

بررسی تاثیر نانوسیال اکسید فلزی بر حذف فلزات سنگین به روش الکتروشیمیایی از

پساب پالایشگاه

منصور جهانگیری*، حسین بارگاهی نسب

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، شهر سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۰/۰۱

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۱/۰۷

چکیده

فرآیند انعقاد الکتریکی، یا EC^1 ، یک فرآیند الکتروشیمیایی است که از جریان مستقیم برق جهت حذف آلاینده‌ها از محلول استفاده می‌کند. در این مقاله اثر نانوسیال اکسید فلزات آهن، مس و روی بر بازده واکنش الکتروشیمیایی حذف فلز سنگین کبالت از پساب پالایشگاه مورد بررسی قرار گرفت، ابتدا آزمایشات متفاوتی برای دستیابی به بهترین حالت با بیشترین میزان بازدهی انجام شد. در این میان بهترین بازدهی در اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت و زمان ۶۰ دقیقه حاصل گردید و توانست تا ۵۲٪ بازدهی داشته باشد. در گام‌های بعدی آزمایشها با کمک اکسید نانو ذرات مس، آهن و روی انجام گرفت که هرکدام توانستند به ترتیب: ۷۳٪، ۸۷٪ و ۶۱٪ از میزان کبالت را کاهش دادند. نتایج نشان داد از بین اکسیدهای فلزی بکار رفته، نانو ذرات اکسید آهن توانسته است بیشترین میزان کبالت را از پساب جدا نماید و پس از آن به ترتیب مس و روی بیشترین جداسازی را به همراه داشته‌اند. از روش آماری سطح پاسخ برای تعیین شرایط بهینه عملیاتی حذف کبالت استفاده شد و یک مدل آماری مرتبه دوم برحسب پارامترهای آزمایشگاهی ارائه گردید. پیش بینی های مدل آماری حاصل از طراحی آزمایش همخوانی مناسبی با داده های آزمایشگاهی برای حذف کبالت در کار حاضر را نشان می دهد.

کلمات کلیدی: اکسیدهای فلزی، انعقاد الکتریکی، تصفیه پساب، کبالت، نانو سیال.

۱- مقدمه

یکی از مهم ترین آلاینده های زیست محیطی بخصوص در آلودگی خاک و منابع آب محسوب می شوند، لذا تلاش برای به حداقل رساندن ورود این آلاینده ها به محیط زیست از مهم ترین مسائل روز محسوب می گردد [۱]. فلزات سنگین در گذشته بر اساس وزن اتمی تعریف می شدند، بدین معنی که فلز دارای چگالی بیش از ۵ گرم بر سانتی متر مکعب فلز سنگین محسوب می شد. مکانیسم اثر سمیت فلزات سنگین، ناشی از تمایل شدید کاتیون های این فلزات به عنصر گوگرد بوده و به این طریق باعث مختل

¹ Electro Coagulation

کردن فعالیت آنزیم‌های حیاتی در موجودات زنده می‌گردد. از جمله این فلزات سنگین می‌توان به کبالت اشاره کرد. کبالت بعد از کاربرد در کود و یا آفت‌کش‌ها، وارد محیط‌زیست و عمدتاً زمین می‌شود. عوارضی که توسط کبالت برای انسان ایجاد می‌شود عبارت‌اند از: اسهال، شکم‌درد، استفراغ شدید، شکستگی استخوان، عقیم شدن و نازایی، آسیب سیستم عصبی مرکزی، آسیب سیستم ایمنی، ناهنجاری‌های روانی و آسیب احتمالی DNA یا سرطان.

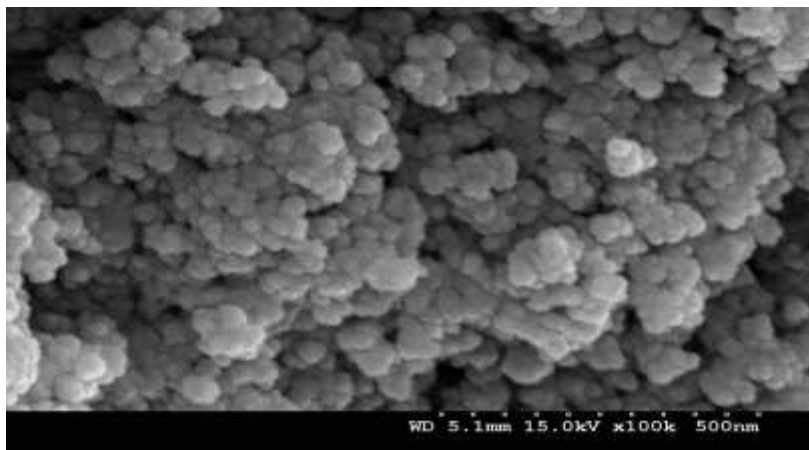
تاکنون از روش‌های مختلفی به منظور حذف مؤثر فلزات سنگین از آب استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی، صاف کردن غشایی، اسمز معکوس، شناورسازی، تبادل یون و جذب اشاره کرد. یکی از این روش‌های پیشنهادی، روش الکتروشیمی است. اخیراً روش الکتروشیمیایی برای تصفیه فاضلاب حاوی آلودگی‌های مواد آلی، توجهات زیادی را به خود معطوف داشته است که اساساً به دلیل سهولت کنترل و بازدهی کاربرد رو به افزایش است و دلیل آن، استفاده از مواد جدید به عنوان الکتروود مصرفی و رواج راکتورهای دوقطبی می‌باشد [۱]. منصور و همکاران حذف کبالت از آب آشامیدنی را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند بیشترین جداسازی کبالت در فاصله بین الکتروود ۰/۰۵ متر، چگالی جریان ۰/۰۴ آمپر بر متر مربع، زمان ۳۵ دقیقه، pH ۷٫۵ و اختلاف پتانسیل ۵۰ ولت رخ می‌دهد [۲]. کومار و همکاران نشان دادند که حذف آرسنیک در مقادیر بالای pH کندتر صورت گرفته و در حضور ۱-۴ میلی‌گرم بر لیتر فسفات مانع حذف آرسنیک می‌شود در صورتی که وجود ۱-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سولفات تأثیر مشخصی بر فرایند ندارد [۳]. اوزوم و همکاران کاربرد نانو ذرات آهن zero-valent را برای حذف یون‌های کبالت را تحت شرایط متفاوت آزمایشگاهی بررسی کردند. محدوده غلظت، از ۱ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کبالت بود و نتایج نشان داد با افزایش pH محلول میزان حذف یون‌های کبالت به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد [۴]. رضوی و همکاران تحقیقی را حول عنوان "حذف هم‌زمان سه آلاینده فسفات، نیترات و COD با استفاده از روش انعقاد الکتریکی و الکترودهای آلومینیمی" ارائه کردند. در این تحقیق بهترین کارایی حذف آلاینده‌ها در pH=7، فاصله بین الکتروود برابر با ۱۰ میلی‌متر و شدت جریان الکتریکی ۱۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به دست آمد. همچنین کارایی حذف فسفات، نیترات و COD در شرایط بهینه به ترتیب ۹۹/۹۳ و ۶۷/۸۵ و ۷۰/۸۳ به دست آمد [۵]. کوان و همکاران مطالعه‌ی را پیرامون حذف فسفات از فاضلاب سنتزی را بررسی کردند. نتایج حاصل در مقیاس آزمایشگاهی نشان داد که بیشترین میزان فسفات حذف شده ۹۶ درصد بوده است [۶].

فرآیند تأثیر نانو سیال اکسید فلزی بر بازده واکنش الکتروشیمیایی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. لذا در کار حاضر فرایند فوق به صورت دقیق‌تر به همراه طراحی آزمایش مورد تحقیق قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- نانو سیالات

مفهوم نانو سیال، سوسپانسیون‌های حاوی ذرات نانو، مواد فلزی و غیرفلزی را شامل شده که از توزیع ذرات با ابعاد نانو در سیالات معمولی حاصل گردیده و نسل جدیدی از سیالات با پتانسیل بسیار زیاد در کاربردهای صنعتی هستند [۷]. نانو ذرات در یک سیال تهیه شده معمولاً ناپایدارند و سبب رشد آن‌ها در یک محیط مایع می‌شود که باعث از دست دادن خواص نانویی این ذرات می‌شود. به همین دلیل اغلب از عوامل پایدار ساز، برای جلوگیری از به هم پیوستن ذرات استفاده می‌شود [۸]. در پژوهش حاضر از نانو ذرات اکسید آهن، مس و روی استفاده شده است که هر کدام با استفاده از روش‌های متفاوت پایدارسازی شدند. نانو ذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی تهیه شده و پس از تولید توسط تترامتیل آمونیوم هیدروکسید^۲ (TMAH) در آب پایدار شدند و این پایداری هم با چشم و هم به وسیله عکس‌های میکروسکوپی مورد تأیید قرار گرفت. در این تحقیق نانو ذرات اکسید روی در محیط بی‌کربنات آمونیوم به روش رسوب‌گیری شیمیایی تهیه شدند. نانو ذرات مس استفاده شده در این پژوهش با استفاده از روش کاهش شیمیایی سنتز شده و جهت افزایش پایداری به وسیله پلی وینیل پیرولیدون^۳ (PVP) به‌عنوان عامل پایدارکننده پایدارسازی شده است. اشکال ۱-۳ تصاویر میکروسکوپی روبشی^۴ (SEM) برای ذرات اکسید آهن، مس و روی را نشان می‌دهد. در این اشکال، مرفولوژی تقریباً یکنواخت و کروی شکل برای ذرات سنتز شده قابل مشاهده می‌باشد.

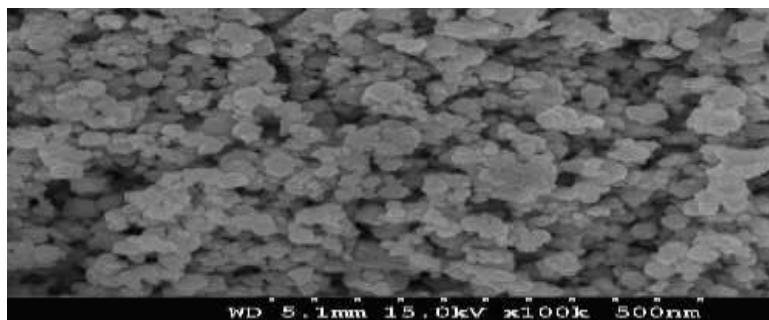


شکل ۱- تصویر SEM نانو پودر اکسید آهن با درصد خلوص ۹۹/۵ و اندازه ذرات ۲۰ - ۳۰ نانومتر که به شکل کروی و رنگ قهوه‌ای تیره بوده و دارای دانسیته خالص ۵/۱ - ۸/۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد.

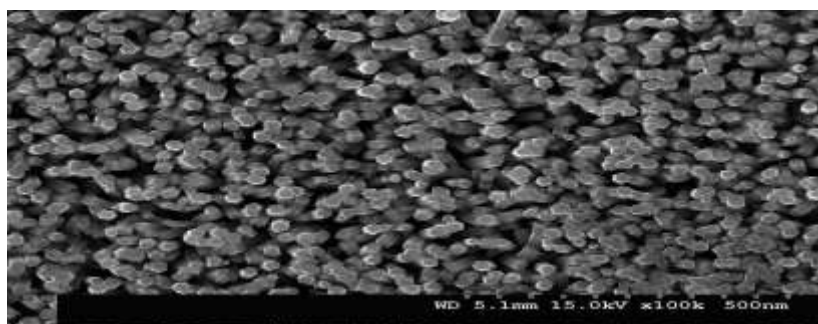
² Tetramethylammonium hydroxide

³ Polyvinylpyrrolidone

⁴ Scanning electron microscopy



شکل ۲- تصویر SEM نانو ذرات اکسید مس با درصد خلوص ۹۹ درصد و اندازه ذرات ۴۰ نانومتر به شکل ظاهری تقریباً کروی و رنگ سیاه که دانسیته نمونه ۴/۶ گرم بر سانتی متر مکعب می‌باشد.

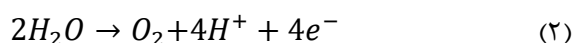


شکل ۳- تصویر SEM نانو ذرات اکسید روی با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر و شکل ظاهری آن به صورت منشورهای با قاعده شش ضلعی بارنگ سیاه می‌باشد که دارای دانسیته ۵/۱۰ گرم بر سانتی متر مکعب است.

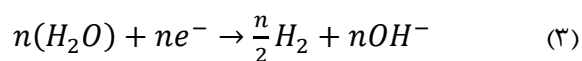
۲-۲- روابط کلی فرایند انعقاد الکتریکی

روابط کلی فرایند انعقاد الکتریکی به شرح زیر است [۹]:

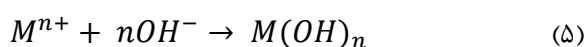
واکنش‌های آندی:



واکنش‌های کاتدی:



واکنش کلی، واکنش یون‌های فلزی تولید شده در آند با یون‌های هیدروکسیل تولید شده در کاتد و تولید هیدروکسید فلز می‌باشد.



در این معادلات فوق، جنس فلز آند و n تعداد الکترون‌ها است [۱۰]. در این فرایند عامل حذف آلاینده‌ها (لخته‌های هیدروکسید فلزی) با اعمال جریان الکتریکی به الکترودهای صفحه‌ای شناور در نمونه مورد تصفیه، طی واکنش اکسایش-کاهش بالا تولید می‌شوند. جهت تحلیل و بررسی این پارامترها از R_e بعنوان کسر حذف و یا راندمان حذف استفاده می‌گردد.

$$R_e = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (۶)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه Co^{2+} و C غلظت پس از زمان t خواهد بود. همچنین در این فرآیند سینتیک حذف آلاینده‌ها متناسب با آلاینده است.

۲-۳- پارامترهای مؤثر بر آزمایش

در جدول ۱ متغیرهای آزمایش و محدوده تغییرات آن‌ها ارایه شده است.

جدول ۱- متغیرهای آزمایش و محدوده تغییرات آن‌ها

نام متغیر	حد پایین متغیر	حد بالای متغیر
pH	۳	۱۰
اختلاف پتانسیل (V)	۵	۵۰
زمان (S)	۲۰	۱۰۰
غلظت (mg/l)	۵	۱۰۰

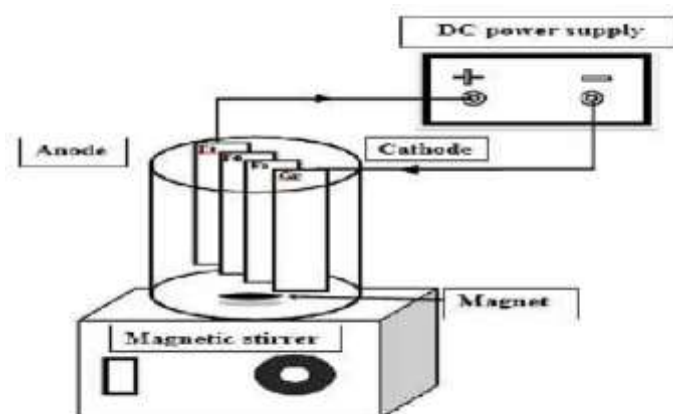
۲-۳-۱- روش بررسی

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته انجام شد و تأثیر فاکتورهای شامل pH، زمان ماند، اختلاف پتانسیل و غلظت اولیه کبالت در مراحل جداگانه در طول تحقیق در شرایط آزمایشگاهی بر کارایی حذف کبالت در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت.

تجهیزات مربوط به واحد الکتروشیمیایی شامل یک مخزن از جنس شیشه به شکل مکعب مستطیل با حجم مؤثر یک لیتر با ابعاد $17 \times 15 \times 15$ سانتیمتر مکعب بوده که جهت بررسی راندمان حذف کبالت طراحی گردید. برای تأمین جریان مستقیم برق از منبع تغذیه جریان مستقیم برق (MICRO-Iran) استفاده شد. چهار عدد صفحه فلزی از جنس آلومینیوم هر یک با ابعاد $13 \times 15 \times 0.1$ سانتیمتر مکعب و با سطح مؤثر 165 سانتیمتر مربع در داخل مخزن جایگذاری شدند. فاصله بین الکترودها در تمامی آزمایشات 3 سانتی‌متر در نظر گرفته شد (شکل ۴).

صفحات آلومینیومی به صورت یک‌درمیان به قطب مثبت و منفی (یک‌قطبی موازی) به منبع تغذیه جهت تبدیل جریان برق شهری (AC) به جریان مستقیم (DC) متصل شدند. این صفحات بعد از هر بار استفاده با اسید سولفوریک (۵ درصد) ساخت

شرکت مرک آلمان شستشو داده شدند. برای ایجاد اختلاط درون راکتور حین انجام فرآیند از یک همزن مغناطیسی با سرعت 250 دور در دقیقه استفاده شد. در تمام آزمایش‌ها سرعت همزن مغناطیسی ثابت در نظر گرفته شد. در هر بار آزمایش مخزن با یک لیتر از فاضلاب مورد نظر پر شده و آزمایش‌ها در مقادیر مختلف اختلاف پتانسیل‌های الکتریکی (۵، ۷/۵ و ۱۰ ولت) و زمان‌های واکنش (۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰ و ۱۲۰ دقیقه) انجام شدند. پس از گذشت مدت زمان تعیین شده جهت انجام فرآیند، برای اندازه‌گیری غلظت باقیمانده کبالت اقدام به نمونه برداری از محلول موجود در راکتور گردید.



شکل ۴- سل انعقاد الکتریکی استفاده‌شده در پژوهش حاضر

سپس نمونه در دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی بررسی شد و راندمان حذف پس از تصفیه الکتروشیمیایی محاسبه گردید. در نهایت طراحی آزمایش، تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار مینی تب صورت پذیرفت. از آنجایی‌که هدف اصلی این مقاله بررسی و مقایسه تاثیر نانو سیال اکسید فلزی در روش الکتروشیمیایی بر حذف یا کاهش میزان کبالت موجود در پساب واحد بوده است، بنابراین در مرحله اول تنها تست با روش الکتروشیمیایی انجام گرفت و پس از آن نانو ذرات اکسید مس، روی و آهن به پساب اضافه شد و مجدداً تست الکتروشیمیایی انجام شد که نتایج حاصل از آزمایشات و مقایسه و بررسی آن‌ها در بخش بعد آمده است.

۲-۴- یافته‌ها

برای انجام طراحی آزمایش‌ها از نرم‌افزار مینی تب ۱۶,۲,۴ استفاده شده است. با دادن اطلاعات اولی به نرم‌افزار تعداد ۳۲ آزمایش پیش‌بینی می‌گردد (جدول شماره ۲). جهت محاسبه درصد حذف کبالت از معادله (۶) استفاده شد. با مشخص شدن غلظت نهایی بار دیگر به کمک نرم‌افزار مینی تب با داشتن این غلظت‌ها به بررسی میزان تطابق اطلاعات حذف کبالت و همچنین با به دست آوردن شرایط بهینه از نرم‌افزار تغییر غلظت نانو سیال‌ها را مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۲- طراحی آزمایش نرم افزار مینی تب

Run	pH	V (v)	t (s)	C (mg/l)	R_e
۱	۸,۲۵	۳۵	۴۰	۲۸,۷۵	۴۹,۲
۲	۶,۵۰	۲۵	۶۰	۵۲,۵۰	۴۹,۵
۳	۸,۲۵	۱۵	۸۰	۲۸,۷۵	۴۸,۵
۴	۴,۷۵	۱۵	۴۰	۷۶,۲۵	۲۲,۷
۵	۶,۵۰	۲۵	۶۰	۵۲,۵۰	۵۰,۱
۶	۳,۰۰	۲۵	۶۰	۵۲,۵۰	۳۰
۷	۴,۷۵	۳۵	۴۰	۲۸,۷۵	۳۲,۱
۸	۶,۵۰	۲۵	۶۰	۵۲,۵۰	۵۰
۹	۶,۵۰	۲۵	۱۰۰	۵۲,۵۰	۵۰,۱
۱۰	۸,۲۵	۱۵	۴۰	۷۶,۲۵	۲۵
۱۱	۴,۷۵	۱۵	۴۰	۲۸,۷۵	۲۳
۱۲	۶,۵۰	۲۵	۶۰	۵,۰۰	۵۲
۱۳	۶,۵۰	۵	۶۰	۵۲,۵۰	۱۸
۱۴	۶,۵۰	۲۵	۶۰	۵۲,۵۰	۵۰
۱۵	۸,۲۵	۱۵	۸۰	۷۶,۲۵	۳۵,۱
۱۶	۶,۵۰	۲۵	۶۰	۵۲,۵۰	۵۲
۱۷	۴,۷۵	۱۵	۸۰	۲۸,۷۵	۴۶
۱۸	۶,۵۰	۲۵	۶۰	۵۲,۵۰	۴۹,۵
۱۹	۸,۲۵	۳۵	۸۰	۷۶,۲۵	۲۸,۲
۲۰	۸,۲۵	۱۵	۴۰	۲۸,۷۵	۲۷
۲۱	۶,۵۰	۲۵	۶۰	۱۰۰,۰۰	۴۰,۵
۲۲	۱۰,۰۰	۲۵	۶۰	۵۲,۵۰	۴۷,۹
۲۳	۸,۲۵	۳۵	۸۰	۲۸,۷۵	۳۵,۱
۲۴	۶,۵۰	۲۵	۶۰	۵۲,۵۰	۴۸,۱
۲۵	۴,۷۵	۳۵	۸۰	۲۸,۷۵	۳۱,۲
۲۶	۶,۵۰	۲۵	۲۰	۵۲,۵۰	۳۷
۲۷	۶,۵۰	۴۵	۶۰	۵۲,۵۰	۵۰,۸

۲-۴-۱- بررسی واریانس

در جدول ۳ تحلیل واریانس نتایج فرآیند حذف کبالت نشان داده شده است. منظور از p-value احتمال خطایی را نشان می دهد که در پذیرفتن معتبر بودن نتایج مشاهده شده وجود دارد. معتبر بودن یعنی این که نتیجه مشاهده شده به خوبی جامعه را بازنمایی می کند. برای اینکه مدل یا اثر هر یک از عوامل معنی دار باشد، باید مقدار P آن ها کمتر از ۰/۰۵ باشد (چون سطح اطمینان ۹۵ درصد در نظر گرفته شده است)، یعنی ۵ درصد احتمال خطا وجود دارد که عامل غیر مهمی، مهم فرض شده باشد. معنی دار بودن عامل این است که اثر آن بر پاسخ مورد نظر مهم بوده و قابل صرف نظر کردن نیست.

بزرگی نسبت F هر یک از فاکتورها نشان دهنده بزرگی نسبی تأثیر آن‌ها بر نتایج است. با توجه به نسبت‌های F برای نتایج حذف کبالت تأثیر زمان و اختلاف پتانسیل بیشترین اثر را در حذف کبالت داشته است.

جدول ۳- تحلیل واریانس نتایج فرآیند حذف کبالت.

وضعیت	احتمال P	نسبت F	مجموع مربعات متوسط	مجموع مربعات اصلاح شده	درجه آزادی	جمله‌های مدل
معنی‌دار	۰ < / ۰۰۱	۵,۲۳	۲۹۶۴,۲۳	۲۹۶۴,۲۳	۱۴	مدل کلی
معنی‌دار	۰ / ۰۹۱	۶۳,۲۴	۱۳۱,۱۳۴	۱۳۱,۱۳	۱	ct
معنی‌دار	۰ / ۰۴۸	۴,۵۸	۱۸۵,۳۷	۱۸۵,۳۷	۱	V
معنی‌دار	۰ / ۰۳۷	۵,۲۰	۲۱۰,۶۳	۲۱۰,۶۳	۱	pH
معنی‌دار	۰ / ۰۴۲	۴,۸۸	۱۹۷,۸	۱۹۷,۸	۱	T
بدون معنی	۰ / ۱۲۳	۲,۶۶	۱۰۷,۶۴	۱۰۷,۶۴	۱	pH × t
بدون معنی	۰,۴۵	۰,۶	۲۴,۵۶	۲۴,۲۶	۱	pH × Ct
بدون معنی	۰ / ۱۱	۲,۸۴	۱۱۵,۰۲۶	۱۱۵,۰۳	۱	pH × v
بدون معنی	۰,۵۳	۰,۴	۱۶,۶	۱۶,۶۱	۱	t × Ct
معنی‌دار	۰ < / ۰۰۱	۲۰,۹	۸۴۸,۲۶۶	۸۴۸,۲۷	۱	t × v

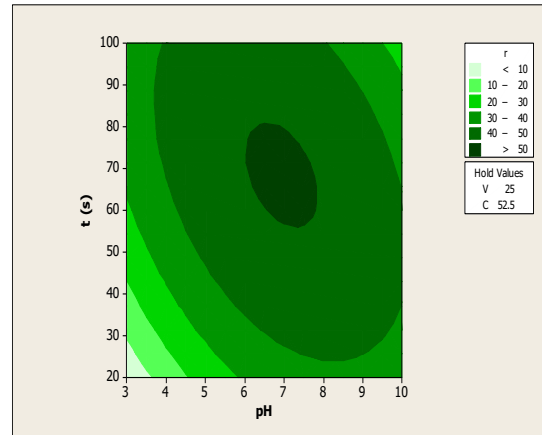
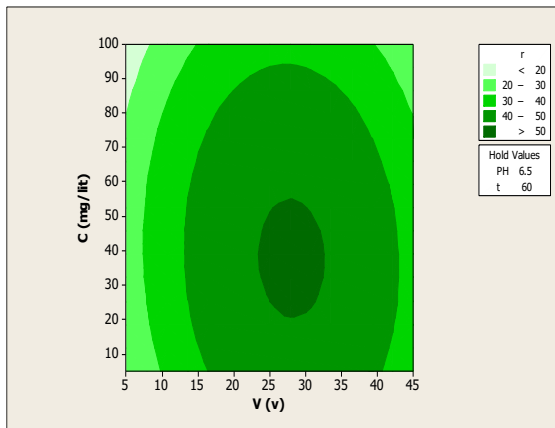
بی‌معنی بودن جمله عدم برازش یعنی این که مدل آماری ارائه شده توسط این طراحی، داده‌های تجربی را به خوبی برازش کرده است. در رابطه زیر مدل آماری مرتبه دومی که این طراحی برای مقادیر واقعی (تجربی) عوامل حذف کبالت ارائه می‌دهد، بیان شده است.

$$R_1(\%) = 156.23 + 19.95\text{pH} + 2.446t + 0.621\text{Ct} - 1.2v - 1.2\text{pH} * \text{pH} - (6.64e - 3)t * t + (3.37e - 3)\text{Ct} * \text{Ct} - 0.049v * v - 0.074\text{pH} * t - (2.9e - 2)\text{pH} * \text{Ct} + 0.153\text{pH} * v - (2.1e - 3)t * \text{Ct} - 0.036t * v - 0.0013\text{Ct} \quad (۹)$$

از ضریب تعیین R^2 برای ارزیابی مدل استفاده شد. این ضریب مقدار واریانس متغیر وابسته را نشان می‌دهد که متغیرهای مستقل در مدل توانسته‌اند آن را تبیین کنند. در واقع R^2 نشان می‌دهد که مدل تا چه اندازه برازنده مجموعه‌ی داده‌ها است. بنابراین، هر چه مقدار R^2 بالاتر باشد مدل قوی‌تر است و برعکس مقدار پایین‌تر دلالت بر ضعف مدل دارد که باید مدل دیگری با ترتیب دیگری بین متغیرها ساخته شود تا تبیین‌کننده واریانس بیشتر باشند. مقدار این متغیر بین صفر و یک است. مقدار R^2 برای داده‌های حذف کبالت ۰/۹۹۵ است که نشان‌دهنده تطابق خوب بین داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی‌شده از مدل است.

۲-۴-۲- تاثیر تغییرات پارامترهای اختلاف پتانسیل، زمان، pH

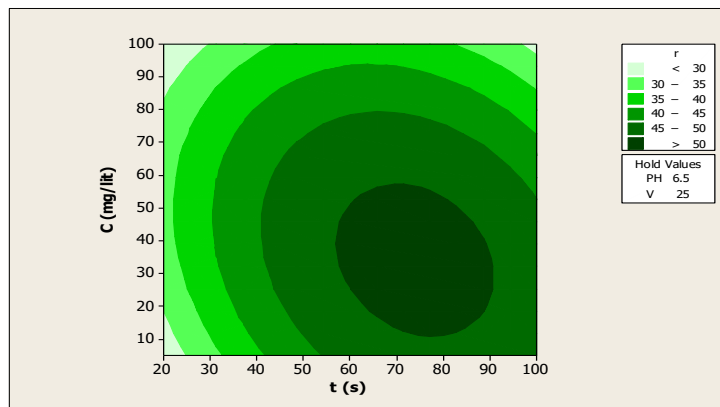
با توجه به شکل ۵ بیشترین درصد حذف در محدوده pH خنثی و زمان بین ۵۵ تا ۷۵ دقیقه مشاهده می شود. همچنین با توجه به شکل ۶ دریک اختلاف پتانسیل ثابت با افزایش غلظت کبالت درصد حذف کبالت کاهش می یابد. ونیز در محدوده اختلاف پتانسیل ۲۵ تا ۳۵ بیشترین جداسازی انجام شده است.



شکل ۵- اثر تغییرات زمان و pH در حذف کبالت . شکل ۶- تغییرات غلظت و اختلاف پتانسیل در حذف کبالت.

۲-۴-۳- اثر تغییرات غلظت اولیه کبالت بر راندمان حذف کبالت

در یک زمان ثابت با افزایش غلظت کبالت میزان حذف نیز کاهش می یابد. محدوده سبز پررنگ با توجه به شکل ۷ بیشترین درصد حذف را نشان می دهد. زیرا دریک اختلاف پتانسیل ثابت مقدار مشخصی هیدروکسید آلومینیوم در محیط تولید می شود و این مقدار نیز قادر به حذف مقدار معینی از کبالت می باشد و با افزایش غلظت درصد حذف کاهش می یابد.



شکل ۷- اثر تغییرات غلظت اولیه کبالت بر راندمان حذف کبالت

۲-۴-۴- دلایل اثر تغییرات غلظت اولیه کبالت بر راندمان حذف کبالت

همان طور که در شکل ۷ ارائه شده، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه میزان حذف کاهش می یابد. غلظت اولیه می تواند راندمان حذف را تحت تاثیر قرار دهد به طوری که برای غلظت های بالاتر اختلاف پتانسیل بیشتر و زمان واکنش بیشتری لازم

است [11]. نتایج سایر مطالعات انجام شده نشان داده که در فرایندهای انعقاد الکتریکی در شرایط ثابت از نظر شدت جریان و زمان تماس، زمانی که غلظت اولیه آلاینده افزایش داشته، راندمان حذف کاهش یافته است، زیرا که در یک اختلاف پتانسیل ثابت، مقدار مشخصی از ترکیبات هیدروکسید آلومینیوم در محیط تولید می‌شود و این مقدار هیدروکسید آلومینیوم تولیدی قادر به حذف مقدار مشخصی از یون‌های کبالت می‌باشد [12]. به همین خاطر در صورت افزایش غلظت اولیه مقدار لخته‌های هیدروکسید آلومینیوم موجود در محیط برای حذف مولکول‌های اضافی کبالت کافی نمی‌باشد. در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد. این امر با نتایج پژوهش سایر محققین مطابقت داشت، به نحوی که بصیری پارسا و همکاران در بررسی کارایی الکتروکواگولاسیون در حذف رنگ مشاهده نمودند که با افزایش غلظت میزان حذف رنگ به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [13]. از طرفی نتایج ارائه‌شده توسط آخوندی و همکاران که به کارایی روش الکتروکواگولاسیون در حذف فلز سنگین کادمیوم پرداختند، حاکی از کاهش راندمان با افزایش غلظت کادمیوم در فرایند الکتروکواگولاسیون بود [14].

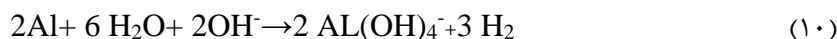
۲-۴-۵- دلایل تأثیر تغییرات اختلاف پتانسیل جریان

یکی دیگر از فاکتورهای بسیار مهم در فرایند انعقاد الکتریکی که نقش قابل توجهی در حذف آلاینده‌ها دارد، تأثیر تغییرات اختلاف پتانسیل است و این فاکتور از طریق تأثیر بر میزان یون‌های فلزی که از سطح الکتروود کنده می‌شوند، بر سرعت انجام واکنش‌های انعقاد الکتریکی تأثیرگذار است [15]. نتایج ارائه شده در شکل ۶ بیانگر این نکته است که با افزایش اختلاف پتانسیل از ۱۰ به ۳۰ ولت، راندمان سیستم در حذف کبالت سیری صعودی را طی کرده (راندمان حذف از ۳۲ درصد به بیش از ۵۰ درصد رسید) و سپس با افزایش اختلاف پتانسیل به ۴۰ تغییر چشمگیری دیده نشده است. در نهایت اختلاف پتانسیل ۳۰ به‌عنوان اختلاف پتانسیل بهینه گزارش گردید. نتایج اخذ شده در این زمینه حاکی از آن است که با افزایش اختلاف پتانسیل، سرعت واکنش و به تبع آن میزان حذف آلاینده افزایش می‌یابد. علت افزایش کارایی فرایند با افزایش اختلاف پتانسیل را می‌توان به افزایش جریان الکتریسیته عبوری از محلول نسبت داد که این عامل منجر به تجزیه بیشتر الکترودهای آلومینیوم و تولید هیدروکسیدهای فلزی و سوسپانسیون ژلاتینی می‌شود. هیدروکسیدهای آلومینیوم خنثی‌کننده بارهای الکتروستاتیک در ذرات بوده و سبب کاهش نیروی دافعه الکتریکی و افزایش نیروی جاذبه واندروالسی می‌شود که به تشکیل لخته کمک می‌کند [16] نتایج اخذ شده در این مطالعه در خصوص تغییرات شدت جریان، نتایج مطالعات مشابهی را که در آن‌ها با افزایش اختلاف پتانسیل میزان حذف آلاینده‌های مختلف در آب به منظور حذف آرسنیک، اسید هیومیک و غیره افزایش یافته است، تأیید می‌کند [17,18]

۲-۴-۶- دلایل تأثیر pH محیط و زمان ماند واکنش در حذف کبالت

pH از طریق تأثیر بر تشکیل انواع هیدروکسیدهای فلزی بر کارایی فرایند تأثیرگذار است. بررسی نتایج مطالعات مختلف نشان داده است که در pH ۲ تا ۴ گونه‌های فلزی غالب $AL(OH)_2^+$ و AL^{+3} هستند و در pH بالاتر از ۱۰ انواع $AL(OH)_4^-$

جایگزین هیدروکسید آلومینیوم می‌شوند که در هر دو مورد قدرت تشکیل لخته آن‌ها از $Al(OH)_3$ کمتر است. همچنین نتایج نشان داده با افزایش pH به بالاتر از ۱۰ یون‌های OH^- تولید شده در خلال واکنش به الکتروود کاند حمله کرده و طی واکنش زیر تشکیل یون‌های $Al(OH)_4^-$ می‌دهند که جایگزین عامل اصلی انعقاد یعنی $Al(OH)_3$ می‌گردد.



اما در pH خنثی (۶/۷-۵/۵) $Al(OH)_3$ به صورت پایدار غیرقابل حل در آب وجود دارد و توانایی جذب یون‌های کبالت را از محیط آبی دارد. مطالعات صورت گرفته در این خصوص نیز مانند مطالعات بصیری و همکاران و همچنین مطالعات مولا و همکاران بهترین عملکرد برای فرایند انعقاد الکتریکی را در pH خنثی گزارش کرده‌اند [13,18,19].

۲-۴-۷- دلایل تأثیر تغییرات زمان ماند واکنش بر حذف کبالت

نتایج نشان می‌دهند که با افزایش زمان تماس، درصد حذف کبالت افزایش یافته است. علت این روند این است که با افزایش زمان تماس، تولید لخته‌ها افزایش می‌یابد و ذرات کبالت تشکیل شده روی لخته‌ها جذب می‌شوند. [18]

۲-۴-۸- بهینه‌سازی

جدول ۴ بهترین جواب بهینه به دست آمده در مورد حذف کبالت از پساب که توسط مینی تب محاسبه شده را نشان می‌دهد. از مهم‌ترین اهداف روش آماری سطح پاسخ مشخص کردن شرایط بهینه عملیاتی برای انجام فرآیند می‌باشد. در اینجا هدف بهینه کردن پاسخ میزان حذف کبالت از طریق ماکزیمم سازی آن‌ها در محدوده متغیرهای ورودی به فرآیند است. بعد از پیش‌بینی سطوح بهینه و نتایج آن توسط نرم‌افزار، آزمایش در بهترین حالت شرایط بهینه انجام شد تا دقت مدل و میزان پیش‌بینی آن ارزیابی شود. نتیجه نشان داد که مدل پیش‌بینی خوبی از نتایج را دارد.

جدول ۴- بهترین جواب بهینه به دست آمده از حذف کبالت با استفاده از روش طراحی آزمایش و داده های آزمایشگاهی

ردیف	غلظت (mg/l)	زمان (s)	pH	اختلاف پتانسیل (v)	درصد حذف نرم‌افزار	درصد حذف آزمایشگاهی
۱	۱۰,۱	۶۰	۷,۵	۳۰,۵	۵۰,۸	۵۲

۲-۴-۹- تأثیر تغییرات غلظت نانو ذرات

لازم است تأثیر تغییرات غلظت نانو ذرات را نیز بر میزان جداسازی اندازه‌گیری شود. این بررسی را برای یکی از نانو ذرات انجام داده و به جهت مقایسه آزمایش‌ها، سایر ذرات را نیز در این میزان تهیه و مورد بررسی قرار می‌گیرند. با بررسی انجام گرفته بالاترین میزان‌های جذب مربوط به غلظت‌های پایین بوده و بنابر این بقیه نانو سیالات نیز در غلظت بهینه ۰/۰۲ ppm به راکتور اضافه شدند، دلیل اصلی افت میزان حذف در غلظت‌های بالاتر، عدم پایداری و تجمع نانو ذرات است. از آنجایی که هدف اصلی این مقاله بررسی و مقایسه تأثیر روش الکتروشیمیایی در حذف یا کاهش میزان کبالت موجود در پساب واحد بوده است بنابراین

در مرحله اول تنها تست با روش الکتروشیمیایی انجام گرفت و پس از آن نانو ذرات اکسید مس، روی و آهن به پساب اضافه شد و مجدداً تست الکتروشیمیایی انجام شده است که نتایج حاصل از آزمایشات در ادامه ارائه شده است.

۲-۵- آزمایش های الکتروشیمیایی

در این مرحله به میزان یک لیتر از پساب به راکتور الکتروشیمیایی وارد شد و پارامترهای مختلف را بررسی نموده تا میزان بهینه حاصل گردد. بنابراین با تکرار چند دوره آزمایش به مقایسه نتایج پرداخته شد. از آنجاکه اختلاف پتانسیل یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر میزان جداسازی در روش الکتروشیمیایی می باشد با بررسی میزان جداسازی در اختلاف پتانسیل های متفاوت، نشان داده شد که میزان اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت بهترین میزان می باشد. همچنین عامل بعدی که در تست تأثیر گذار است زمان می باشد و زمان مناسب برای این فرآیند ۶۰ دقیقه به دست آمد. بنابراین در اختلاف پتانسیل ۳۰ و زمان ۶۰ دقیقه بیشترین میزان جداسازی انجام شده و درصد کبالت به کمترین حد خود در این شرایط رسیده است. بنابراین دیگر تست ها نیز در اختلاف پتانسیل ۳۰ و در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام می گیرد تا نتایج حاصل از تمامی تست ها در شرایط یکسانی حاصل شده و بتوان آن ها را با یکدیگر مقایسه نمود.

۲-۶- عملکرد نانو ذرات اکسید فلزی

در این تست در ابتدا نانو ذرات اکسید آهن، مس و روی به پساب افزوده شد و بمدت ۵ دقیقه با همزن مخلوط شد سپس محلول حاصل را در راکتور شیمیایی ریخته و با اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت تا مدت زمان ۶۰ دقیقه رها کرده سپس از ماده نمونه برداری شده و نمونه در دستگاه جذب اتمی قرار می گیرد تا میزان کبالت باقی مانده در پساب اندازه گیری شود که پس از انجام آزمایش میزان کبالت موجود در پساب برای اکسید آهن، مس و روی بترتیب برابر ۷۸۵/۰، ۱/۶۳۰ و ۲/۳۵۵ میلی گرم بر لیتر گزارش گردید. بنابراین مشاهده شد که نانو ذرات اکسید آهن بهترین عملکرد را داشته اند.

۲-۷- مقایسه عملکرد انعقاد الکتریکی حذف آلاینده ها با مقالات

جدول زیر یک مقایسه ی را برای عملکرد فرایند انعقاد الکتریکی با الکترودهای مختلف برای حذف آلاینده ها را ارائه کرده است. همانطور که از این جدول پیداست، عملکرد فرایند انعقاد الکتریکی با الکتروده آلومینیم برای حذف آلاینده کبالت با استفاده از نانو سیال از عملکرد مناسبی برخوردار است.

جدول ۵- مقایسه عملکرد انعقاد الکتریکی برای حذف آلاینده ها.

نام محقق	آلاینده	جنس الکترودها	شرایط بهینه	درصد حذف
تیموری و همکاران [۲۱]	کادمیوم (از پساب آبی)	Al	pH=۸,۳۲ A = ۲,۹۶۵mA/cm2 t=۵۴min	۹۷,۵

۹۲	pH = ۷ V = ۲۰v t=۲۰min ۸,۳۲= pH	Al-Fe	فورفورال (از فاضلاب صنعتی)	عسکری وهمکاران [۲۲]
۹۴	A=۲۰mA/cm ² D=۱,۵cm pH =۷,۵.	Al-Fe	مقدار کل هیدروکربنهای نفته (از حوضچه نفت گیر خارج)	قیژانزاده وهمکاران [۲۰]
۹۸/۶	V = ۵۰v t=۳۵min pH =۷	Al	کبالت (از آب آشامیدنی)	منصور و همکارانش [۲]
۸۷	V = ۳۰v t=۶۰min pH =۷	Al در محیط نانو سیال	کبالت (از پساب پالایشگاه)	کار حاضر

۳- نتیجه گیری

در این مطالعه بررسی‌هایی پیرامون میزان بازدهی آزمایشات در جداسازی کبالت از پساب پالایشگاه انجام شده است. برای اینکه بتوان آزمایشات انجام شده را با یکدیگر مقایسه نمود، تمامی شرایط آزمایش یکسان بوده است.

ابتدا آزمایش‌های الکتروشیمیایی متفاوتی برای دستیابی به بهترین حالت با بیشترین بازده انجام گردید. در این میان بهترین بازدهی در اختلاف پتانسیل ۳۰ و زمان ۶۰ دقیقه حاصل شد و توانست تا ۵۲٪ بازدهی داشته باشد. بنابراین نمونه‌برداری در سایر تست‌ها برای یکسان بودن شرایط در همین شرایط انجام شد. در گام‌های بعدی تست با کمک نانو ذرات اکسید مس، آهن و روی انجام گرفت که هرکدام توانستند به ترتیب: ۷۳٪، ۸۷٪ و ۶۱٪ از میزان کبالت را کاهش داده و بازدهی داشته باشند. یعنی نانو ذرات اکسید آهن توانسته است بیشترین میزان کبالت را از پساب جدا نماید. و پس از آن مس بیشترین جداسازی را داشته است. بنابراین افزودن نانو سیال به نمونه پساب باعث افزایش بازده واکنش الکتروشیمیایی حذف فلز سنگین کبالت از پساب پالایشگاه شده است. از روش آماری سطح پاسخ برای مشخص کردن شرایط بهینه عملیاتی حذف کبالت استفاده شد و یک مدل آماری مرتبه دوم برحسب پارامترهای آزمایشگاهی ارائه گردید. پیش بینی های مدل آماری حاصل از طراحی آزمایش همخوانی مناسبی با داده های آزمایشگاهی برای حذف کبالت در کار حاضر را نشان می دهد.

۴- منابع

- [1] M. Zivdar, R. Rahimi, A. Sherani, A. Sohrabi Kashani, *Iranian Chemical Engineering Journal*, **10** (1383) 92, in Persian.
- [2] S. E. Mansour, I. H. Hasieb, H. A. Khalaf, *Journal of Applied Sciences*, **12** (2012)782.
- [3] B. kumar, S. K. Sahu, B. D. Pandey, *Hydrometallurgy*, **103** (2010)45.
- [4] C. Uzüm, T. Shahwan, A.E. Eroğlu, I. Lieberwirth, T. B. Scott, K. R. Hallam, *Chemical Engineering Journal*, **144** (2008)213.

- [5] R. Marziyeh, S. Mohsen, J. Ebrahim, *J. of Environmental Studies*, **38** (1391) 75, in Persian.
- [6] V. Kuokkanen, T. Kuokkanen, J. Rämö, U. Lassi, J. Roininen, *Journal of Water Process Engineering*, **8** (2014)94.
- [7] M. J. Mahmood, J. Mansoor, *Nano-fluid*, (1392).
- [8] M. Alimohammady, M. Jahangiri, *Journal of Applied Chemistry (JAC)*, **11** (2017) 75.
- [9] H. Hossein, B. Ahmad, *National Conference on Water and Wastewater Engineering*, 3 (1390).
- [10] A. Mohsen, Sh. Samaneh, S. Morteza, M. Sh. Ebrahim, *J. of Shahrekord University Of Medical Science*, **16 (5)** (1393) 1.
- [11] A. Mahvi, A. Bazrafshan, A. Mesdaghinia, *Water and wastewater*, **18** (2007)28.
- [12] A. Dalvand, A. J. Jafari, M. Gholmi, A. Ameri, M. Mahmoodi, *Journal of Health & Environment*, **4** (2011)11.
- [13] J. B. Parsa, H. R. Vahidian, A. Soleymani, M. Abbasi, *Desalination*, **278** (2011)295.
- [14] A. Akhondi, A. D. KHodadadi, H. Ganjidoust, *Journal of Water and Wastewater*, **23** (2012)86.
- [15] G. H. Asgari, A. Saidmohamadi, G. H. Roshanai, J. Mehralipor, A. Shabanlo, Z. Sharifi, *Water and wastewater*, **23** (2013)57.
- [16] P. R. Kumar, S. Chaudhari, K. C. Khilar, S. Mahajan, *Chemosphere*, **55** (2004)1245.
- [17] Q. Y. Feng, X. D. Li, Y. J. Cheng, L. Meng, Q. J. Meng, *Journal of China University of Mining and Technology*, **17** (2007)513.
- [18] M. Yosuf, A. Mollah, K. K. Das, D. L. Cocke, *Journal of Hazardous Materials*, **178** (2010)851.
- [19] M. Alimohammady, M. Jahangiri, F. Kiani, H. Tahermansouri, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5** (2017) 3405.
- [20] Gh. Saleh, M. Gh. Roya, *Pajouhan Scientific Journal*, **15(2)** (1395) 5, in Persian.
- [21] T. Marziyeh, A. J. Hamzeh, Gh. Reza, *J. Of Qazvin University of Medical Sciences*, **21(2)** (1396) 69.
- [22] A. Ghorban, M. Sima, S. M. Abdolmotaleb, F. Javad, L. Mostafa, *J. Of Mazandaran University of Medical Sciences*, **147** (1396) 307.