

## شرایط بهینه سنتز کربن فعال از پوست پسته برای حداکثر جذب COD از پساب Nitro-HTPB به روش پاسخ سطحی

حمیدرضا قاینی<sup>۱\*</sup>، اسماعیل بزرگ صنوبری<sup>۲</sup>

۱- استادیار، ۲- کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۷/۵/۱۷، تاریخ پذیرش: ۹۷/۸/۱۳)

### چکیده

در این پژوهش، شرایط سنتز کربن فعال از پسماند پسته برای حداکثر جذب COD (مقدار اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون کل مواد) پساب واحد تولید رزین نیترو پلی بوتادی ان با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل Nitro-HTPB در یک سامانه ناپیوسته بهینه شده است. به منظور بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر آماده‌سازی کربن فعال از جمله نسبت عامل فعال‌ساز، دمای کربونیزاسیون و زمان فعال‌سازی از روش پاسخ سطحی با نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. شرایط بهینه برای نسبت عامل فعال‌ساز اسید فسفریک ۲/۷۶، دمای کربونیزاسیون بهینه  $524.34^{\circ}\text{C}$  و زمان فعال‌سازی ۳۸/۰۴ دقیقه به دست آمد که در این صورت کربن فعال آماده شده قادر به جذب ۹۰ درصد COD پساب بود. مدل هم‌دمای فرندلیچ تطابق مناسبی با نتایج آزمایش داشت. کربن فعال آماده شده تحت آنالیزهای طیف مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) قرار گرفت که به ترتیب پیوندهای به وجود آمده و مورفولوژی سطح را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال، COD، Nitro-HTPB، کربونیزاسیون، روش پاسخ سطحی.

## Optimized Conditions for Activated Carbon Synthesis from Pistachio Shell for COD Removal from Nitro-HTPB Wastewater Using Response Surface Methodology

H. R. Ghayeni\*, E. Bozorg Senovbari

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 8/8/2018, Accepted: 11/4/2018)

### Abstract

In this research, synthesis procedure of activated carbon (AC) was optimized from pistachio waste in order to maximize the COD (Chemical Oxygen Demand) removal from nitro hydroxyl-terminated polybutadiene (nitro-HTPB) resin production unit wastewater through a batch system. For this purpose, Response Surface Methodology (RSM) was applied to optimize the effective factors in AC synthesis preparation condition including impregnation ratio, carbonization temperature, and activation time. The optimal conditions for impregnation ratio by phosphoric acid, carbonization temperature, and activation time were 2.76,  $524.34^{\circ}\text{C}$ , and 38.04 min, respectively. It was obtained that, the as-synthesized AC (in accordance with the proposed condition set) is able to remove 90% of COD. The study shows that the "Freundlich isotherm" model was consistent with the results. Moreover, FT-IR and FESEM analysis were used to characterize bonds and surface morphology respectively.

**Keywords:** Activated Carbon, COD, Nitro HTPB, Carbonization, Response Surface Methodology.

## ۱- مقدمه

خرما استفاده کردند و به دو روش فیزیکی و شیمیایی فعال‌سازی کردند. برای این کار از گاز CO<sub>2</sub> برای فعال‌سازی فیزیکی و از اسید فسفریک برای فعال‌سازی شیمیایی استفاده کردند. ادریس و همکاران [۱۴] با توجه به دورریز شدن هسته زیتون بعد از روغن‌گیری از زیتون، هسته زیتون را به‌عنوان منبع کربنی خود انتخاب کردند و در پژوهش خود از فعال‌ساز اسید فسفریک استفاده کردند. کالدیس و همکاران [۱۵] با استفاده از سبوس برنج و ساقه نیشکر به تهیه کربن فعال با عامل فعال‌ساز اسید فسفریک پرداختند و از جاذب تهیه شده برای جذب مواد آلاینده استفاده کردند. دانیش و همکاران [۱۶] به‌منظور تولید بهترین کربن فعال از دانه خرما شرایط تهیه را توسط نرم‌افزار Design Expert بهینه کردند. فعال‌سازی شیمیایی دانه خرما توسط اسید فسفریک انجام شد. آن‌ها شرایط تهیه اعم از دمای فعال‌سازی و غلظت اسید فسفریک را بهینه کردند. کامارودین و همکاران در سال ۲۰۱۱ با روش پاسخ سطحی شرایط تهیه کربن فعال از پوست میوه شامل زمان فعال‌سازی، نسبت آغشته‌سازی و دمای فعال‌سازی را برای به حداکثر رساندن جذب NH<sub>3</sub>-N بهینه کردند [۱۷]. زیان و همکاران [۱۸] برای حذف پر کلرات با استفاده از کربن فعال گرانولی اصلاح شده با ستیل ترمیتیل آمونیوم کلراید نشان داد که کربن فعال گرانولی اصلاح شده با ستیل ترمیتیل آمونیوم کلراید توانایی بالایی در حذف پر کلرات دارد. همچنین بخش دیگری از نتایج نشان داد که شرایط کلیایی باعث کاهش کارایی فرایند می‌شود. از سوی دیگر آنیون‌ها اثر مداخله‌کننده در جذب پر کلرات داشته و سبب کاهش جذب پر کلرات می‌گردد. کوساکا و همکارانش [۱۹] حذف ید را از آب مورد بررسی قرار دادند. در این فرایند از جذب سطحی برای حذف آلاینده‌ها به‌صورت آزمایشگاهی بررسی شده است. در خصوص حذف ید به روش جذب سطحی با استفاده از کربن فعال راندمان خوبی داشته و تا حدود ۵۹٪ حذف این آلاینده گزارش شده است.

در این مطالعه با توجه به نوع پساب و مطالعات پیشین از روش جذب سطحی به کمک کربن فعال سنتز شده از پوست پسته برای تصفیه پساب استفاده گردید؛ با توجه به دسترسی آسان و ارزان به پوست پسته در ایران، حذف COD پساب بر روی جاذب کربن فعال تهیه شده از پسماند زائد پوست پسته بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

نیترتو دار کردن HTPB با استفاده از سدیم نیتریت و ید روشی مناسب، ارزان و تقریباً راحت طی یک واکنش هم‌زمان و تک‌ظرف با حفظ خواص منحصر به فرد این پیش‌پلیمر گزارش شده است (شکل ۱). محصول Nitro-HTPB به‌دست آمده از پایداری دمایی بالایی برخوردار است. جهت حفظ خواص فیزیکی و شیمیایی HTPB، عامل دار کردن آن توسط NO<sub>2</sub> به ۱۰ تا ۱۵ درصد پیوندهای غیر اشباع محدود شده است [۴].

پلیمر پراثری عبارت از درشت مولکولی است که در ساختار آن گروه‌های عاملی پراثری مانند گروه نیترات وجود داشته باشد [۱]. نیاز به مواد پراثری با حساسیت کم برای کاربرد در مهمات جنگی، باعث گسترش کاربرد پلیمرها و نرم‌کننده‌های پراثری در کامپوزیت‌های پیشرفته راکت و مواد منفجره با محمل پلیمری شده است. همان‌طور که از نام آن پیداست، محمل پلیمری است که برای به هم چسباندن اجزای جداگانه فرمول‌بندی به کار می‌رود. مواد منفجره با محمل پلیمری متداول شامل سامانه محمل بی‌اثر هستند و کارایی محدودی دارند. به‌عنوان نمونه، پلی بوتادیان با گروه انتهایی هیدروکسیل (HTPB) دارای خواص فیزیکی عالی است. ولی این پلیمر محملی بی‌اثر است که انرژی کل خروجی از ترکیب را کاهش می‌دهد و منجر به کاهش کارایی سامانه می‌شود. برای ارتقای کارایی سامانه‌های حاوی پلیمرهای بی‌اثر دو روش به کار رفته است. روش اول، کاهش مقدار پلیمر محمل و دوم به کار بردن پلیمرها یا نرم‌کننده‌هایی (معمولاً اولیگومرهای پلیمرهای پراثری) که به مقدار انرژی ترکیب می‌افزایند [۲]. روش دوم در ساخت مواد منفجره کارآمد و پیشرفته‌های راکت پیشرفته مؤثر است. این کار با قرار دادن گروه‌های عاملی پراثری مثل آزید N<sub>3</sub>، نیترتو C-NO<sub>2</sub>، استر نیترات ONO<sub>2</sub>، نیترآمین N-ONO<sub>2</sub> و دی‌فلوئوروآمین NF<sub>2</sub>، در پیکره اصلی زنجیر پلیمر و در نرم‌کننده تأمین می‌شود. قرار دادن این گروه‌ها باعث افزایش مقدار انرژی داخلی و تعادل اکسیژن در ترکیب می‌شود [۳]. پژوهش‌های بسیاری در زمینه گسترش فرمول‌بندی‌های پراثری جدید شامل محمل‌های پراثری انجام شده است.

رزین نیترتو پلی بوتادیان با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل به‌عنوان بایندر در مواد پراثری کاربرد گسترده‌ای دارد که برای ارتقای خواص HTPB بر اساس روش دوم که قبلاً ذکر شد سنتز شده است [۴].

در این مطالعه تصفیه پساب حاصل از سنتز Nitro-HTPB به‌عنوان یک پساب صنعتی حاوی مواد آلی و یون‌های سدیم و نیتریت مورد مطالعه قرار گرفت. وجود این مواد شیمیایی در پساب باعث آلودگی‌های زیست‌محیطی زیادی می‌شود این امر تصفیه پساب را اجتناب‌ناپذیر می‌کند [۵ و ۶].

روش‌های مختلف زیادی همچون انعقاد و لخته‌سازی [۷]، فرایند اکسیداسیون [۸]، تصفیه زیستی [۹]، ازن‌زنی [۱۰] و جذب سطحی [۱۱] برای تصفیه پساب استفاده می‌شوند.

کربن فعال معمولاً دارای سطح فعال بالا و بافت متخلخل توسعه یافته است که به‌عنوان جاذب در فرایند تجزیه و یا فرایند جداسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. معایب اصلی این فرایند، استفاده از جاذب‌هایی با هزینه بالا و کمیاب است که در چند دهه اخیر پژوهشگران از بقایای دورریز دانه‌ها و پوست آن‌ها برای ساخت کربن فعال بهره‌گرفتند که هزینه‌ها را به‌طور چشم‌گیری کاهش داده‌اند [۱۲].

سورش و همکاران [۱۳] برای تهیه کربن فعال از ماده کربنی، هسته

آون خشک شد. سپس به وسیله خردکن پوست پسته خرد شد. بعد از آن با استفاده از الک با مش ۳۵ و ۷۵، اندازه ذرات به محدوده ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌متر رسانده شد. سپس پوست پسته پودر شده با آب مقطر شسته شد و به مدت ۱ روز در دمای ۱۰۵°C در آون خشک گردید.

در این مرحله برای حذف ناخالصی از سطح پوست پسته با پتاسیم هیدروکسید رقیق ۰/۲ نرمال به مدت ۲۰ ساعت بر روی همزن مغناطیسی، بازشویی شد. سپس با آب مقطر داغ شست‌وشو داده شد تا pH آن به محدوده خنثی برسد و به مدت ۱۲ ساعت در آون در دمای ۱۰۵°C خشک شد.

به منظور به دست آوردن یک زغال نیم‌سوز با قابلیت ترکیب بهتر با عامل فعال‌ساز، ماده خام در داخل کوره تحت عبور نیتروژن با دبی ۳۰۰ ml/min و به مدت ۲۵ دقیقه تا ۲۵۰°C حرارت داده شد.

از اسید فسفریک برای فعال‌سازی زغال پوست پسته حاصل از کربونیزاسیون اولیه با نسبت‌های متفاوت استفاده شد تا پیوندهای داخل پوست پسته سست شوند. زغال پوست پسته با نسبت آغشته سازی (نسبت درصد وزنی عامل فعال‌ساز به ماده خام خشک) ۰/۳۷ تا ۵/۶۳ به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰°C بر روی همزن مخلوط شد. محلول دوغاب بعد از آغشته سازی در درون آون تحت دمای ۱۰۵°C و به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و بعد از آن در کوره در گستره دمایی ۳۷۵-۷۲۵°C و در گستره زمانی ۸۵-۱۵ دقیقه فعال‌سازی شد. این فعال‌سازی تحت عبور گاز نیتروژن با دبی ۲۰۰ cm<sup>3</sup>/min بوده است. بعد از فعال‌سازی کوره خاموش شد تا رسیدن به دمای محیط کربن فعال در تماس با عبور نیتروژن باقی ماند. بعد از بیرون آوردن نمونه در داخل دیسکاتور نگه داشته شد.

به منظور حذف عامل فعال‌ساز و ذرات جدا شده از حفرات کربن فعال، کربن فعال با آب مقطر شسته شد. این شست‌وشو سه مرتبه و به مدت ۲ hr و تحت دمای ۸۵°C انجام گردید. سپس برای رساندن pH کربن فعال به محدوده خنثی، با آب مقطر داغ شسته شد؛ و به مدت ۱۲ hr در دمای ۱۰۵°C در آون خشک شد.

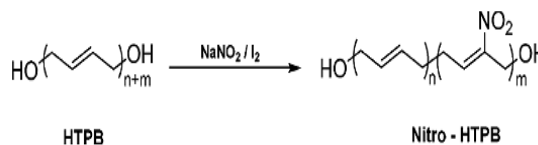
#### ۲-۳- جذب سطحی در سامانه ناپیوسته

جذب در ویال‌های شیشه‌ای ۱۵ ml با مقدار ۱۰ ml از پساب با غلظت معینی از COD، در دما، زمان، دوز جذب و pH مشخص از یک سامانه ناپیوسته انجام گردید. این ویال‌ها در شیکر با دور ۱۵۰ rpm به مدت ۲ hr قرار گرفتند. بعد از انجام جذب کربن فعال از محلول توسط یک کاغذ صافی جدا شد.

#### ۳- نتایج و بحث

##### ۱-۳- بهینه‌سازی سنتز کربن فعال با نرم‌افزار Design Expert

تهیه کربن فعال تحت تأثیر عوامل زیادی است ولی مهم‌ترین متغیر تأثیرگذار در خواص ساختاری آن شامل دمای کربونیزاسیون، زمان



شکل ۱- نیتراسیون HTPB توسط سدیم نیترات و ید [۴].

برای تهیه Nitro-HTPB مقدار ۴ میلی‌مول (۱۰/۲ گرم) HTPB در ۱۲۰ میلی‌لیتر حلال اتیل استات حل شد. سپس ۱۲۸ میلی‌مول (۸/۸۳) سدیم نیتريت در ۶ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول و ۱۴ میلی‌لیتر آب تهیه شد و به محلول HTPB اضافه گردید. ظرف واکنش در دمای ۰°C هم‌زده شد. سپس ۴۸ میلی‌مول (۱۲/۱۸ گرم) ید به تدریج اضافه شد و پس از آن به مدت ۹۶ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. پس از اتمام واکنش، محلول ۱۰ درصد سدیم تیوسولفات به محلول واکنش اضافه شده و هم خورد تا زمانی که محلول بی‌رنگ گردد. دو فاز آلی و یک فاز آبی تشکیل شد. فاز آلی فوقانی دکانته و جدا شد و توسط محلول بی‌کربنات سدیم و نمک شسته شده و در نهایت با اعمال خلأ نسبی حلال زدایی گردید. محصول به دست آمده توسط متانول شسته و خالص شد و در نهایت محصول قرمز قهوه‌ای Nitro-HTPB به دست آمد [۴].

#### ۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات

در این مطالعه پساب از واحد تولید آزمایشگاهی رزین Nitro-HTPB تهیه شد. مشخصات شیمی فیزیکی پساب از جمله کل مواد جامد محلول TDS با روش هدایت الکتریکی<sup>۱</sup>، کل مواد جامد معلق TSS با روش گراویمتریک<sup>۲</sup>، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی COD با روش حجم‌سنجی با هضم برگشتی بسته<sup>۳</sup> و کل کربن آلی TOC با روش اکسیداسیون فتو شیمیایی<sup>۴</sup> طبق روش‌های استاندارد ASTM 96-2777 D اندازه‌گیری شد و در جدول (۱) نشان داده شد. به منظور حذف ناخالصی‌های پوست سخت پسته با محلول ۹۶ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید شرکت مرک، شست‌وشو داده شد. برای فعال‌سازی ماده، عامل فعال‌ساز فسفریک اسید با خلوص ۸۵ درصد از شرکت مرک، به منظور شست‌وشوی کربن نهایی و همچنین برای اسیدی کردن پساب از هیدروژن کلرید شرکت مرک استفاده شد. برای اندازه‌گیری COD از نقره سولفات، اسید سولفوریک، پتاسیم دی کرومات، سولفات جیوه و سولفات آمونیوم آهن شرکت مرک استفاده گردید.

#### ۲-۲- تهیه کربن فعال از پسماند پسته

پوست سخت پسته جمع‌آوری شد و بعد از شستن و آبکشی با آب مقطر به منظور حذف ناخالصی‌های سطحی در دمای ۱۰۵°C به مدت یک روز در

- 1- Electrical Conductivity
- 2- Gravimetric
- 3- Closed Reflux-Titrimetric
- 4- Per sulfate-Ultraviolet Oxidation

بر روی پاسخ است. اگر  $\text{Prob} > F$  بسیار کم باشد (معمولاً کمتر از ۰/۰۵)، آن عامل مشخص در مدل اثر مهمی روی پاسخ دارد [۲۱].

جدول ۳- پاسخ نرم افزار جدول ANOVA.

پارامتر	مجموع مربعات	F آزمون	F p-value Prob
مدل	۱۰۳۴۸/۳۲	۲۷/۷۲	۰/۰۰۰۱
T	۱۵۸۵/۳۹	۳۸/۲۳	۰/۰۰۰۲
t	۴۳۲/۳۳	۱۰/۴۲	۰/۰۱۰۳
R	۹۵۲/۹۲	۲۲/۹۸	۰/۰۰۱۰
Tt	۱۲۳/۴۰	۲/۹۸	۰/۰۰۱۰
TR	۲/۱۲	۰/۰۵۱	۰/۸۲۶۱
tR	۱۴۶۶/۷۲	۳/۵۴	۰/۰۰۰۹
T <sup>2</sup>	۳۸۸۲/۳۰	۹۳/۶۱	۰/۰۰۰۱
t <sup>2</sup>	۱۵۷/۴۱	۳/۸۰	۰/۰۸۳۲
R <sup>2</sup>	۴۴۴۴/۰۷	۱۰۷/۱۵	۰/۰۰۰۱
Residual	۳۷۳/۲۶	-	-
Lack of Fit	۳۲۴/۹۴	۵/۳۸	۰/۰۰۶۴
Pure Error	۴۸/۳۲	-	-

تحلیل گرافیکی شکل سه بعدی از رابطه (۱) در شکل (۲) نشان داده شده است. نمودارهای زیر اثر سه پارامتر دما، زمان فعال سازی و نسبت آغشته سازی را نشان می دهد. شرایط بهینه برای این آزمایش در جدول (۴) نشان داده شده است.

جدول ۴- شرایط بهینه سنتز کربن فعال برای جذب حداکثر از COD بر اساس خروجی نرم افزار Design Expert.

درصد واقعی جذب COD	درصد پیش بینی جذب COD	نسبت آغشته سازی	زمان فعال سازی (دقیقه)	دمای فعال سازی (°C)
۸۹/۴۵	۹۰/۱۰	۲/۷۶	۳۸/۰۴	۵۲۴/۳۴

پس از تعیین شرایط بهینه سنتز کربن فعال با بالاترین درصد جذب، فرایند جذب انجام شد و پارامترهایی که در جدول (۱) از قبیل کل مواد معلق، کل جامدات محلول، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، کل کربن آلی و pH ذکر شد دوباره اندازه گیری شد و برای مقایسه بهتر دوباره در جدول (۵) در کنار نتایج نهایی آورده شد.

جدول ۵- نتایج تجربی پس از جذب با کربن فعال سنتز شده در شرایط بهینه.

پارامترهای	pH	BOD	COD	TDS	TSS
پارامترهای اندازه گیری شده پس از جذب	۶	۲۵۵۰	۵۵۸۰	۳۰۸	۹
پارامترهای اندازه گیری شده پس از جذب	۶	۲۷۰	۵۸۸/۶۹	۳۰/۳۱	۷

کربونیزاسیون و نسبت آغشته سازی است. در این مطالعه از نرم افزار Design Expert برای طراحی و کاهش تعداد آزمایش ها برای یافتن شرایط بهینه آزمایش استفاده شد، بنابراین طراحی آزمایش با سه پارامتر در پنج سطح به روش پاسخ سطحی انجام شد و در جدول (۲) گزارش شد. زمان آغشته سازی ۴ ساعت در نظر گرفته شد. برای تمامی اندازه گیری ها مقدار درصد جذب COD در pH = ۵ دمای جذب ۳۵ °C و زمان جذب ۲ hr در نظر گرفته شد.

جدول ۲- جدول طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح مرکزی در سه سطح با سه پارامتر.

شماره آزمایش	دمای فعال سازی (°C)	زمان فعال سازی (min)	نسبت آغشته سازی	درصد جذب COD (%)
۱	۶۵۰	۷۰	۱/۵	۴۸/۱۱
۲	۵۵۰	۵۰	۳	۸۷/۱۲
۳	۷۲۵	۵۰	۳	۱۸/۱۲
۴	۶۵۰	۳۰	۴/۵	۵۰/۱
۵	۳۷۵	۵۰	۳	۶۱/۳
۶	۵۵۰	۱۵	۳	۸۶/۱۲
۷	۵۵۰	۵۰	۳	۸۵/۹۲
۸	۵۵۰	۵۰	۳	۸۵/۱۲
۹	۵۵۰	۵۰	۳	۸۵/۱
۱۰	۴۵۰	۳۰	۱/۵	۷۰
۱۱	۴۵۰	۳۰	۴/۵	۵۱/۲
۱۲	۵۵۰	۸۵	۳	۷۱/۱
۱۳	۶۵۰	۳۰	۱/۵	۴۹/۷۷
۱۴	۵۵۰	۵۰	۳	۹۲/۱۱
۱۵	۴۵۰	۷۰	۴/۵	۴۸/۱۲
۱۶	۵۵۰	۵۰	۵/۶۲	۲۳/۵
۱۷	۴۵۰	۷۰	۱/۵	۶۲/۸۶
۱۸	۶۵۰	۷۰	۴/۵	۱۰/۱۲
۱۹	۵۵۰	۵۰	۰/۳۸	۴۹/۱۱

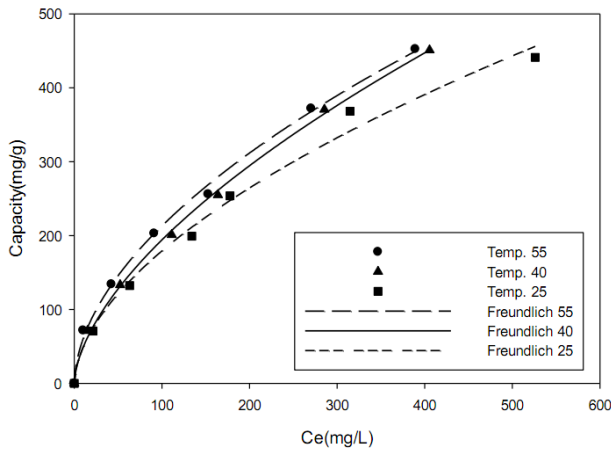
بر اساس نتایج حاصل از آزمایش تابع هدف به صورت چند جمله ای زیر استخراج شده است.

$$\text{COD} = -475.31 + 1.75T + 2.03t + 4892R + 0.0019Tt - 0.0034TR - 0.14tR - 0.0015T^2 - 0.0018t^2 - 7.56R^2 \quad (1)$$

پارامترهای معادله فوق در جدول (۳) نشان داده شده است و (T) نمایه دمای فعال سازی، (t) نمایه زمان فعال سازی و (R) نمایه نسبت آغشته سازی است.

مقدار P نشان دهنده احتمال دستیابی به یک مقدار مشخص در توزیع F با K-1 متغیر و K(n-1) درجه آزادی بزرگ تر یا مساوی F است. با استفاده از مقدار P، ارزیابی متغیرهای مستقل و برهم کنش آن ها و نیز میزان اثر آن ها می گردد.  $\text{Prob} > F$  احتمال وجود اثر عامل مورد بررسی

ثابت‌های معادله فرندلیچ در جدول (۶) نشان داده شده است. با توجه به مقدار n که بین ۱ تا ۲ به دست آمده است می‌توان نتیجه گرفت که مدل مناسبی برای نتایج آزمایش است.



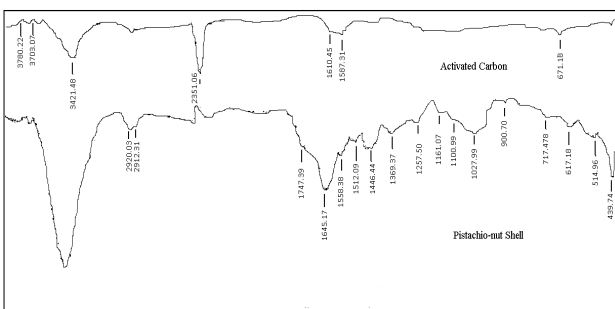
شکل ۳- ایزوترم فرندلیچ.

جدول ۶- ثابت‌های مدل فرندلیچ.

مدل تعادلی	T(°C)			
فرندلیچ	۲۵	۴۰	۵۵	
	$K_F(\text{mg/g(L/mg)}^{1/n})$	۱۳/۴۲	۱۲/۱۴	۱۷/۰۲
	$1/n$	۰/۵۶۲۹	۰/۶۰۱۹	۰/۵۴۹
	$R^2$	۰/۹۹۲	۰/۹۹۸	۰/۹۹۷

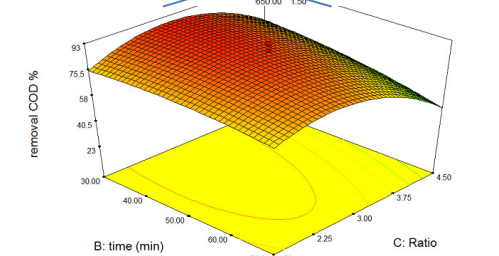
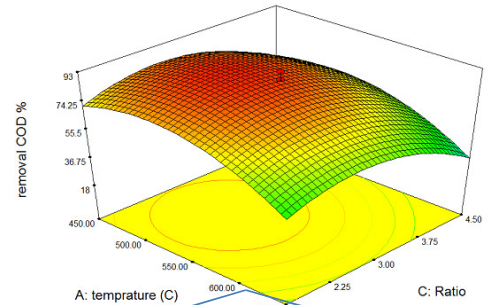
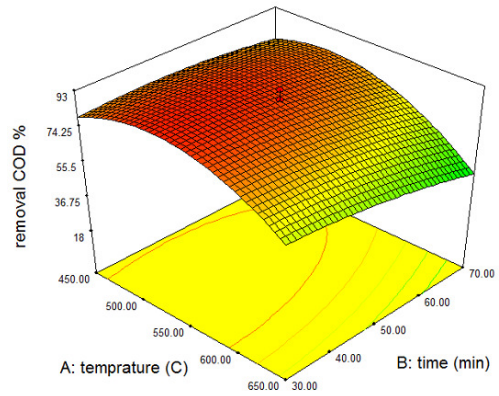
### ۳-۳- آنالیز طیف مادون قرمز FTIR

از پوست پسته و کربن فعال تهیه شده آنالیز طیف مادون قرمز FTIR گرفته شد که در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴- آنالیز FTIR کربن فعال و پوست پسته.

پیوندهای زیادی را در ماده خام (پوست پسته) می‌توان مشاهده کرد. نوار  $617 \text{ cm}^{-1}$  و  $717 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند C-H و نوار  $900 \text{ cm}^{-1}$  و  $1512 \text{ cm}^{-1}$  با هم به  $\text{R-NH}_2$  نسبت داده می‌شوند. نوارهای  $1250 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1645 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای C=C و C-C هستند. نوار  $1747 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=O است، نوارهای  $2912 \text{ cm}^{-1}$  و  $2920 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای C-H و  $\text{CH}_2$  است و نوار  $3450 \text{ cm}^{-1}$  مربوط



شکل ۲- نمودار سه بعدی پارامترهای سنتز کربن فعال.

### ۳-۲- مدل همدمای فرندلیچ

معادله فرندلیچ بر اساس رابطه زیر است:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

در این رابطه،  $K_F$  ثابت فرندلیچ است که بر حسب  $\text{mg/g(L/mg)}^{1/n}$  است و n توان فرندلیچ شدت جذب و  $C_e$  غلظت جاذب در محلول را بیان می‌کند.

مدل فرندلیچ یک مدل تئوری است. از میان فرضیات این مدل دو فرضیه آن مهم است که ارجحیت بیشتری دارد. جذب به صورت تک لایه نبوده بلکه به صورت چند لایه بر روی سطح است. فرمول ریاضی آن مجانبی ندارد بنابراین نشان دهنده اشباع نشدن جاذب و پیوند مداوم جاذب و جذب شونده است. در دومین فرضیه مهم ایزوترم فرندلیچ بدین صورت است که انرژی لازم برای جذب مقدار ثابتی نیست و به صورت تابع نمایی تغییر می‌کند به این خاطر است که مولکول‌های جذب شونده بر روی سطح به صورت هموزن و به ترتیب نیستند [۲۲].

نتایج مدل فرندلیچ نشان می‌دهد که با توجه به ضرایب همبستگی که همه بیشتر از ۰/۹۹ است این مدل تطابق خوبی با نتایج آزمایش دارد.

پاسخ سطحی بهینه شد. به طوری که از اسید فسفریک برای فعال سازی پوست پسته استفاده شد و سه پارامتر دمای فعال سازی، زمان فعال سازی و نسبت آغشته سازی به روش پاسخ سطحی مرکزی بهینه سازی شد. همچنین ایزوترم فرندلیج تطابق مناسبی با نتایج آزمایش داشت. با بهینه سازی عوامل مؤثر بر آماده سازی کربن فعال راندمان جذب به ۹۰ درصد رسید.

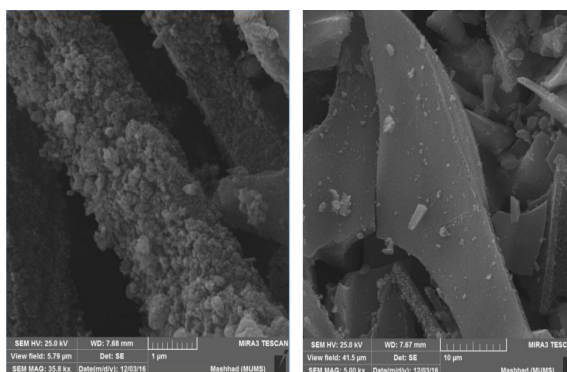
### مراجع

- [1] Hemant, J. D.; Anthony, V. C.; Hamid, J.; Peter, J. H.; Allan, J. A. "Synthesis and Characterization of  $\alpha,\omega$ -Hydroxy and Nitrate Telechelic Oligomers of 3,3-(Nitratomethyl) Methyl Oxetane (NIMMO) and Glycidyl Nitrate"; J. Polymer 1996, 3401-3409.
- [2] Provates, A. "Energetic Polymers and Plasticizers for Explosive Formulations. A Review of Recent Advances, Weapons System, Division Aeronautical and Maritime Research Laboratory"; DSTO-TR-0966, 2000, 1-37.
- [3] Provates, A. "Characterization and Polymerization Studies of Energetic Binders, Weapons System Division Aeronautical and Maritime Research Laboratory"; DSTO-TR-117, 2001, 1-36.
- [4] Shekhar, P. C.; Santosh, M. S.; Banerjee, S.; Khanna, P. K. "Single Step Synthesis of Nitro-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2013, 38, 748-753.
- [5] Kim, D. G.; Kim, W. Y.; Yun, C. Y.; Son, D.; Chang, D.; Bae, H. S.; Lee, Y. H.; Young, S.; Hong, K. H. "Agro-Industrial Wastewater Treatment by Electrolysis Technology"; Int. J. Electrochem. Sci. 2013, 8, 9835-9850.
- [6] Lim, S. L.; Wu, T. Y.; Clarke, C. "Treatment and Biotransformation of Highly Polluted Agro-Industrial Wastewater from a Palm Oil Mill Into Vermicompost Using Earthworms"; J. Agric. Food Chem. 2014, 62, 691-698.
- [7] Birjandi, N.; Younesi, H.; Bahramifar, N.; Ghafari, S.; Zinatizadeh, A. A.; Sethupathi, S. "Optimization of Coagulation-Flocculation Treatment on Paper Recycling Wastewater: Application of Response Surface Methodology"; J. Environ. Sci. Heal. 2013, 48, 1573-1582.
- [8] Pliego, G.; Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. "Case Study of the Application of Fenton Process to Highly Polluted Wastewater from Power Plant"; J. Hazard. Mater. 2013, 252, 180-185.
- [9] Corsinoa, S. F.; Biaseb, A. D.; Devlinb, T. R. "Effect of Extended Famine Conditions on Aerobic Granular Sludge Stability in the Treatment of Brewery Wastewater"; Bioresour. Technol. 2017, 150-157.
- [10] Mecha, A. C.; Onyango, M. S.; Ochieng, A.; Momba, M. N. B. "Evaluation of Synergy and Bacterial Regrowth in Photocatalytic Ozonation Disinfection of Municipal Wastewater"; Sci. Total Environ. 2017, 626-635.
- [11] Zhou, D.; Kim, D. G.; Ko, S. O. "Heavy Metal Adsorption with Biogenic Manganese Oxides Generated by Pseudomonas Putida Strain MnB1"; J. Ind. Eng. Chem. 2015, 24, 132-139.
- [12] Rafatullah, M. "Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review"; J. Hazard. Mater. 2010, 177, 70-80.
- [13] Reddy, K. S. K.; Al Shoaibi, A.; Srinivasakannan, C. "A Comparison of Microstructure and Adsorption Characteristics of Activated Carbons by  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Activation from Date Palm Pits"; New Carbon Mater. 2012, 27, 344-351.

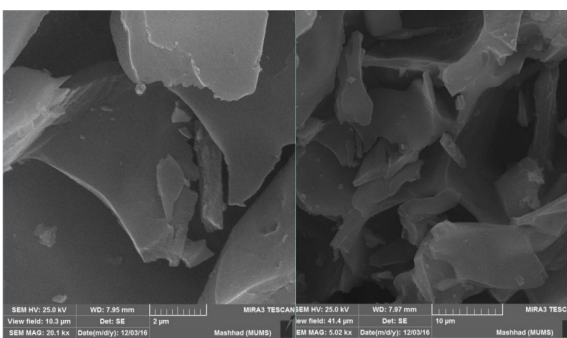
به پیوند کششی OH است. در رابطه با کربن فعال تهیه شده می توان گفت که نوار  $671 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H و نوار  $1587 \text{ cm}^{-1}$  و  $1610 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به C=C است و نوار  $3421 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند OH و نوار  $2351 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند P-H است که به علت فعال سازی با فسفریک اسید بر روی سطح کربن فعال نشسته است. همان طور که نتیجه می شود پس از تهیه کربن فعال پیوندهای زیادی شکسته شده است و گروه های زیادی جدا شده است تا جاذبی با درصد کربن فعال بیشتری حاصل شود.

### ۳-۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)

مورفولوژی سطح قبل و بعد از جذب به ترتیب در شکل های (۵) و (۶) نشان داده شده است. مشاهده می گردد که کربن فعال دارای خلل و فرج بسیار زیادی بوده است و همچنین ناهمگن بودن سطح کاملاً قابل مشاهده است، بعد از فرایند جذب این ناهمگنی سطح از بین رفته و کاملاً سطح را می پوشاند [۲۰].



شکل ۵- تصویر FE-SEM کربن فعال قبل از جذب.



شکل ۶- تصویر FE-SEM کربن فعال بعد از جذب.

### ۴- نتیجه گیری

پساب واحد تولید رزین Nitro-HTPB دارای بار آلی بالا و نیز غلظت بیش از حد مواد سمی است. این مهم تصفیه این نوع پساب را حائز اهمیت می کند. در این مطالعه با توجه به منابع در دسترس برای کاهش هزینه ها از پسماند پوست پسته، کربن فعال تهیه شد و شرایط آماده سازی کربن فعال برای بالاترین راندمان جذب COD از روش

- [19] Kosaka, K.; Asami, M.; Kobashigawa, N.; Ohkubo, K.; Terada, H.; Kishida, N.; Akiba, M. "Removal of Radioactive Iodine and Cesium in Water Purification Processes after an Explosion at a Nuclear Power Plant Due to the Great East Japan Earthquake"; *Water Res.* 2012, 46, 4397-4404.
- [20] Samadi-Maybodi, A.; Farzinia, H. "Application of CDS QDS Incorporated in Magnetized Powder Activated Carbon for Degradation of Some Dyes: Photodegradation Process and Comprehensive Catalytic and Spectroscopic Studies"; *J. Photoch. Photobio. A.* 2018, 357, 103-117.
- [21] Brereton, R. G. "Chemometrics Application of Mathematics and Statistics to Laboratory Systems"; Ellis Horwood, England, 1990.
- [22] Arumugam, A.; Ponnusami, V. "Modified SBA-15 Synthesized Using Sugarcane Leaf Ash for Nickel Adsorption"; *Indian J. Chem. Technol.* 2013, 20: 101-105.
- [14] Ould-Idriss, A. "Preparation of Activated Carbons from Olive-Tree Wood Revisited. I. Chemical Activation with  $H_3PO_4$ "; *Fuel Process. Technol.* 2011, 92, 261-265.
- [15] Kalderis, D. "Adsorption of Polluting Substances on Activated Carbons Prepared from Rice Husk and Sugarcane Bagasse"; *Chem. Eng. J.* 2008, 144, 42-50.
- [16] Danish, M. "Optimized Preparation for Large Surface Area Activated Carbon from Date (Phoenix Dactylifera L.) Stone Biomass"; *Biomass Bioenerg.* 2014, 61, 167-178.
- [17] Kamaruddin, M. A.; Yusoff, M. S.; Ahmad, M. A. "Optimization of Durian Peel Based Activated Carbon Preparation Conditions for Ammoniacal Nitrogen Removal from Semi-Aerobic Landfill Leachate"; *J. Sci. Ind. Res.* 2011, 70, 554-560.
- [18] Yin-Xian, P.; Lu, Z.; Cui-Yun, C.; Ming-Long, Z.; Yang, Z.; Chun-Du, W. "Perchlorate Adsorption by Granular Activated Carbon Modified with Cetyltrimethyl Ammonium Chloride"; *J. Chem. Soc. Pak.* 2012, 34, 819-825.