی رنگ می‌شوند. حال با استفاده از کامپوزیت‌های نانوذرات آهن / اکسید گرافن هم واکنش و هم جذب سطحی هم زمان انجام می‌شود.

۳-۳- اندازه‌گیری غلظت یون سولفات در آب توسط روش اسپکتروفتومتریک

آزمایش‌های مربوط به یون سولفات در محدوده غلظت‌های متفاوت انجام شد که به منظور اندازه‌گیری میزان جذب در این محدوده از دستگاه اسپکتروفتومتری جنوبی^۱ مدل ۷۳۱۵ استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری غلظت نهایی نمونه مجهول در طول موج‌های مختلف (λ) از دستگاه اسپکتروفتومتری (uv) استفاده شد. مکانیسم استفاده از آن به این صورت است که باید همواره یک محلول را به عنوان مرجع در نظر گرفت و دستگاه را با آن صفر کرد. این محلول بسته به ماهیت نمونه مجهول محلول مرجع می‌تواند آب مقطر، محلول مادر و غیره باشد. سپس به محلول‌های حاوی آلایند که در تماس با جاذب قرار گرفته‌اند، معرف اضافه می‌شود. به این صورت که به ازای ۵ سی سی از نمونه مقدار ۲ سی سی محلول معرف اضافه شده و سپس ۰/۲ گرم کلرید باریم به آن اضافه می‌شود. مبنای کار، واکنش کلرید باریم با یون سولفات و تشکیل رسوب سولفات باریم است که برای پایداری این رسوب در محلول از یک معرف استفاده می‌شود، سپس در سل ریخته شده و مقدار جذب توسط این دستگاه خوانده می‌شود. بسته به نوع یون‌ها، طول موج تنظیم می‌شود. برای یون سولفات دستگاه در طول موج ۴۲۰ نانومتر قرار داده شد.

۳-۴- محلول‌های استاندارد سولفات

برای ساختن محلول سولفات با غلظت‌های مختلف، ابتدا محلول

¹ Jenway

مادر ۱۰۰ ppm ساخته شد و سپس برای ساخت محلول با غلظت‌های مختلف از آن استفاده شد. در انجام آزمایش‌ها از محلول‌هایی با غلظت ۱۰ ppm، ۳۰ ppm، ۵۰ ppm و ۷۰ ppm استفاده شد و آزمایش‌ها با شرایط زیر انجام شد. دستگاه اسپکتروفتومتری برای محلول سولفات غلظت بین ۲ ppm تا ۶۰ ppm را نشان داد، به همین دلیل غلظت میانه یعنی غلظت ۶۰ ppm محلول سولفات انتخاب شد و تمامی محلول‌های تهیه شده برای انجام آزمایش‌ها، از محلول ۶۰ ppm سولفات تهیه شد.

پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌های جذب برای دو نوع کامپوزیت نانوذره آهن بر بستر اکسید گرافن و کربن فعال در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌های جذب برای دو نوع کامپوزیت نانوذره آهن بر بستر اکسید گرافن و کربن فعال

پارامتر	زمان تماس (ساعت)	مقدار جاذب (گرم)	اسیدیته محلول
محدوده تغییرات	۹ تا ۰/۲۵	۰/۱۸ تا ۰/۰۶	۱۱ تا ۲

۳-۵- تهیه معرف شناسایی سولفات در محلول آبی

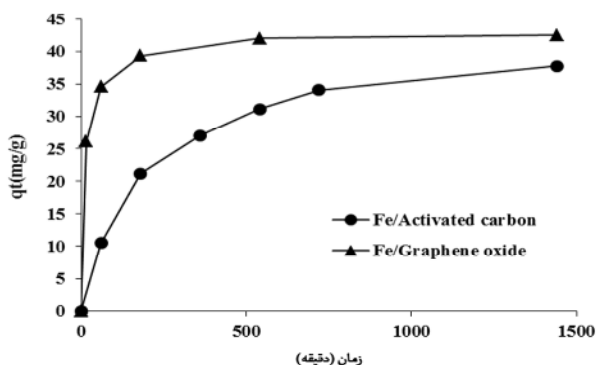
در این مطالعه برای شناسایی سولفات در محلول آبی به آماده‌سازی معرف نیاز است. این معرف به محلول‌های حاوی سولفات اضافه شده و این یون را برای دستگاه اسپکتروفتومتر قابل شناسایی می‌نماید.

۳-۵-۱- روش تهیه معرف

۲۵ سی سی روغن گل‌سیرین، ۱۵ سی سی اسید کلریدریک غلیظ، ۵۰ سی سی الکل، ۳۷/۵ گرم نمک کلرید سدیم، در بالن ۲۵۰ سی سی به حجم رسانده شد. از آنجا که مقدار نمک بالاست و حلالیت آن ناچیز است بهتر است پس از اختلاط مواد مقداری از محلول در بالن ۵۰۰ سی سی ریخته و خوب هم زده شود.

۳-۶- انجام آزمایش‌ها در شرایط ناپیوسته

۳-۶-۱- اثر پارامتر pH بر جذب سولفات توسط کامپوزیت نانو ذره آهن / اکسید گرافن و نانو کامپوزیت آهن / کربن فعال برای این منظور برای جاذب‌های سنتز شده کامپوزیت نانوذره آهن / اکسید گرافن و نانو کامپوزیت آهن / کربن فعال چندین بشر حاوی ۵۰ سی سی از محلول سولفات ۶۰ ppm برداشته و با استفاده

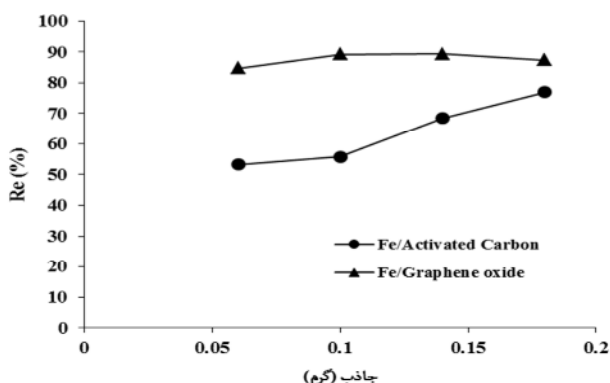


شکل ۵- مقایسه زمان تماس محلول سولفات توسط جاذب‌های کامپوزیت نانوذره آهن / اکسید گرافن، کامپوزیت نانوذره آهن / کربن فعال

۳-۶-۳- اثر پارامتر مقدار گرم جاذب بر جذب سولفات توسط کامپوزیت نانوذره آهن / اکسید گرافن و نانوکامپوزیت آهن / کربن فعال

در این مرحله به منظور تعیین مقدار بهینه جاذب چندین بشر حاوی ۵۰ سی سی از محلول سولفات ۶۰ ppm برداشته شد و مقدار جاذب‌های متفاوتی به هر کدام اضافه شد (۰/۰۶، ۰/۱، ۰/۱۴ و ۰/۱۸ گرم) و بعد از گذشت ۳ ساعت، با استفاده از کاغذ صافی، محلول‌ها صاف شدند. سپس به محلول‌های صاف شده ۲ سی سی معرف و ۰/۲ گرم کلرید باریم اضافه شد و سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری عدد جذب تعیین شد و گرم جاذب بهینه مشخص شد.

شکل ۶ نشان می‌دهد که در مقدار یکسان از هر دو کامپوزیت، ظرفیت جذب سولفات توسط کامپوزیت بر پایه گرافن بیشتر از کامپوزیت بر پایه کربن فعال است. بنابراین با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ می‌توان نتیجه گرفت که کامپوزیت نانوذرات آهن بر پایه گرافن از نظر سرعت جذب و نیز میزان جذب عملکرد بهتری نسبت به کربن فعال دارد.



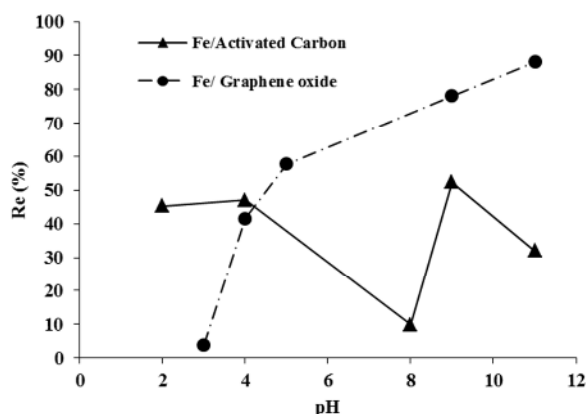
شکل ۶- مقایسه مقدار گرم جاذب‌های کامپوزیت نانوذره آهن / اکسید گرافن، کامپوزیت نانوذره آهن / کربن فعال

از اسید کلریدریک و یا سود، pH آن‌ها در محدوده‌های ۲،۴ و ۵ و ۹ و ۱۱ تعیین شد بعد از گذشت ۳ ساعت، با استفاده از کاغذ صافی محلول‌ها صاف شدند. سپس به محلول‌های صاف شده ۲ سی سی معرف و ۰/۲ گرم کلرید باریم اضافه شد و سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر، عدد جذب تعیین شد و pH مؤثر مشخص شد (شکل ۴).

۳-۶-۳- اثر پارامتر زمان تماس بر جذب سولفات توسط کامپوزیت نانوذره آهن / اکسید گرافن و نانوکامپوزیت آهن / کربن فعال

در بررسی زمان تماس چندین بشر حاوی ۵۰ سی سی از محلول سولفات ۶۰ ppm برداشته شد و تمامی این محلول‌ها به pH بهینه رسانده شد و به هر کدام از این محلول‌ها به طور جداگانه مقدار جاذب بهینه اضافه شد. محلول‌ها در زمان‌های متفاوت ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۳، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت از صافی عبور داده شدند. سپس به محلول‌های صاف شده ۲ سی سی معرف و ۰/۲ گرم کلرید باریم اضافه شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری عدد جذبشان تعیین شد و زمان تماس بهینه با توجه به داده‌های به دست آمده تعیین شد.

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، سرعت جذب سولفات بر روی کامپوزیت ساخته شده بر پایه اکسید گرافن بیشتر است. اما برای هر دو جاذب در زمان‌های ابتدایی فرایند که سایت‌های خالی بیشتری در جاذب وجود دارد، سرعت جذب بالاتر است. اما با گذشت زمان از سرعت جذب کاسته شده و در زمان‌های انتهایی فرایند سرعت جذب و دفع با هم برابر شده و سیستم به تعادل می‌رسد.

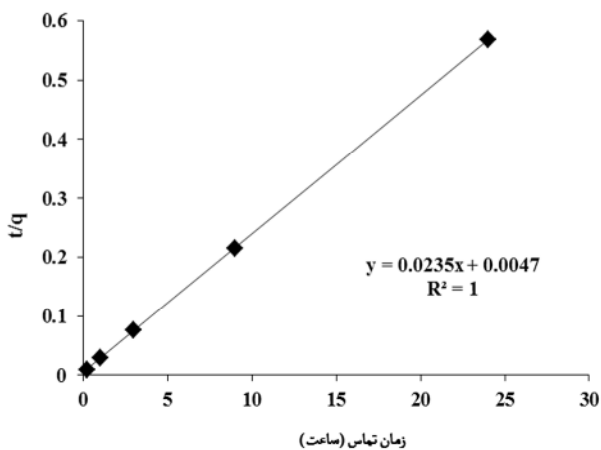


شکل ۴- بررسی اسیدیته جاذب‌های کامپوزیت نانوذره آهن / اکسید گرافن، کامپوزیت نانوذره آهن / کربن فعال

بر حسب دقیقه و q_e مقدار جذب در شرایط تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم است.

با توجه به شکل‌های ۷ و ۸ و نیز اطلاعات جدول‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد که برای هر دو جاذب، مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطبیق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

شرایط بهینه به دست آمده برای هر دو جاذب در جدول ۴ مقایسه شده است. مشاهده شد که کامپوزیت نانوذرات آهن بر اکسیدگرافن عملکرد بهتری دارد.



شکل ۷- مدل سینتیکی شبه درجه دوم جذب سولفات توسط کامپوزیت نانوذره آهن/اکسیدگرافن

۳-۶-۴- بررسی سینتیک جذب سولفات توسط کامپوزیت نانوذره آهن/اکسیدگرافن، کامپوزیت نانو ذره آهن/کربن فعال

مطالعه سینتیک جذب به منظور پیش‌بینی سرعت جذب برای طراحی و مدل‌سازی فرایند مفید است. سینتیک جذب بیانگر تخمینی از ظرفیت جذب در طول زمان است و نشان‌دهنده نوع مکانیسم جذب سیستم است. برای درک دینامیک واکنش‌های جذب می‌توان اطلاعات حاصله از سینتیک جذب را مورد بررسی قرار داد. در اینجا دو نوع سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که سینتیک معادله شبه‌درجه دوم بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش است.

مدل سینتیکی شبه درجه اول

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

معادله سینتیکی شبه درجه دوم

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

که در آن

k ثابت سرعت مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم بر حسب یک بر دقیقه، q_t مقدار جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم در زمان t

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیکی محلول سولفات توسط جاذب کامپوزیت نانو ذره آهن/اکسیدگرافن

R^2	K	q_e (mg/g)	جاذب کامپوزیت نانو ذره آهن/اکسیدگرافن
۰/۱۵۵	۰/۰۰۰۹۲۱	۴۱/۲۸	مدل سینتیکی درجه اول
۱	۰/۱۱۷۵	۴۲/۵۵	مدل سینتیکی شبه درجه دوم

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های سینتیکی محلول سولفات توسط جاذب کامپوزیت نانو ذره آهن/کربن فعال

R^2	K	q_e (mg/g)	جاذب کامپوزیت نانو ذره آهن/کربن فعال
۰/۴۴	۰/۰۹۲	۱۹/۳۹	مدل سینتیکی درجه اول
۰/۹۶	۰/۰۰۴۸	۴۹/۲۶	مدل سینتیکی شبه درجه دوم

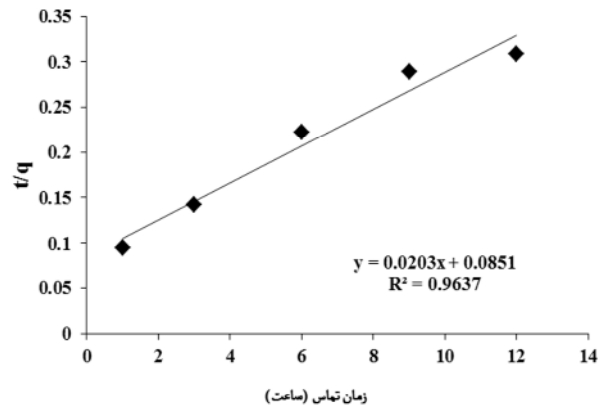
جدول ۴- شرایط بهینه کامپوزیت‌ها برای حذف سولفات

نوع جاذب	pH	زمان تماس (ساعت)	گرم جاذب	ظرفیت جذب (mg/g)	درصد جذب
کامپوزیت نانوذره آهن/اکسیدگرافن	۱۱	۹	۰/۰۶	۴۲/۲۳	۸۴
کامپوزیت نانوذره آهن/کربن فعال	۹	۹	۰/۰۶	۳۱/۱۲۴	۶۲

کربن فعال برابر با ۹ به دست آمد. در بررسی اثر گرم جاذب بر درصد جذب مشاهده شد که کامپوزیت آهن بر بستر گرافن درصد جذب بیشتری را نشان می‌دهد. در مطالعه سینتیکی سیستم برای هر دو کامپوزیت، مشاهده شد که سرعت جذب کامپوزیت آهن بر بستر گرافن از کامپوزیت دیگر بیشتر است. نتایج نشان داد که فرایند حذف سولفات از محلول آبی توسط این کامپوزیت‌ها از معادله شبه درجه دوم با دقت بسیار بالایی تطابق دارد. بهترین شرایط برای حذف سولفات از محلول آبی ۶۰ ppm توسط ۰/۰۶ گرم نانوکامپوزیت آهن بر بستر گرافن در اسیدیته ۱۱ در زمان ۹ ساعت بود. در این شرایط درصد جذب ۸۴ درصد و ظرفیت جذب ۲۳/۴۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. بهترین شرایط برای حذف سولفات از محلول آبی ۶۰ ppm توسط ۰/۰۶ گرم نانوکامپوزیت آهن بر بستر کربن فعال در اسیدیته ۹ در زمان ۹ ساعت بود. این شرایط درصد جذب ۶۲ درصد و ظرفیت جذب ۱۲/۳۱ میلی‌گرم بر گرم را نتیجه داد.

۵- قدرتانی

این مقاله از پایان‌نامه کارشناسی ارشد انجام شده در گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر استخراج شده است.



شکل ۸- نمودار مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای محلول سولفات توسط جاذب کامپوزیت نانوذره آهن/کربن فعال

۴- نتیجه‌گیری

آزمایش‌های جذب پیوسته سولفات بر دو کامپوزیت آهن بر بستر گرافن و بر بستر کربن فعال و اثر پارامترهای اسیدیته محلول (از محیط اسیدی با اسیدیته ۲ تا محیط بازی با اسیدیته ۱۲)، میزان جاذب مورد استفاده (۰/۰۶ گرم، ۰/۱ گرم، ۰/۱۴ گرم و ۰/۱۸ گرم)، زمان تماس (از ۱۵ دقیقه تا ۲۴ ساعت) و نیز غلظت اولیه (از ۱۰ تا ۱۰۰ ppm) مورد بررسی قرار گرفت. اسیدیته بهینه برای کامپوزیت آهن بر بستر گرافن ۱۱ و برای کامپوزیت آهن بر بستر

۶- مراجع

1. Salman, M. S. (2009). "Removal of sulfate from wastewater by activated carbon." *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 5(3), 72-76.
2. Ismailis, A., and Nezamzadeh, A.R. (2013). "The use of zeolites in the amount of pollutants in order to protect the environment anionic sea." *9th International Conference on Coasts, Ports and Marine Structures*, Tehran, Iran. (In Persian)
3. Alizadeh, M., Bazrafshan, E., Jafari Mansoorian, H., and Rajabzadeh, A. (2012). "Microbiological and chemical indicators of water used in hemodialysis centers of hospitals affiliated to Zahedan university of medical sciences." *Journal of Health and Developmen*, 2(3), 182-191. (In Persian)
4. Nikoodel, M., Jamshidi, A., and Hafezi, N. (2012). "Evaluation of dissolution and deterioration of samples of building stones in a solution of sulfuric acid and nitric acid." *Earth Sciences*, 20 (80), 135-142.
5. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. (2009). *Drinking Water - physical and Chemical Specification*, ISIRI 1053, 5th. revision, pp. 216. (In Persian)
6. Nikazar M.M., and Nourbakhsh, N. (2007). "Removal of heavy metals (Cr (VI), Pb (II), Cd (II) from aqueous solutions by activated carbon produced from agricultural wastes (rice bran, wheat bran, straw)." *Journal of Environmental Sciences and Technology*, 28, 58-63. (In Persian)

7. Osaloo, A., and Panahi, N. (2007). "Use estimation of statistical thermodynamics properties of fluids for industrial applications." *National Iranian Chemical Engineering Congress*, Tehran, Iran. (In Persian)
8. Blouin, G.M., Rindt, D.W., and Moore, O.E. (1971). "Sulfurcoated fertilizers for controlled release: Pilot plant production." *J. Agric Food Chem.*, 9, 801-808.
9. de-Bashan, L. E., and Bashan, Y. (2004). "Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)." *Water Res.*, 38, 4222-4246.
10. Namasivayam, C., and Sangeetha, D. (2004). "Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon." *J. Colloid Interface Sci.*, 80, 359-365.
11. Kasama, T., Watanabe, Y., Yamada, H., and Murakami, T. (2004). "Sorption of phosphates on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH." *Appl. Clay Sci.*, 5, 167-177.
12. Tchobanoglous, G., Burton, F., and Stensel, D. (2003). *Wastewater engineering , treatment and reuse*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York.
13. Bina, B., Amin, M., Rashidi, A., and Pourzamani, H. (2012). "Ethylbenzene and xylene removed from aqueous solutions by carbon nanotubes." *Journal of Preventive Medicine*, 7(6), 87-93. (In Persian)
14. Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A.R., and Lakzian, A. (2013). "Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide." *Applied Clay Science*, 80-81, 305-312.
15. Mengjuan, Y., Jianwei, L., Yanhui, Zh., and Honghua, Zh. (2014). "Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode." *Ecological Engineering*, 71, 223-233.
16. Cao, A., Liu, Z., Chu, S., Wu, M., Ye, Z., Cai, Z., Chang, Y., Wang, S., Gong, Q., and Liu, Y., (2009). "Facile one-step method to produce graphene-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials." *Adv. Mater.*, 21, 103-106.