



به نام خدا

وزارت نیرو

شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

گزارش پایانی

عنوان پروژه تحقیقاتی: بررسی و ارائه راهکارهای کاهش و یا حذف بو و طعم در تصفیه

خانه آب بجنورد

مشاور: رضا قربانپور، کارشناسی ارشد، آب و فاضلاب خراسان شمالی

مجری: کیانوش شجاع، دانشجوی دکتری، دانشگاه سمنان

صفحه تقدیم / تشکر

اکنون که به یاری پروردگار و یاری و راهنمایی همکاران موفق به پایان این پروژه شده‌ام وظیفه خود دانسته که نهایت سپاسگزاری را از تمامی عزیزانی که در این راه به من کمک کرده‌اند را به عمل آورم:

- در آغاز از جناب آقایان رضا سلیمی و رضا قربانپور که راهنمایی این پروژه را به عهده داشته‌اند کمال تشکر را دارم.

- از جناب آقایان غلامحسین ساقی و مجید ربانی برای پذیرش اینجانب برای انجام طرح پژوهشی در شرکت آب و فاضلاب نهایت تشکر را دارم.

فهرست مطالب

| | |
|---|----|
| فصل اول | ۱۱ |
| ۱-۱- مقدمه | ۱۱ |
| فصل دوم | ۱۶ |
| ۱-۲- عوامل ایجاد بو و طعم آب | ۱۶ |
| ۲-۲- حذف فلزات سنگین | ۲۰ |
| ۳-۲- نتیجه‌گیری | ۲۴ |
| ۴-۲- اهداف | ۲۵ |
| فصل سوم | ۲۶ |
| ۱-۳- شناسایی علت ایجاد بو | ۲۶ |
| ۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت | ۲۹ |
| ۳-۳- آنالیزهای آب | ۳۱ |
| ۴-۳- نتایج و بحث | ۳۲ |
| ۱-۴-۳- بررسی اثر ترکیب نانوکامپوزیت در دمای اتاق و زمان ثابت | ۴۰ |
| ۳-۴-۳- اثر زمان تماس | ۴۵ |
| ۴-۴-۳- ارزیابی اولیه استفاده از نانو لوله کربنی چنددیواره‌ای | ۴۶ |
| ۵-۴-۳- استفاده از نانوکامپوزیت در حذف همزمان فلزات سنگین سرب و کروم | ۴۷ |
| ۶-۴-۳- بررسی مقادیر جذب نمونه‌های سنتز شده | ۴۸ |
| فصل چهارم | ۵۱ |
| ۱-۴- نتیجه‌گیری | ۵۱ |
| ۲-۴- پیشنهاد پژوهشی | ۵۲ |
| ۱-۲-۴- ضرورت و مسئله | ۵۲ |
| ۲-۲-۴- مطالعات گذشته | ۵۳ |

۴-۲-۳- روش انجام پژوهش ۵۶

مراجع ۵۷

فهرست شکل ها و جداول

- جدول ۱-۱- عوامل ایجاد کننده بو و مشخصات آن ۱۳
- شکل ۱-۲- سیستم آزمایشگاهی راکتور بستر پر شده ۱۸
- شکل ۱-۳- شماتیکی از لایه‌های مختلف آب ۲۷
- جدول ۱-۳- مواد مورد استفاده برای بخش اول پژوهش ۲۹
- شکل ۱-۳- کوره مورد استفاده برای تامین دمای مناسب کلسیناسیون ۳۰
- شکل ۲-۳- قرار گیری نمونه بر روی استیرر ۳۱
- شکل ۴-۳- دستگاه IC مورد استفاده برای اندازه گیری میزان سولفات ۳۲
- شکل ۵-۳- آنالیز FESEM نانولوله کربنی چند دیواره مورد استفاده در این پژوهش ۳۲
- شکل ۶-۳- آنالیز XRD و مشخصات نانولوله کربنی چند دیواره مورد استفاده در این پژوهش ۳۳
- جدول ۲-۳- نمونه کامپوزیت‌های تولید شده به همراه مقادیر مختلف MWCNT ۳۴
- شکل ۷-۳- آنالیز XRD را برای نمونه ۱ ۳۵
- شکل ۸-۳- آنالیز XRD را برای نمونه ۳ ۳۶
- شکل ۹-۳- آنالیز XRD را برای نمونه ۵ ۳۶
- شکل ۱۰-۳- آنالیز EDX برای نمونه ۳۷
- شکل ۱۳-۳- اثر استفاده از ترکیبات مختلف نانوکامپوزیت ۴۰
- شکل ۱۴-۳- تاثیر زمان انجام واکنش بر میزان حذف نیتران ۴۱
- شکل ۱۵-۳- فرآیند فتوکاتالیستی کاهش اکسید نیترات و تبدیل آمونیا به گاز نیتروژن ۴۳
- شکل ۱۶-۳- اثر دمای کلسیناسیون بر میزان سولفات در آب ۴۴
- شکل ۱۷-۳- اثر زمان تماس در دمای اتاق بر میزان حذف سولفات از آب با ۴۵
- شکل ۱۸-۳- اثر استفاده از نانولوله کربنی چند دیواره در حذف سولفات ۴۶

شکل ۳-۱۹- مکانیزم های ضدباکتریایی توس نانولوله های کربنی..... ۴۷

جدول ۳-۳- واکنش نیترا ن فلزات سنگین در آب برای روی یک استیرر در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد... ۴۸

شکل ۳-۲۰- میزان یون های کروم و سرب در پایان فرآیند جذب ۵۰

چکیده:

یکی از مشکلات تصفیه خانه آب بجنورد، بوی نامطلوب آب در برخی از فصل‌های سال می‌باشد که عمدتاً به دلیل تغییرات دمای محیط و فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی در حضور یون سولفات شناسایی شد. وجود آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین کروم و سرب در فاضلاب صنعتی به عنوان یک مشکل جدی زیست محیطی شناخته می‌شود. همچنین، نیترات نیز به عنوان یک آلاینده آبی، مضررات بسیاری برای انسان به همراه دارد. بر این اساس، در این پژوهش نانو کامپوزیت $MgO/ZnO/TiO_2$ به منظور کاهش عوامل تشدید کننده فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی عامل بو (سولفات)، کاهش نیترات و حذف فلزات سنگین کروم و سرب سنتز شد. برای بررسی میزان اثر بخشی هر کدام از اکسیدهای فلزی موجود در نانوکامپوزیت، ترکیب درصد‌های متفاوتی از هر کدام سنتز شد تا ترکیب بهینه تعیین گردد. به منظور مشخصه یابی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده از آنالیزهای XRD، FESEM و EDS استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری میزان یون‌های سولفات و نیترات در آب، از آنالیز IC و برای اندازه‌گیری میزان یون فلزات سنگین از آنالیز ICP استفاده شد. مشخص شد که رویکرد اتخاذ شده برای سنتز این نانوکامپوزیت دارای دقت مناسبی بوده و تنها در حدود ۴ درصد خطا شناسایی شد (نسبت به ترکیب درصد‌های استوکیومتری). در ادامه، عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شده تحت امواج نسبتاً ضعیف ماورابنفش مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داده است که افزایش برخی ترکیبات این نانوکامپوزیت سبب کاهش نیترات به میزان نزدیک به ۷۷ درصد شده است. علاوه بر این، میزان حذف سولفات در حدود ۴۰ درصد شناسایی شد (pH حدود ۸). با توجه به بازدهی متوسط این نانوکامپوزیت، دو رویکرد برای بهبود آن معرفی شد. برای افزایش بازدهی جذب سولفات، از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) به جای اکسید منگنز و

اکسید روی در ترکیب نانوکامپوزیت استفاده شد. بکارگیری نانولوله‌های کربنی چند دیواره با توجه به پایداری بسیار بیشتر آن در مقایسه با کربن فعال بسیار توصیه می‌شود. با این حال، مشخص شد که استفاده از نانولوله کربنی چند دیواره به میزان ۸۰ درصد در ترکیب نانوکامپوزیت در مقایسه با نانوکامپوزیت پیشنهادی عملکرد بسیار ضعیف‌تری داشته است. بدین صورت که میزان جذب توسط MWCNT در شرایط مشابه (pH حدود ۸ و زمان ۹۰ دقیقه) در مقایسه با نانوکامپوزیت با میزان غالب اکسید تیتانیوم ناچیز است. برای افزایش کارایی، کاهش میزان pH آب، افزایش بیشتر زمان ماند و استفاده از لامپ‌های یووی توان بالاتر در فاصله نزدیک تر به نمونه می‌تواند بسیار موثر باشد. علاوه بر این، ترکیب‌های مختلف نانوکامپوزیت تولیدی برای حذف فلزات سنگین کروم و سرب مورد استفاده قرار گرفت. مشخص شد که استفاده از اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اکسید منیزیم و اکسید روی می‌تواند تا میزان ۹۹ درصد در جذب یون سرب و میزان ۸۷ درصد در جذب یون کروم موثر عمل کند.

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

یون سولفات (SO_4^{2-}) در اکثر منابع طبیعی آب یافت می‌شود. این یون می‌تواند به صورت بی‌هوازی به یون سولفید تبدیل شده و پس از ترکیب با هیدروژن سبب تشکیل هیدروژن سولفید شود. هیدروژن سولفید به دلیل بو و طعم نامطلوب از جمله مهم‌ترین عوامل کاهش دهنده کیفیت آب تلقی می‌شود [۱]. در قسمت‌های زیرین مخازن آب، سد و گاه‌ها حوضچه‌های تصفیه آب که میزان اکسیژن کم و یا بسیار کم است، فعالیت بی‌هوازی میکروارگانیسم‌های کاهش دهنده سولفات سبب تولید هیدروژن سولفید خواهد شد. میکروارگانیسم‌های کاهش دهنده سولفات (*SRM*) گروهی از باکتری‌های کاهش دهنده سولفات (*SRB*) هستند که با استفاده از سولفات، تنفس بی‌هوازی را انجام می‌دهند و سبب تولید هیدروژن سولفید خواهند شد. بنابراین، این باکتری‌های سولفیدی، سولفات را "تنفس" می‌کنند [۲]. علاوه بر این، آلودگی آب توسط آنیون‌هایی نظیر سولفات و نیترات برای سلامتی انسان و سایر موجودات زنده بسیار مضر می‌باشد [۳]. برای حذف این آلاینده‌ها روش‌های مختلفی نظیر فرآیند غشایی، استفاده از آهک و الکترودیالیز ارائه شده است. با این حال، این روش‌ها ضمن داشتن اثرات احتمالی جانبی، توجیه اقتصادی ندارند.

در حال حاضر نانو تکنولوژی به عنوان یکی از تکنولوژی‌های جذاب برای تصفیه آلاینده‌های آب و فاضلاب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانو مواد دارای سطح و واکنش پذیری بالایی بوده که پتانسیل بسیار مناسبی

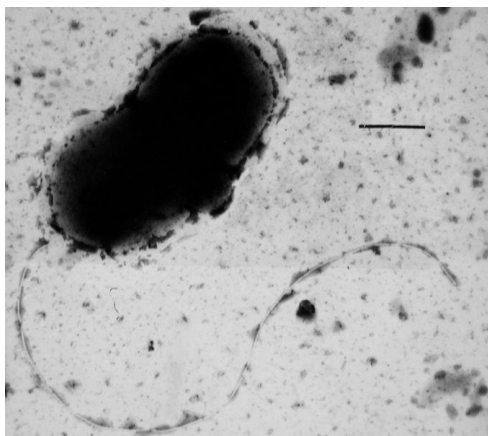
در جذب و تخریب آلاینده‌ها از خود نشان داده‌اند. فرآیندهای اکسیداسیون فتوکاتالیستی توسط اکسیدهای فلزی در سال‌های اخیر در حذف آلاینده‌های آلی و عوامل میکروبی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. مکانیزم این فرآیندها، تابش اشعه فرابنفش به ماده نیمه هادی و متعاقب آن برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی است. برانگیختگی الکترون باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محلول‌های آبی می‌شود. همچنین با رفتن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی حفره‌هایی در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود که بسیار فعال بوده و می‌تواند مستقیماً با آلاینده جذب شده بر سطوح کاتالیست وارد واکنش شود یا غیر مستقیم از طریق تشکیل رادیکال هیدروکسیل این کار را انجام دهد. علاوه بر این، نانولوله‌های کربنی کاربردهای گسترده‌ای به عنوان جاذب برای جذب آلاینده‌ها از محیط‌آبی دارند. تمام سایت‌های جذب در سطح لایه داخلی و خارجی نانولوله‌های کربنی قرار دارند. با توجه به ساختارهای توخالی و لایه‌ای و قابلیت تنظیم سطحی، از لحاظ نظری، نانولوله‌های کربنی نسل سوم جاذب‌های کربن در حال حار تلقی می‌شوند [۵].

از جمله ترکیبات ایجادکننده بو در آب و فاضلاب می‌توان به وجود ترکیبات آلی قابل تجزیه، هیدروژن سولفید، آمونیاک، مرکاپتان، آمین، آلدهید، کتون اشاره کرد. در اکثر مواقع، این بوها به دلیل طبیعت آلی حاصل از تجزیه بی‌هوازی ترکیبات حاوی نیتروژن و گوگرد ناشی می‌شوند. ترکیبات عامل بو شامل مولکول‌های غیر آلی و آلی می‌شوند. در جدول ۱-۱ انواع مختلف عوامل ایجادکننده بو به همراه توصیف بوی آن‌ها ارائه شده است [۴].

جدول ۱-۱- عوامل ایجاد کننده بو و مشخصات آن [۴]

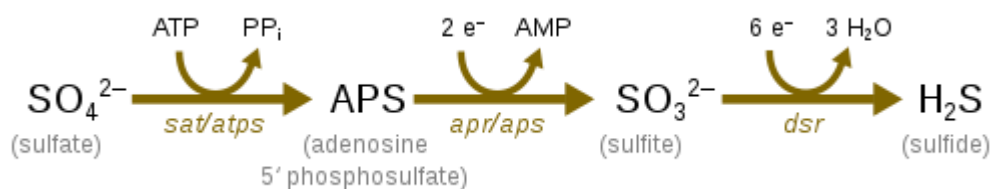
| Substance | Molecular Weight | Odor Threshold, ppb | Odor Description |
|---|------------------|---------------------|------------------------|
| Odorous nitrogen compounds in wastewater | | | |
| Ammonia NH ₃ | 17.03 | 17000 | Sharp, pungent |
| Dimethylamine (CH ₃) ₂ NH | 45.08 | 340 | Putrid, fishy |
| Odorous sulfur compounds in wastewater | | | |
| Hydrogen sulfide H ₂ S | 34.10 | 0.47 | Rotten eggs |
| Methyl mercaptan CH ₃ SH | 48.10 | 0.50 | Decayed |
| cabbage | | | |
| Other odorous compounds in wastewater | | | |
| Acids | | | |
| Butyric acid CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH | | 74 | 0.10 Rancid |
| Acetic acid CH ₃ COOH | | 60 | 0.16 Vinegar |
| Aldehydes and ketones | | | |
| Formaldehyde HCOH | | 30 | 370 Acrid, suffocating |
| Acetaldehyde CH ₃ CHO | | 44 | 1.0 Fruity, apple |

در بخش‌هایی از آب که اکسیژن در حداقل غلظت وجود دارد، فعالیت بی‌هوازی میکروارگانیسم‌های کاهش دهنده سولفات و یا سولفید (شکل ۱-۱) سبب تولید هیدروژن سولفید خواهد شد. میکروارگانیسم‌های کاهش دهنده سولفات (*SRM*) گروهی از باکتری‌های کاهش دهنده سولفات (*SRB*) هستند که با استفاده از سولفات (SO_4^{2-})، تنفس بی‌هوازی را انجام می‌دهند و سبب تولید هیدروژن سولفید خواهند شد. بنابراین، این باکتری‌های سولفیدی، سولفات را "تنفس" می‌کنند [۲].



شکل ۱-۱- باکتری گوگردی فعال در محیط با میزان اکسیژن پایین [۲]

در شکل ۱-۲ نحوه تبدیل سولفات به هیدروژن سولفید در اثر وجود باکتری های گوگردی نشان داده شده است [۲].



شکل ۱-۲- نحوه تبدیل سولفات به هیدروژن سولفید [۲]

محققان ادعان داشته اند که وجود آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین کروم و سرب در آب را به عنوان یک مشکل بسیار مهم معرفی کرده اند. فاضلاب صنایعی مانند آبکاری الکتریکی و شیمیایی، متالورژی، فولاد، تولید کود، سموم دفع آفات کشاورزی، نساجی، تولید رنگ، شیشه و معدن منبع اصلی آلاینده‌های فلزات سنگین در محیط زیست هستند. کادمیوم، روی، مس، سرب، جیوه، نیکل و کروم به عنوان مضرترین (حتی در غلظت کم آن‌ها)

فلزات سنگین شناخته می‌شوند. این فلزات به صورت بیولوژیکی تجمع می‌یابند و دلیل بسیاری از بیماری‌ها هستند. بنابراین، معرفی و توسعه رویکردهای کارآمد، ارزان و سازگار با محیط زیست برای از بین بردن فلزات از آب و فاضلاب اهمیت ویژه‌ای دارد. روش‌های مختلفی از جمله اکسیداسیون، کاهش، تجمع بیولوژیکی، جذب، اسمز معکوس، فیلتراسیون غشایی و... برای از بین بردن یون‌های فلزی از آب و فاضلاب معرفی شده است [۱-۳].

بر این اساس به منظور کاهش میزان هیدروژن سولفید تولیدی از آب، حذف و یا کاهش میزان سولفات ضروری است. در این بخش از پژوهش، ترکیبات مختلف نانوکامپوزیت چند جزئی $MgO/ZnO/TiO_2$ سنتز خواهد شد. به منظور اطمینان از درستی روش سنتز و اندازه ذرات موجود در ترکیب، آنالیزهای XRD انجام خواهد شد و با استفاده از رابطه شرر اندازه ذرات محاسبه می‌شود. برای اطمینان از مقدار اکسیدهای فلزی در ترکیبات موجود، از آنالیز EDS برای یکی از نمونه‌ها استفاده می‌شود. علاوه بر این، برای یکی از نمونه‌های سنتز شده آنالیز FESEM نیز انجام می‌شود تا مورفولوژی نمونه‌ها تعیین شود. در ادامه کارکرد نانوکامپوزیت سنتز شده در حذف سولفات، نیترات و فلزات سنگین کروم و سرب مورد بررسی قرار خواهد گرفت. به منظور تقویت و بهبود عملکرد این نانوکاتالیست‌ها، فرآیند جذب تحت امواج فرابنفش انجام شده و عملکرد نانولوله‌های کربنی نیز به عنوان جاذب آنیون‌های سولفات و نیترات مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل دوم

مطالعات گذشته

۲-۱- عوامل ایجاد بو و طعم آب

در پژوهش [1]، حذف سولفات از فاضلاب و پساب با استفاده اکسید فلزات منیزیم و آلومینیوم بعد از کلسینه کردن یک هیدروکسید دو لایه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. در این مسیر، کنترل و بهینه سازی پارامترهای مختلف نظیر اثر زمان تماس، pH، میزان جاذب و غلظت اولیه سولفات بررسی شد. حذف سولفات از پساب یک فرآیند سریع شناخته می شود. در دمای محیط، بعد از حدود ۶۰ دقیقه تعادل جذبی روی خواهد داد. ظرفیت جذب برای جذب سولفات از پساب در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ۸۴۰ میلی گرم بر گرم شناسایی شده است. مشخص شد که سنتیک های جذب با استفاده از مدل شبه مرتبه دوم به خوبی قابل توصیف است. ایزوترم های جذب سولفات با رابطه ایزوترم فویندلیش در تطابق مناسبی است. این گروه تحقیقاتی همچنین اثر دما و پارامترهای ترمودینامیکی را بر فرآیند جذب سولفات مورد بررسی قرار دادند. استفاده از اکسید فلزات به صورت ترکیبی برای جذب بسیار مناسب توصیف شده است.

در پژوهش [3]، با استفاده از پوسته نارگیل کربن فعال تولید شد و برای حذف سولفات از فاضلاب صنعتی با کمک فرآیندهای بسته استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف مانند pH، زمان اختلاط و میزان مصرفی جاذب مورد بررسی قرار گرفته است. مدل های ظرفیتی جذب فرندلیچ و لانگمویر بررسی شد و مشخص شد که داده های بدست آمده با مدل لانگمویر با میزان مشخص رگرسیون مربع در تطابق است. در میزان pH برابر با ۷ میزان

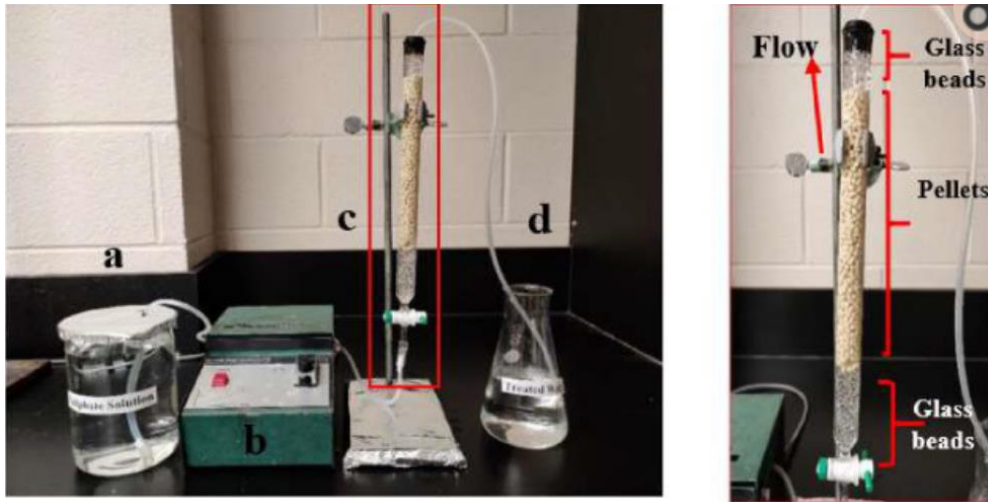
حذف سولفات ۲۲ تا ۳۸ درصد به صورت تجربی بدست آمد. حداکثر میزان حذف سولفات در pH برابر ۷، ۴۳ درصد شناسایی شد.

در پژوهش [5]، پتانسیل جذب کربن فعال تولید شده از برگ نیلوفر آبی برای حذف سولفات از محیط آبی بررسی شد. برای این منظور، تأثیر پارامترهای مختلف مانند pH، زمان تماس، دما، غلظت جاذب و غلظت اولیه یون سولفات بررسی شد. نتایج بررسی ها نشان داد که حداکثر بازدهی جذب در pH برابر با ۶، حدود ۸۴ درصد بوده است (میزان یون سولفات 20 ppm، مدت زمان ۶۵ دقیقه و دمای ۴۵ درجه سانتیگراد). علاوه بر این، بررسی تعادلی جذب نشان داد که فرآیند جذب از مدل ایزوترم لانگمویر با ظرفیت جذب حداکثر ۹/۳ میلی گرم بر گرم تبعیت می کند. علاوه بر این، بررسی های ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب بر روی سطح کربن فعال به صورت خود به خودی است. علاوه بر این، فرآیند جذب همراه با کاهش بی نظمی گرمازا بوده و سنتتیک جذب نشان داده که فرآیند جذب از مدل سنتتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

در پژوهش [6]، روشی جدید برای حذف سولفات از محیط آبی با استفاده جاذب رسوب پلی پیروول در منافذ کربن فعال چوبی (RGC) توسعه داده شد. این نوع جاذب عملکرد پلی پیروول با بار مثبت را بهبود بخشیده و آن را به عنوان یک جاذب مناسب معرفی می کند.

در پژوهش [7]، شکل های مختلف جاذب های کیتوسان گلوله ای شکل آماده شده و خواص سولفات زدایی آن ها در محلول آبی در یک سیستم برج بستر پر شده مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش های جذب پویا در pH های مختلف و با نرخ جریان ثابت ۳ میلی لیتر بر دقیقه، ارتفاع بستر برابر با ۲۰۰ دقیقه و غلظت سولفات ورودی برابر با ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر اندازه گیری شد. دو مدل جذب سینتیکی کاملا شناخته شده توماس و یون-نلسون، با داده های سینتیکی تجربی برای مشخصه یابی نمودارها، تنظیم شد. نتایج آزمایش های تجربی برج بستر پر شده

نشان داده که ظرفیت جذب این جاذب ۴۶/۹ میلی گرم بر گرم بوده است. در شکل ۱-۲ سیستم آزمایشگاهی این محققان نشان داده شده است:



شکل ۱-۲- سیستم آزمایشگاهی راکتور بستر پر شده با گلوله های کیتوسان (a: محلول بساب ، b: پمپ، c: برج و d: بساب) [7]

میزان کل یون های سولفات جذب شده (q_{total}) و ظرفیت جذب حداکثر (q_{max}) می تواند با استفاده از روابط زیر به ترتیب بدست آید [7]:

$$q_{total} = QC_0A = QC_0 \int_{t=0}^{t=t_{total}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (1-2)$$

$$q_{max} = \frac{q_{total}}{M} \quad (2-2)$$

در این روابط، t_{total} نشان دهنده کل زمان جریان، C_0 مقدار غلظت اولیه سولفات (mg/L)، C_0 (mg/L) در این روابط، t_{total} نشان دهنده کل زمان جریان، C_0 مقدار غلظت اولیه سولفات (mg/L)، C_t غلظت سولفات بعد از جذب در مدت زمان (t) است، M جرم جاذب، Q نرخ جریان (L/h) و A مساحت زیر

منحنی پیشرفت است [7].

در پژوهش [۸]، یک سیستم آزمایشگاهی برای حذف یون سولفات از محیط آبی با استفاده از کامپوزیت نانوذرات آهن بر بستر اکسید گرافن طراحی شده است. اثر پارامترهای مختلف نظیر مقدار جاذب، میزان یون هیدروژن موجود در آب و زمان تماس بر کیفیت و میزان جذب بررسی شد. مطالعات نشان داده است که بیشترین میزان جذب توسط ۰/۰۶ گرم جاذب و در pH برابر با ۱۱ بعد از ۹ ساعت تماس محلول با جاذب بدست آمد.

در پژوهش [۹] ذکر شده است که از جمله مسایل جدی که در سالهای اخیر به آن توجه گردیده، نقش گوگرد و ترکیبات مختلف آن همچون سولفات به عنوان بخشی از آلاینده های موجود در پساب های خروجی است. با توجه به این که امروزه استفاده از نانو مواد در تصفیه آلاینده های محیط بسیار مورد توجه است، هدف از این پژوهش، استفاده از نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی برای حذف فتوکاتالیستی سولفات از پساب است. مطالعات در این پژوهش در یک سیستم بسته انجام شده و تاثیر پارامترهای pH، مقدار نانو ذره، زمان تماس و غلظت اولیه سولفات بررسی شد. همچنین از متداولترین ایزوترم ها و سینتیک های جذب برای بررسی حذف سولفات و سرعت واکنش استفاده شد. با توجه به نتایج، حداکثر راندمان حذف برای سولفات ۷۷/۹۲ درصد است که در pH و زمان تماس برابر ۷ و ۹۰ دقیقه و مقدار نانو ذره برابر با ۲ گرم در لیتر بدست آمد. داده های این مطالعه تطابق خوبی با ایزوترم لانگمویر نشان دادند.

در پژوهش [۱۰]، حذف سولفات از آب های مدنی با استفاده از انعقاد الکتریکی با الکترودهای آهن بررسی شده است. نتایج بدست آمده از روش انعقاد الکتریکی با نتایج حاصل از انعقاد شیمیایی معمولی مقایسه شده است. نتایج نشان می دهد که سولفات را می توان با استفاده از انعقاد الکتریکی از آب های معدنی مصنوعی حذف کرد و pH و میزان منعقد کننده نقش بسیار مهمی ایفا می کند. مشخص شد که در طول انعقاد شیمیایی در شرایط

اسیدی، می توان از دوز کم آهن استفاده کرد و بیش از ۸۰ درصد سولفات موجود در آب را حذف کرد. با این حال، به نظر می رسد انعقاد شیمیایی به عنوان نوعی از فرآیندهای تبادل یونی (از نظر کیفیت پساب) عمل می کند. در پژوهش [۱۱]، ذکر شده است که خطر تولید سولفید هیدروژن یک چالش در سیستم های آبری پروری تلقی می شود. سولفید هیدروژن یک گاز سمی است که می تواند حتی در غلظت های پایین باعث مرگ ماهی زیاد و علاوه بر آن مشکلات بوی نامطلوب در محیط اطراف شود. مشخص شده است که وجود ترکیبات گوگردی در حضور مواد آلی یکی از عوامل تشدید کننده تولید هیدروژن سولفید خواهد بود.

۲-۲- حذف فلزات سنگین

جمعیت جهان در حال افزایش و منابع آب آشامیدنی رو به کاهش است، بنابراین ممکن است جهان در آینده با مشکل کمبود آب مواجه شود. افزایش مصرف آب و کمبود منابع آب سالم، سبب شده است تا تأمین آب بهداشتی به یکی از دغدغه های اساسی جامعه جهانی تبدیل شود. از بین آلاینده های متفاوتی که از طریق فاضلاب های مختلف صنعتی در محیط زیست تخلیه می شوند، فلزات سنگین اهمیت ویژه ای دارند. فلزات سنگین از جمله مس به دلیل داشتن ویژگی هایی مانند تجمع پذیری در بافتها، تجزیه ناپذیری و سمیت با راهیابی به زنجیره غذایی و بدن موجودات زنده، در نهایت انسان را تحت تأثیر عوارض سمیت، سرطان زایی و اثرات ژنتیکی کوتاه مدت و بلندمدت قرار می دهند. علی رغم اینکه مقدار کم Cu^{2+} برای انسان و گیاه و حیوان ضروری است، مقدار زیادتر آن سمی و مضر است. بنابراین تصفیه و حذف این فلز از فاضلاب ها قبل از تخلیه به محیط زیست ضروری است. برای حذف فلزات سنگین روش های مختلف فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی قابل کاربرد هستند [۱۲].

جورج و همکاران [۱۳] با استفاده از روش سل-ژل، TiO_2 را سنتز کرده و عملکرد آن را در حذف یون‌های فلزی مختلفی مانند As ، Cd ، Cr و Pb مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج بررسی‌ها نشان داده است که TiO_2 در حذف یون فلزی Cd بیشترین بازدهی را داشته است (تنها پس از چند دقیقه تماس با این اکسید فلزی، کل کادمیم موجود در آب حذف شد). بهترین pH برای حذف فلز کادمیم، ۹/۶۷ معرفی شد.

داراغی و همکاران [14] بازدهی نانوذرات MgO را در زمینه حذف یون‌های فلزی از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار دادند. در این مورد اثرات پارامترهای مختلفی مانند زمان تماس، pH ، غلظت اولیه سرب/کروم، میزان جاذب، و سرعت لرزش بررسی شد. پارامترهای در نظر گرفته با تغییر یک پارامتر در زمان ثابت و ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها بهینه‌سازی شدند. بازدهی حداکثر این ترکیبات در زمان تماس ۲۸۰ دقیقه، pH برابر با ۹، غلظت اولیه سرب/کروم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان جاذب ۰/۸ گرم بر لیتر و سرعت لرزش ۲۵۰ دور در دقیقه بدست آمده است. در پژوهش [۱۵] از کامپوزیت متشکل از اکسید فلزی برای حذف یون‌های فلزی مس، کادمیوم، سرب و روی استفاده شد. مشخص شده است که این ترکیب برای حذف مس و سرب بازدهی حداکثر دارد. در پژوهش [۱۶] نانو ذرات MgO با روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی تولید شده و تاثیر پارامترهایی نظیر غلظت نانو ذرات، زمان تماس و نیز اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب بررسی شده است. به منظور شناسایی نانو ذرات MgO از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنج مادون قرمز و پراش پرتو ایکس استفاده شد. ایزوترم‌های جذب فرندلیچ و لانگمیر و نیز سینتیک‌های جذب فلز روی با کمک جاذب نانو ذرات MgO بر مبنای مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاکی از آن بوده که اندازه این ذرات در حد ۳۰ تا ۵۰ نانومتر بوده است. نتایج نشان داد که با افزایش pH ، ظرفیت جذب و نیز درصد حذف روی صعودی خواهد بود و در میزان pH برابر با ۶ حداکثر می‌شود (۹۰/۴).

علاوه بر این، مشخص شده است که افزایش غلظت جاذب و یا زمان تماس سبب افزایش راندمان جذب خواهد شد. در پژوهش [۱۷] اکسید تیتانیوم نانوکریستالی هیدراته و متراکم سنتز و مشخصه‌یابی شده و برای جذب نیکل دو ظرفیتی از محلول آبی استفاده شده است. پارامترهای متغییر در نظر گرفته در این پژوهش، اثر pH، زمان تماس، دما و غلظت یون در واکنش بوده است. pH بهینه برای جذب نیکل میزان ۵ شناخته شد. اطلاعات سینتیکی توسط واکنش شبه درجه اول به خوبی توصیف شده و نفوذ فیلمی غالب بر واکنش بوده است. معادله ردلیچ-پترسون اطلاعات ایزوترم تعادلی در تمام دماها را توصیف می‌کند. میانگین انرژی جذب طبیعت جذب فیزیکی نیکل دو ظرفیتی بر روی این اکسید فلزی را نشان می‌دهد. اسیدهای معدنی رقیق در حدود ۹۵ تا ۹۸ درصد فلز جذب شده از سطح این اکسید فلزی را دفع کرده‌اند.

در پژوهش [۱۸] با استفاده از اکسید فلزی پوشانده شده با ژل SiO_2 حذف یون‌های فلزی سرب، مس و کادمیوم مورد بررسی قرار گرفته است. متغییرهای مختلفی نظیر دما و غلظت‌های مختلف فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که ایزوترم جذب تطابق مناسبی با مدل لانگمویر داشته است. نانو ذرات سنتز شده اکسید فلزی توانایی جذب ۰/۹ میلی مول بر گرم فلز مس، ۰/۶ میلی مول بر گرم فلز سرب و ۰/۲ میلی مول بر گرم فلز کادمیوم را داشته است.

در پژوهش [۱۹] به بررسی جذب و حذف آرسنیک به کمک اکسید فلزی پوشیده شده با هماتیت پرداخته شده است. در این پژوهش، میزان جذب با در نظر گرفتن میزان جاذب بررسی شده است. محققان در یافتند که می‌توان آرسنیک موجود در محلول آبی را کاملاً حذف کرد.

پانرسلووان و همکاران [۲۰] با استفاده از نانوذرات اکسید فلزی پوشیده شده با تفاله‌های چای در محلول آبی، توانستند بیش از ۹۰ درصد یون نیکل موجود در فاضلاب را از سیستم حذف کنند. چن و همکاران [۲۱] با

استفاده از کربوکسی متیلاسیون کیتوسان نانوذرات کیتوسان مغناطیسی را تولید کردند و سپس پیوند با نانوذرات اکسید فلزی توسط اکتیواسیون کربودی امید گردید. این نانوذرات مغناطیسی به منظور جذب یون‌های مس دو ظرفیتی مورد استفاده قرار گرفتند. تصاویر TEM نشان داده است که این ذرات برای حذف یون مس دو ظرفیتی در pH های بزرگتر از ۲ بسیار کارآمد می‌باشد. این پژوهشگران نشان دادند که داده‌های جذب از مدل لانگمویر پیروی می‌کنند و حداکثر مقدار جذب ۲۱/۵ میلی گرم بر گرم بوده که این مقدار جذب در زمان یک ساعت روی داده است. علاوه بر این، مشخص شده که در محدوده pH بین ۲ تا ۵ ظرفیت جذب افزایش خواهد یافت.

بابایی و همکاران [۲۲] به بررسی حذف کروم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات فلزی پرداخته و مشخص کردند که داده‌های جذب در غلظت‌های مختلف با مدل ایزوترم جذب لانگمویر تطابق مناسبی دارد. اندازه کریستال‌های مگنتیت تولیدی با استفاده از آن‌ها برابر ۱۱ نانومتر بوده است. علاوه بر این، مشاهده شده که جذب تا ۱۵ دقیقه اول بسیار سریع بوده و پس از آن به تعادل خواهد رسید. با افزایش pH در محدوده ۲ تا ۹ درصد حذف کروم توسط نانوذرات مگنتیت کاهش یافته است. محققان توانستند در شرایط بهینه به حذف ۹۰ درصد کروم برسند.

شاه و همکاران [۲۳]، به منظور بهبود بازدهی حذف قلع، نانوذرات اکسید فلزی را در محلول آبی به صورت ریزامولسیون‌ها با بهره‌گیری از سورفاکتانت تخریب پذیر آماده کردند. در غلظت ۰/۷ میلی‌گرم بر گرم جاذب، غلظت اولیه جذب در حدود ۳۲/۳۲ میلی‌گرم قلع بدست آمد و حداکثر قدرت جذب قلع در شرایط بهینه شناسایی شد. در بررسی دیگری، از روش کاهش بوروهیدرید برای سنتز نانوجاذب‌ها به عنوان یک تثبیت کننده استفاده شد. متغیرهای بهینه سازی سرب مقدار pH محلول اولیه، غلظت جاذب و غلظت اولیه سرب بود.

مشخص شده است که ارتباط معنی داری بین مقادیر پیش بینی شده حاصل از مدل چند جمله‌ای مرتبه دوم و مقادیر تجربی با حذف حداکثر سرب وجود دارد.

۲-۳- نتیجه‌گیری

بر اساس مطالب ذکر شده در بخش مقدمه می‌توان دریافت که حذف سولفات از محیط آبی به منظور کاهش میزان بو و طعم آب بسیار حائز اهمیت است. با این حال، در پژوهش‌های گذشته به این مسئله کمتر توجه شده و انگیزه انجام این پژوهش بر مبنای همین موضوع بوده است. از جمله ترکیبات موثر در حذف سولفات از محیط آبی جاذب‌ها می‌باشند. بنابراین، به منظور حذف سولفات از محیط آبی استفاده از اکسیدهای فلزی نظیر اکسید تیتانیوم در اندازه نانو می‌تواند در حذف این یون موثر باشد. این ترکیبات می‌تواند به صورت مکملی برای کربن فعال عمل کرده و میزان حذف یون‌های بار منفی و مثبت موجود در آب را تسریع کنند. علاوه بر این، فلزات سنگین نیز از جمله یون‌های بسیار مضر برای انسان و سایر موجودات زنده معرفی شده است. بر این اساس، ارائه جاذب‌های جدید برای حذف این یون‌ها راه حل بسیار مناسبی خواهد بود.

۲-۴- اهداف

در این بخش اهداف اصلی و فرعی به صورت زیر خلاصه می شود:

- اهداف اصلی:

۱- سنتز نانوکامپوزیت اکسیدتیتانیوم/اکسید منیزیم/اکسیدروی ترکیبی برای حذف آلاینده‌های سولفات و فلزات سنگین سرب و کروم از محیط آبی

۲- یافتن بهترین ترکیب درصد برای نانوکامپوزیت اکسیدتیتانیوم/اکسید منیزیم/اکسیدروی از نقطه نظر حذف سولفات و فلزات سنگین کروم و سرب

۳- پیشنهاد استفاده از یک روش موثر برای تولید کربن فعال ناپایدار و مغناطیسی از پسماندها به همراه روش انجام آن

- اهداف فرعی:

۱- تاثیر دمای کلسینه کردن بر کیفیت جاذب

۲- مقایسه نانوکامپوزیت سنتز شده با کربن فعال و نانولوله‌های کربنی از نقطه نظر اقتصادی و عملکردی

فصل سوم

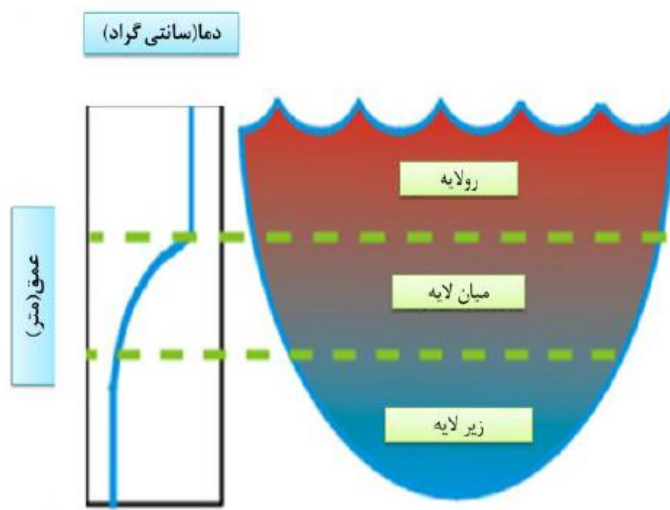
نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی علت ایجاد بو

یکی از مشکلات موجود در تصفیه خانه آب بجنورد وجود طعم و بو نامطلوب آب در برخی از ماه های سال بوده که هنوز هم این مشکل حل نشده است. این مسئله عمدتاً در برخی از ماه های سال اوج می گیرد و سبب نارضایتی برخی مصرف کنندگان شده است. در واقع، در برخی از فصول سال، با توجه به وابستگی چگالی آب به دما، تغییراتی در لایه های آب به وجود می آید که همین امر سبب بالا آمدن (میانه سد) باکتری های گوگردی و تولید ترکیبات گوگرد دار خواهد شد. علاوه بر این، یون های موجود در آب باران نیز مزید بر علت هستند.

در فصل تابستان در لایه های مختلف آب شرایط بی هوازی و هوازی متفاوت است. آب های سطحی در یک دریاچه به سبب جذب نور خورشید توسط مواد آلی گرم و در عین حال لایه های زیرین سردتر باقی خواهند ماند. مشخصاً آب گرم بر روی آب سرد شناور بوده و تبادل بین آنها محدود است. در فصل تابستان لایه بالایی در مجاورت هوا قرار داشته و مملو از اکسیژن بوده و در نتیجه یک لایه هوازی است. در حالت وجود اکسیژن

کافی، عناصر نزدیک به سطح، در حالت اکسایش کامل هستند. در این حالت سه ناحیه مشخص رولایه^۱، میان لایه^۲ و زیرلایه^۳ بوجود می‌آید (شکل ۳-۱) [۲۵].



شکل ۳-۱- شماتیکی از لایه‌های مختلف آب [۲۵]

میان لایه از اختلاط قائم رولایه و زیرلایه مخزن جلوگیری کرده و همین امر سبب می‌شود تا غلظت اکسیژن محلول در راستای قائم یکنواخت نباشد. در برخی از فصول سال، غلظت اکسیژن محلول در نواحی زیرلایه به شدت کاهش یافته و در نتیجه فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی در اعماق سد افزایش چشم‌گیری پیدا می‌کنند و کیفیت آب به شدت کاهش می‌یابد.

همانطور که اشاره شد آب در لایه های زیرین اکسیژن کمتری دارد (مصرف اکسیژن برای تجزیه مواد موجود در آب و عدم تماس با هوا). به همین دلیل شرایط بی‌هوازی در لایه های زیرین برقرار بوده و عناصر کمترین

¹ Epilimnion
² Metalimnion
³ Hypolimnion

اکسایش را دارند. در شرایط بی هوازی، برخی از باکتری‌های بی هوازی به جای استفاده از اکسیژن، از سولفات برای اکسید مواد آلی موجود در آب استفاده می‌کنند. در عدم حضور اکسیژن، باکترهای کاهش دهنده سولفور و سولفات انرژی لازم را از اکسایش هیدروژن یا مولکول‌های آلی با کاهش سولفات به هیدروژن سولفید بدست می‌آورد. حال زمانی در فصل زمستان سطح آب از لایه‌های زیرین آب سردتر شده و همین امر سبب بالا آمدن آب لایه‌های زیر خواهد شد. باکتری‌های دیگری نیز هستند که هیدروژن سولفید را از اسیدهای آمینه حاوی سولفور آزاد می‌کنند. هیدروژن سولفید عامل اصلی بوی آب با بویی مشابه تخم مرغ گندیده است. از آنجا که مواد آلی در شرایط اکسیژن پایین (یا نبود اکسیژن) با وجود باکتری‌ها تحلیل می‌روند، باکتری‌های کاهنده سولفات از سولفات‌های موجود در آب برای اکسیداسیون مواد آلی استفاده می‌کنند و سولفید هیدروژن را تولید می‌کنند. برخی از این هیدروژن سولفید‌های تولید شده ممکن است با یون‌های فلزی در آب واکنش داده و سولفیدهای فلزی تولید کنند که قابل حل در آب نیستند. این سولفیدهای فلزی مانند سولفید آهن ممکن است سبب تیرگی رنگ لجن باقی مانده شوند. بنابراین، یکی از گزینه‌های مناسب برای از بین بردن هیدروژن سولفید و بوی نامطلوب این منابع آبی، استفاده از جاذب‌های مناسب برای حذف سولفات موجود در آب است. به نظر می‌رسد با توجه به پیشینه پژوهشی مرتبط با استفاده از نانوذراتی مانند اکسید روی در حذف ترکیبات گوگرد دار از آب، استفاده از یک ترکیب سه جزئی از نانوذرات محتوی اکسید روی (با یافتن بهترین ترکیب) می‌تواند مشکل بو و طعم را برطرف کند.

۳-۲- سنتز نانوکامپوزیت

ابتدا مواد مورد نیاز برای آزمایش تهیه شد که در جدول ۳-۱ ملاحظه می‌شود. از کوره‌ای که در شکل ۳-۱ ملاحظه می‌شود برای انجام فرآیند کلسینه کردن استفاده شد. در گام اول چند نمونه از نانوکامپوزیت‌های MgO/ZnO/TiO₂ با نسبت‌های مختلف بر حسب مقدار برابر مواد واکنش دهنده (نمونه های ۱، ۲ و ۳) و نسبت استوکیومتری (نمونه های ۴ و ۵) تهیه شدند. این عمل با اضافه کردن نسبت‌های مختلف نیترات فلز روی و نیترات فلز منگنز به همراه اکسید تیتانیوم تهیه شده‌اند. اکسید تیتانیوم به عنوان پایه در نظر گرفته شد. برای این منظور پایه مورد نظر در آب مقطر حل شده و در ادامه نیترات روی و نیترات منگنز اضافه شد. سپس ترکیب ایجاد شده بر روی استیرر در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و ۴۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد (شکل ۵). پس از آن در حدود مدت زمان یک ساعت در دمایی در حدود ۹۰ درجه سانتیگراد فرآیند تلقیح انجام شد. سپس رسوب حاصل در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت حدودا ۱۰ ساعت در داخل آون قرار گرفت. پس از اتمام این مرحله، فرآیند کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد.

جدول ۳-۱- مواد مورد استفاده برای بخش اول پژوهش

| مواد | مقدار | شرکت |
|----------------|--------|------|
| نیترات منگنز | ۴۰ گرم | مرک |
| نیترات روی | ۴۰ گرم | مرک |
| اکسید تیتانیوم | ۲۰ گرم | مرک |

کوره مورد استفاده در این پژوهش، قابلیت تنظیم دمایی بین ۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد را دارد. از همین کوره به منظور گرمایش ژل حاصل از فرآیند تلقیح استفاده شد (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱- کوره مورد استفاده برای تامین دمای مناسب کلسیناسیون

شکل ۳-۲ تصویر استیرر مورد استفاده را نشان می‌دهد. برای پخش کردن ذرات جاذب درون آب و همچنین واکنش نیترات فلزات با آب، از استیرر قابل مشاهده در شکل ۳-۲ استفاده شد. این استیرر قابلیت تنظیم دمایی تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد را داشت.



شکل ۳-۲- قرار گیری نمونه بر روی استیرر

۳-۳- آنالیزهای آب

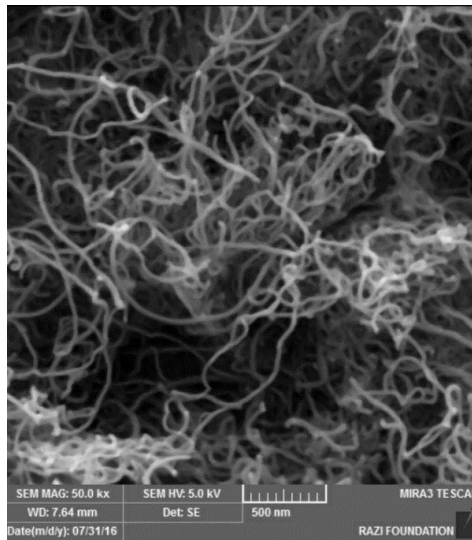
برای اندازه‌گیری میزان یون سولفات موجود در آب، از آنالیز IC استفاده می‌شود. علت ایجاد ترکیبات گوگرد داری نظیر هیدروژن سولفید از فاضلاب، وجود باکتری‌های گوگردی بوده که با استفاده از سولفات، مواد آلی را در شرایط عدم وجود اکسیژن اکسید می‌کنند. بنابراین، کاهش میزان سولفات در منابع آبی سبب کاهش هیدروژن سولفید تولیدی خواهد شد. در شکل ۶ دستگاه IC مورد استفاده در آزمایشگاه آبفای خراسان شمالی ملاحظه می‌شود.



شکل ۳-۴- دستگاه IC مورد استفاده برای اندازه گیری میزان سولفات (SO_4^{2-})

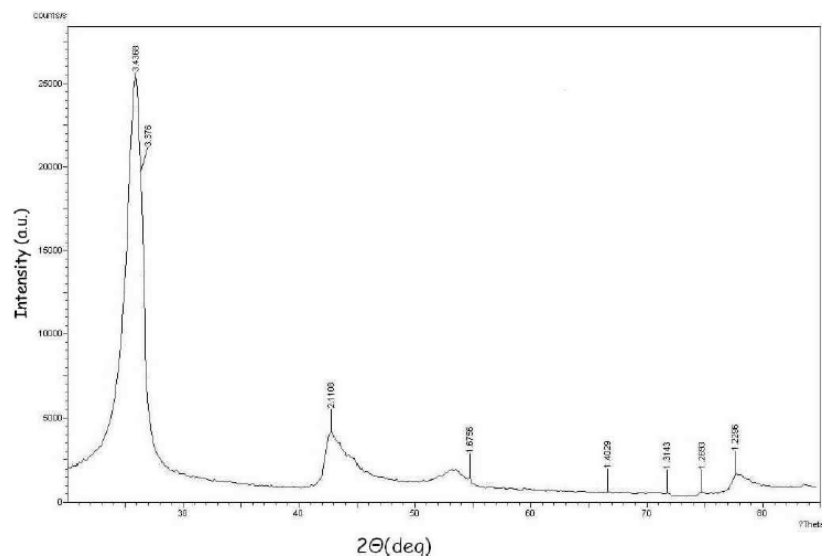
۳-۴- نتایج و بحث

آنالیز FESEM مربوط به MWCNT در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. از یک لامپ یووی ۸ وات برای پرتو دهی امواج یووی استفاده شد. لامپ یووی در زیر هود قرار گرفته و فاصله آن از محلول محتوی نانوکامپوزیت در حدود ۱ متر بود. در شکل ۱ رشته‌های متنوع نانولوله‌های کربنی به خوبی مشخص هستند.



شکل ۳-۵- آنالیز FESEM نانولوله کربنی چند دیواره مورد استفاده در این پژوهش

در شکل ۳-۶ آنالیز XRD و مشخصات نانولوله کربنی مورد استفاده مشخص است. شارپترین پیک در این نمودار تایید کننده وجود کربن در نانولوله کربنی خریداری شده است.



| Material | SWNT | MWNT |
|------------------------------|-----------------------------------|------|
| Young's modulus (GPa) | 1054 | 1200 |
| Tensile Strength (GPa) | 150 | 150 |
| Density (g/cm ³) | | 2,6 |
| Thermal Conductivity W/m.K | 3000 | |
| Electrical Conductivity S/m | 10 ⁵ – 10 ⁷ | |

شکل ۳-۶- آنالیز XRD و مشخصات نانولوله کربنی چند دیواره مورد استفاده در این پژوهش

در گام اول چند نمونه از نانوکامپوزیت‌های MgO/ZnO/TiO₂ با نسبت‌های مختلف بر حسب مقدار برابر مواد واکنش دهنده (نمونه های ۱، ۲ و ۳) و نسبت استوکیومتری (نمونه های ۴ و ۵) تهیه شدند. این عمل با اضافه کردن نسبت‌های مختلف نیترات فلز روی و نیترات فلز منگنز به همراه اکسید تیتانیوم تهیه شده اند. اکسید تیتانیوم به عنوان پایه در نظر گرفته شد. برای این منظور پایه مورد نظر در آب مقطر حل شده و در ادامه نیترات روی و نیترات منگنز اضافه شد. سپس ترکیب ایجاد شده بر روی استیرر در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و ۴۰۰ دور بر

دقیقه قرار داده شد. پس از آن در حدود مدت زمان یک ساعت در دمایی در حدود ۹۰ درجه سانتیگراد تلقیح انجام شد. سپس رسوب حاصل در دمای ۱۲۰ درجه به مدت حدودا ۱۰ ساعت در داخل آون قرار گرفت. پس از اتمام این مرحله، فرآیند کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. علاوه بر این، نانوکامپوزیت نمونه ۵ در دماهای کلسیناسیون ۹۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد سنتز شد تا با بررسی‌های عملکردی تاثیر آن بر میزان جذب و تخریب فتوکاتالیستی مشخص شود. در جدول ۲-۳ نمونه کامپوزیت‌های تولید شده و ترکیب میزان ترکیب هر کدام با MWCNT نشان داده شده است.

جدول ۲-۳- نمونه کامپوزیت‌های تولید شده به همراه مقادیر مختلف MWCNT

| MWCNT | TiO ₂ | ZnO | MgO | |
|-------|------------------|-----|-----|--------------|
| ۰ | ۲ | ۰/۲ | ۰/۵ | نمونه ۱ (S1) |
| ۰ | ۰/۲ | ۰/۲ | ۲ | نمونه ۲ (S2) |
| ۰ | ۲ | ۰/۵ | ۰/۲ | نمونه ۳ (S3) |
| ۰ | ۰/۲ | ۲ | ۰/۲ | نمونه ۴ (S4) |
| ۰ | ۲ | ۰/۲ | ۰/۲ | نمونه ۵ (S5) |
| ۰/۸ | ۰/۲ | ۰ | ۰ | نمونه ۶ (S6) |
| ۰/۵ | ۰/۵ | ۰ | ۰ | نمونه ۷ (S7) |
| ۰/۲ | ۰/۸ | ۰ | ۰ | نمونه ۸ (S8) |

همانطور که ملاحظه می‌شود، برای بررسی اثر ترکیب اجزای نانوکامپوزیت و نیز میزان ترکیب نانولوله‌های کربنی چند دیواره به ترکیب اضافه شده است (نمونه های ۶ تا ۸).

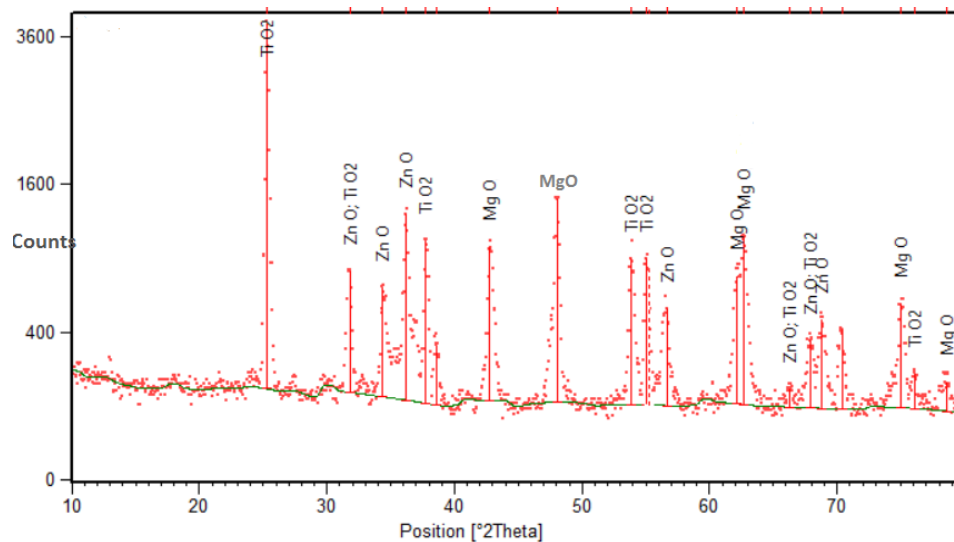
در این پژوهش، آنالیزهای XRD، EDS و FESEM برای مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور، آنالیز XRD برای سه نمونه ۱، ۳ و ۵ و آنالیزهای EDS و FESEM برای نمونه ۵ انجام

شد (شکل های ۷-۳ تا ۹-۳). در شکل ۷-۳ نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه ۱ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، با استفاده از روش تلقیح نانوکامپوزیت ترکیبی به خوبی سنتز شده و هیچگونه ناخالصی دیگری در ترکیب تولیدی مشاهده نشد. برای اندازه گیری اندازه کریستال ها از رابطه شرر استفاده شد. رابطه شرر به صورت زیر معرفی شده است:

$$D_p = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (1-3)$$

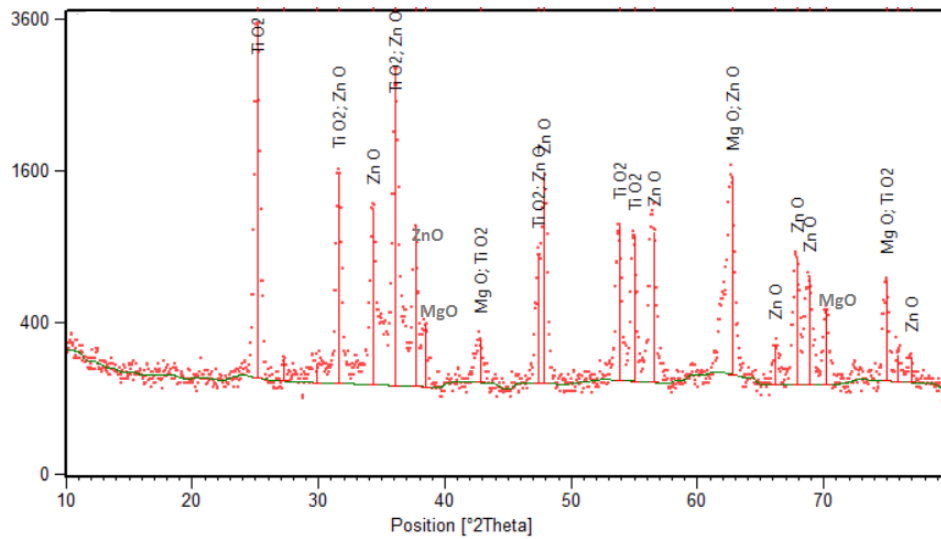
در این رابطه، K ثابت رابطه شرر برابر با ۰/۸۹، D_p نشان دهنده میانگین اندازه کریستال ها، λ طول موج پرتوی X، β نصف عرض پیک و θ زوایای مختلف را نشان می دهد.

بر اساس رابطه ۱-۳ اندازه ذرات نانوکامپوزیت تولید شده در حدود ۴۰ نانومتر بوده است. استفاده از جاذب با اندازه ذرات بسیار ریز می تواند مزایای بسیاری از نقطه نظر سطح تماس بیشتر ایجاد کرده و سبب بهبود میزان جذب یون های سولفات از محیط آبی شود.

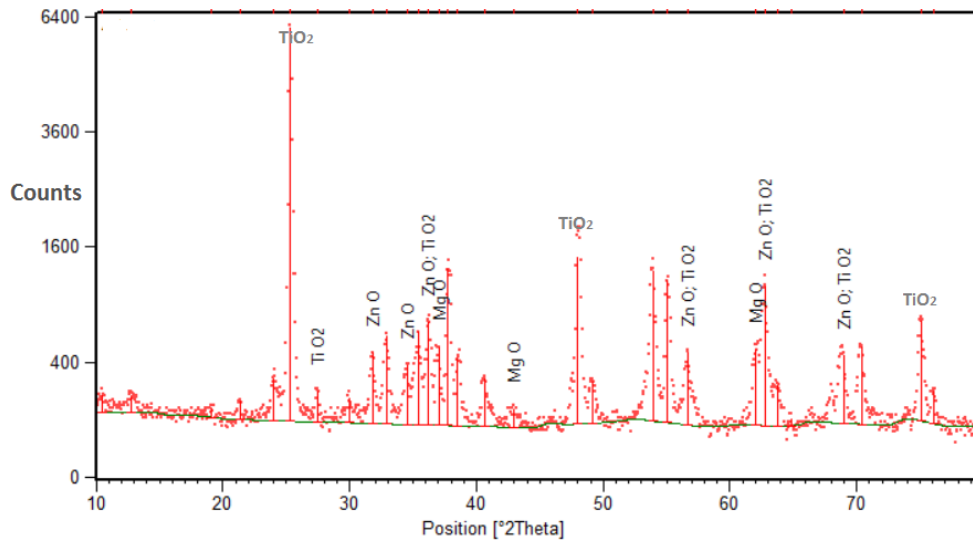


شکل ۷-۳- آنالیز XRD را برای نمونه ۱

شکل ۳-۸ آنالیز XRD را برای نمونه ۳ نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، افزایش میزان اکسید روی در ترکیب نانوکامپوزیت به راحتی قابل تشخیص است. در شکل ۳-۹ نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه ۵ مشخص است. بر اساس رابطه شرر در تمام ترکیبات اندازه ذرات یکسان بوده است.

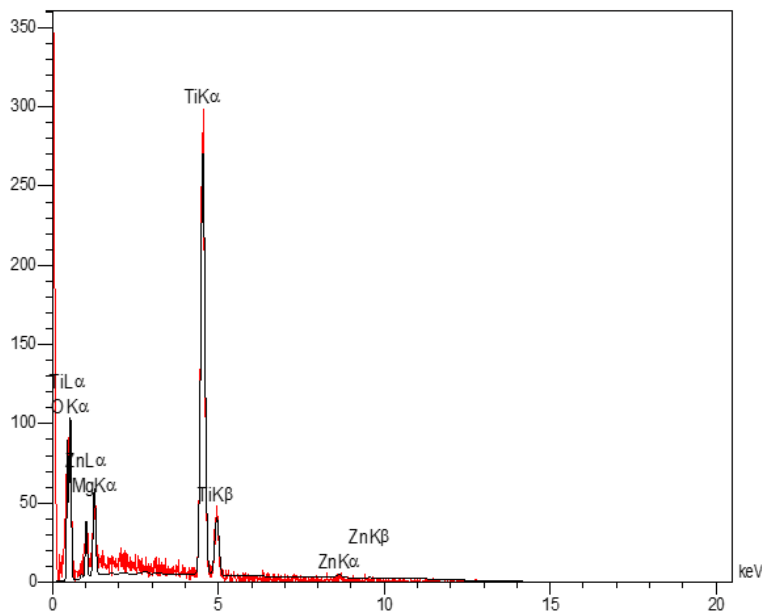


شکل ۳-۸- آنالیز XRD را برای نمونه ۳



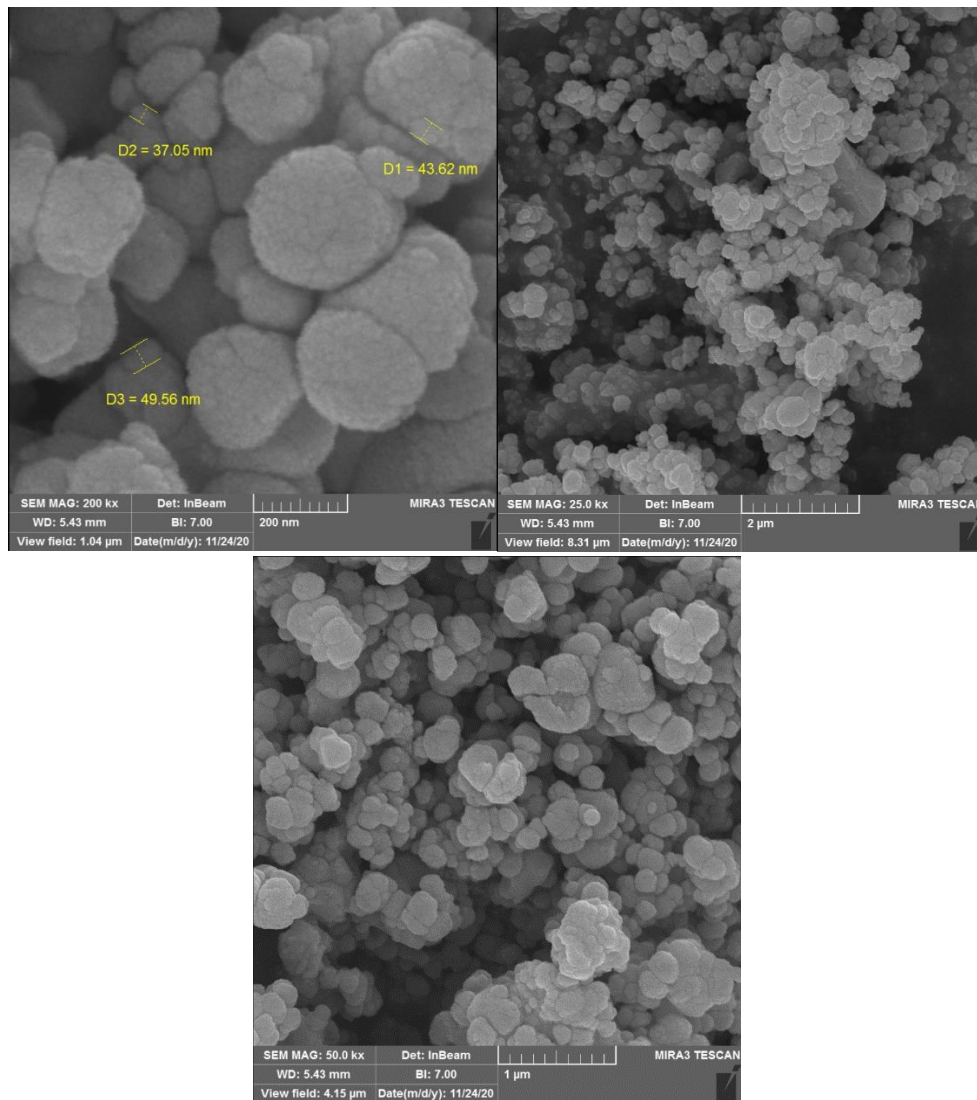
شکل ۳-۹- آنالیز XRD را برای نمونه ۵

به منظور بررسی و تطابق ترکیب نانوکامپوزیت تولیدی به صورت تجربی با نسبت های استوکیومتری فرآورده ها، آنالیز EDS برای یکی از نمونه ها انجام شد. بر اساس آنالیز EDS مشخص شد که در این نمونه میزان ۷۰ درصد اکسید تیتانیوم و در حدود ۱۵ درصد اکسید منگنز و ۱۴ درصد نیز اکسید روی وجود داشته است. بنابراین، خطایی در حدود ۱ درصد شناسایی شد. این خطا عموماً به دلیل چسبیدن مقادیری از ترکیب اکسیدهای فلزی بر روی بوته چینی روی داده است. با توجه به اینکه تمام مراحل سنتز این نانوکامپوزیت ها به صورت یکسان انجام شده و همچنین به منظور کاهش هزینه های انجام فرآیند، تنها برای نمونه ۵ آنالیز FESEM و آنالیز EDS انجام شد. شکل ۳-۱۰ پیکی در نزدیکی ۱ KeV ملاحظه می شود. این پیک مرتبط با ذراتی است که از بدنه بوته چینی مورد استفاده به ذرات چسبیده است. بوته چینی سرامیکی است و پس از فرآیند کلسینه کردن، برای جداسازی ذرات از دیواره بوته چینی نیاز به کمی سایش بوده که همین مورد دلیل وجود SiO_2 را توجیه می کند.



شکل ۳-۱۰- آنالیز EDX برای نمونه

در شکل ۳-۱۱ تصاویر FESEM با بزرگنمایی‌های مختلف برای نمونه ۵ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، ذرات مختلف نانوکامپوزیت ترکیبی کاملاً فشرده شده‌اند. در این شکل، منافذ به خوبی قابل رویت بوده و استفاده از این نانوکامپوزیت‌ها در جهت جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها می‌تواند مناسب عمل کند.



شکل ۳-۱۱- تصاویر FESEM

با استفاده از دستگاه IC، وجود سولفات در یکی از نمونه ها حدود ۱۴۰۰ میلی گرم بر لیتر شناسایی شده است. در گام بعدی پژوهش، اثر استفاده از این نانوکامپوزیت در غلظت ثابت برای حذف مقادیر مختلف سولفات از محیط آبی بررسی خواهد شد. در شکل ۳-۱۲ بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر برای این نمونه مشخص است. همانطور که ملاحظه می شود، ذرات مختلف اکسید تیتانیوم، اکسید منگنز و اکسید روی کاملاً فشرده شده و بهم چسبیده می باشد. یکی از پارامترهایی که نیاز به بررسی بیشتر دارد، تاثیر جداسازی ذرات با استفاده از دستگاه بالمیلینگ است. جداسازی ذرات از یکدیگر می تواند سبب افزایش قطر منافذ موجود در میان ذرات شده و همین امر می تواند در بهبود میزان جذب موثر واقع شود. با این حال، باید توجه داشت که چسبندگی ذرات از نقطه نظر جمع آوری راحت تر می تواند ویژگی مثبتی تلقی شود.

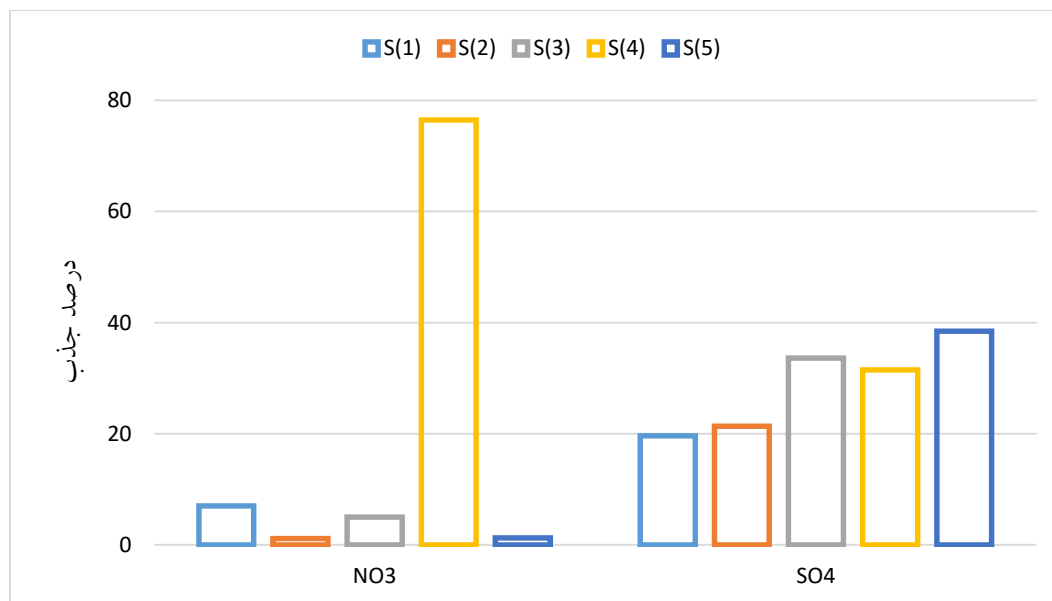


شکل ۳-۱۲- تصویر FESEM در ابعاد ۵۰۰ نانومتر

نانوکامپوزیت تولیدی چگالی و پایداری بیشتری به نسبت کربن فعال داشته و جداسازی آن نیز راحت تر خواهند بود.

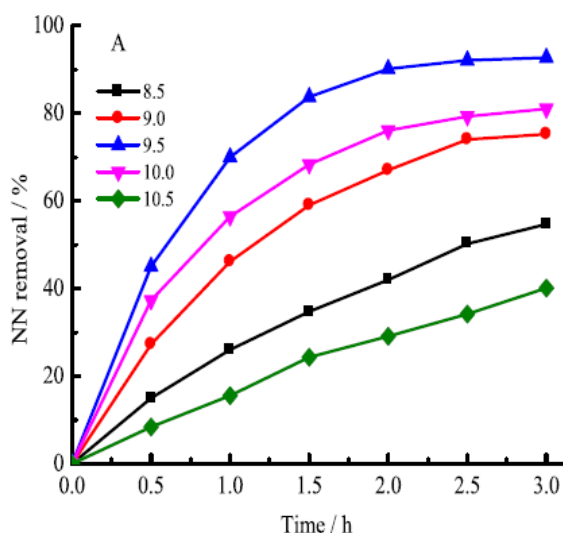
۳-۴-۱- بررسی اثر ترکیب نانوکامپوزیت در دمای اتاق و زمان ثابت

نمونه اولیه حاوی ۳۷۴/۷۹ میلی گرم بر لیتر سولفات (محلول رقیق شده سولفات ۱۴۰۰ میلی گرم بر لیتر با آب مقطر) و ۵۹ میلی گرم بر لیتر نیترات با pH برابر با ۸/۵ بوده است. در شکل ۳-۱۳ اثر استفاده از ترکیبات مختلف نانوکامپوزیت پیشنهادی بر میزان حذف یون های فلزی نیترات و سولفات از محیط مشخص است. همانطور که ملاحظه می شود، استفاده از نمونه ۴ (محتوی مقدار غالب اکسید روی) در جذب یون نیترات عملکرد بسیار مناسبی داشته اما تنها ۳۱/۵ درصد از سولفات موجود در آب را در مدت زمان ۹ دقیقه و pH برابر با ۸/۵ حذف کرده است.



شکل ۳-۱۳- اثر استفاده از ترکیبات مختلف نانوکامپوزیت MgO/TiO₂/ZnO بر میزان حذف یون های فلزی نیترات و سولفات

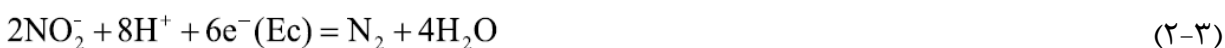
غلظت یون هیدروژن (pH) تاثیر بسیار زیادی بر کاهش نیترات و سولفات دارد چرا که واکنش‌های آن شامل انتقال هیدروژن خواهد بود. نتایج بررسی‌ها در پژوهش [۲۶] نشان داده است که با استفاده از ترکیب کربن فعال و اکسید روی تحت امواج یووی، میزان نیترات موجود در آب به میزان بسیار زیادی تحت تاثیر یون هیدروژن موجود در آب خواهد بود. همانطور که در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است، افزایش pH از ۹/۵ به ۱۰/۵ سبب کاهش حذف نیترات به میزان ۶۰ درصد شده است. بر اساس پژوهش [۲۶]، کاهش میزان pH با توجه به افزایش میزان یون هیدروژن در آب سبب کاهش بیشتر یون‌های نیترات می‌شود. با توجه به ویژگی ساختاری مشابه یون سولفات و نیترات پیش بینی می‌شود که با کاهش میزان یون هیدروژن در مجاورت پرتو یووی، غلظت یون سولفات نیز کاهش خواهد یافت.



شکل ۳-۱۴- تاثیر زمان انجام واکنش بر میزان حذف نیترات با استفاده از کربن فعال معمولی و اکسید روی در pHهای مختلف [۲۶]

همانطور که در شکل ۴-۱۴ ملاحظه می‌شود، نانوکامپوزیت سنتز شده در جذب سولفات (pH برابر با ۸/۵) در مقایسه با نیترات عملکرد ضعیف‌تری از خود نشان داده است. دلیل این امر و راه اصلاح آن در ادامه معرفی شده

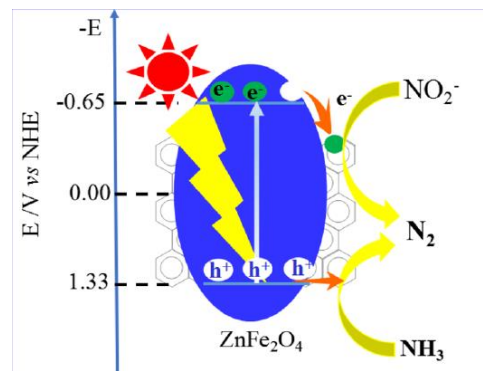
است. در ابتدا به بررسی نیترات پرداخته شد. بر اساس اندازه‌گیری‌های دستگاه IC مشخص شد که در طول فرآیند نیترات موجود در آب به میزان قابل توجهی از محیطی آبی توسط برخی از ترکیبات مشخص این نانوکامپوزیت حذف خواهد شد. زمانی که از میزان اکسیدروی موجود در نانوکامپوزیت حداکثر مقدار است میزان نیترات تا نزدیک به ۷۷ درصد کاهش خواهد یافت. بر اساس رابطه ۲-۳ الکترون‌های آزاد شده حاصل از فرآیند فتوکاتالیستی سبب کاهش نیترات خواهد شد.



علاوه بر این، به نظر می‌رسد که غلظت بالای یون‌های هیدروژن سبب بهبود واکنش خواهد شد. همواره در نمونه‌های واقعی آب و فاضلاب ترکیباتی وجود داشته که می‌توانند تاثیر مستقیمی بر میزان حذف یون‌های فلزی از محیط آبی داشته باشند. یکی از این ترکیبات وجود آمونیا در آب است که بر اساس واکنش (۳-۳) و در pHهای پایین انجام می‌شود. با این حال، این واکنش سبب تولید گاز نیتروژن شده است:



شکل ۳-۱۵ شرایط انجام فرآیند کاهش اکسید نیترات و تبدیل آمونیا به نیتروژن را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۵- فرآیند فتوکاتالیستی کاهش اکسید نیترات و تبدیل آمونیا به گاز نیتروژن [۲۶]

بر اساس واکنش (۳-۴) واکنش سولفوریک اسید با هیدروکسیل سبب تولید سولفات در آب می‌شود. بنابراین، مشخص است که با افزایش میزان pH میزان یون سولفات در آب افزایش خواهد یافت و میزان pH پایین‌تر برای انجام فرآیند فتوکاتالیستی جذب مناسب است.



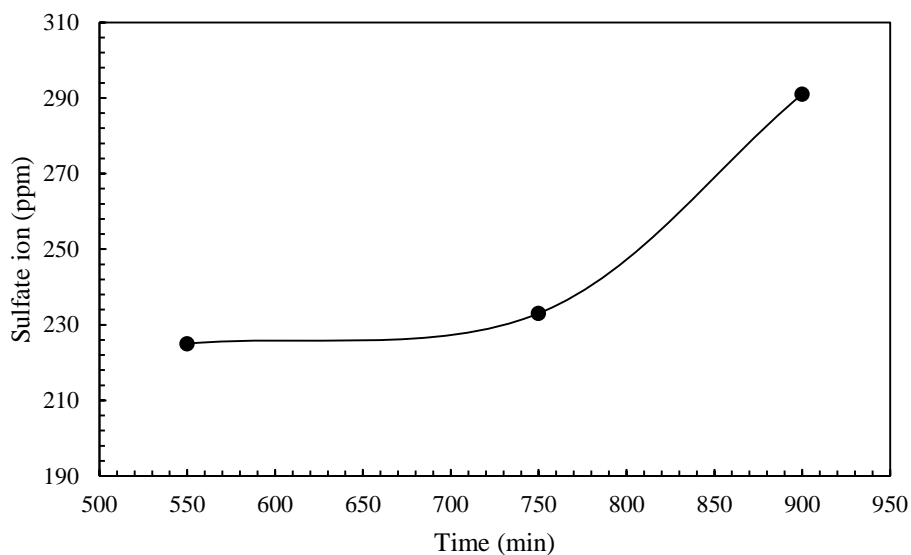
یکی از دلایل افزایش سولفات در آب، وجود یون‌های اکسیژن در آب می‌باشد. زمانی که برای انجام فرآیند جذب نمونه در داخل بشر به همراه جاذب بر روی استیرر قرار داده می‌شود، به سبب ایجاد گردابه مولکول‌های اکسیژن در آب حل خواهد شد.



۳-۴-۲- اثر دمای کلسیناسیون بر غلظت سولفات

از جمله پارامترهایی که می‌تواند نقش قابل توجهی بر میزان جذب فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت تولید شده ایفا کند، دمای کلسیناسیون است. افزایش دمای کلسیناسیون تاثیر زیادی بر مورفولوژی نانوکامپوزیت ترکیبی ایجاد

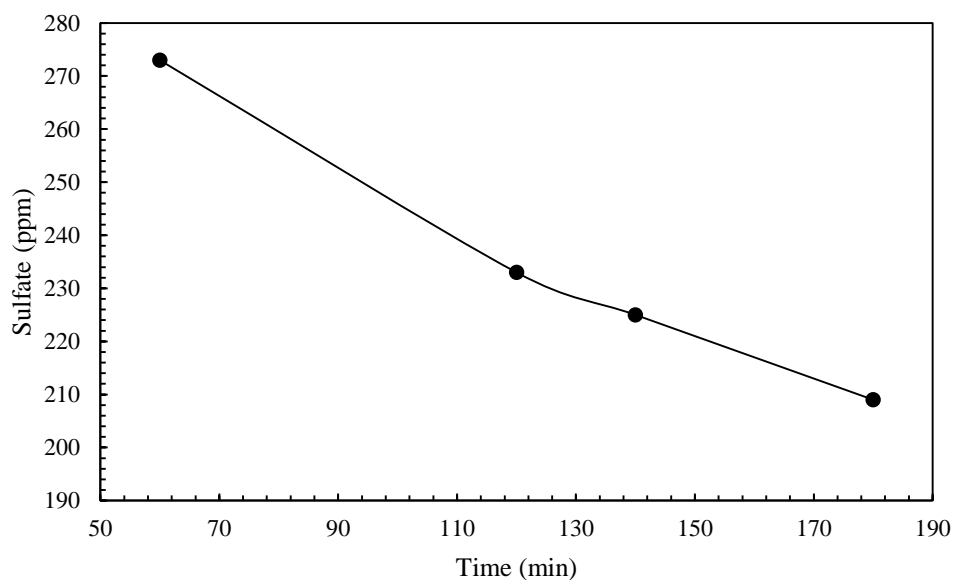
خواهد کرد. در این پژوهش، به منظور بررسی اثر دمای کلسیناسیون، سه دمای کلسیناسیون ۵۵۰، ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد. شکل ۳-۱۶ تاثیر دمای کلسیناسیون بر میزان سولفات در آب پس از انجام فرآیند جذب در ۹۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزایش دمای کلسیناسیون، غلظت سولفات موجود در محیط آبی در پایان فرآیند جذب بیشتر خواهد بود. با افزایش دمای کلسیناسیون از ۵۵۰ درجه به ۹۰۰ درجه سانتیگراد میزان جذب در حدود ۳۰ درصد کاهش یافته است. کاهش میزان جذب با افزایش دمای کلسیناسیون به سبب ذوب سطحی بیشتر نانوکامپوزیت و بسته شدن خلل و فرج سطحی آن بوده که باعث جلوگیری از به دام افتادن یون‌های سولفات در سطح نانوکامپوزیت خواهد شد.



شکل ۳-۱۶- اثر دمای کلسیناسیون بر میزان سولفات در آب

۳-۴-۳- اثر زمان تماس

یکی دیگر از پارامترهایی که تاثیر بسیار زیادی بر میزان فرآیند جذب فتوکاتالیستی ایفا می‌کند، زمان انجام فرآیند جذب می‌باشد. به منظور بررسی اثر افزایش زمان جذب، سه زمان جذب ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه انتخاب شد. شکل ۳-۱۷ اثر زمان تماس در دمای اتاق را بر میزان حذف سولفات از آب با استفاده از نمونه ۵ نشان می‌دهد.

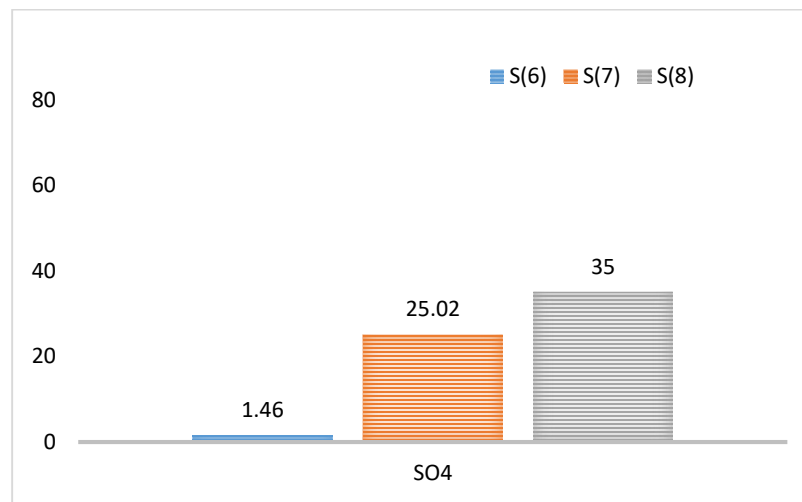


شکل ۳-۱۷- اثر زمان تماس در دمای اتاق بر میزان حذف سولفات از آب با استفاده از نمونه ۵

همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان جذب میزان جذب به صورت چشمگیری افزایش یافته است و سولفات موجود در آب در زمان جذب ۱۸۰ دقیقه به نسبت زمان جذب ۶۰ دقیقه نزدیک به ۳۰ درصد کاهش یافته است. یکی از نکاتی که در زمینه استفاده از جاذب‌ها برای جذب سولفات موجود از آب مطرح می‌باشد این واقعیت است که با افزایش میزان اختلاط آب و ورود بیشتر اکسیژن در آب میزان یون سولفات بر اساس واکنش‌های پیشین مطرح شده افزایش می‌یابد. نانوکامپوزیت مورد استفاده در این پژوهش که تحت امواج ماورابنفش مورد بررسی قرار گرفته است، بر افزایش میزان سولفات در اثر اختلاط غلبه کرده است.

۳-۴-۴- ارزیابی اولیه استفاده از نانو لوله کربنی چنددیواره‌ای

در شکل ۳-۱۸ اثر استفاده از نانو لوله کربنی چند دیواره در حذف سولفات به جای استفاده از اکسید روی و اکسید منگنز در ترکیب نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که ملاحظه می‌شود، زمانی که ۸۰ درصد نانوکامپوزیت متشکل از نانولوله های کربنی است، درصد حذف سولفات به میزان زیادی کاهش یافت. دلیل کاهش میزان جذب سولفات توسط کامپوزیت متشکل از نانولوله‌های کربنی، خواص فتوکاتالیستی اکسیدهای فلزی است که این مورد در MWCNT وجود ندارد. بنابراین، استفاده از نانوکامپوزیت در کنار لامپ یووی حتی در حالت پرتودهی ضعیف بازدهی بسیار بالاتری نسبت به نانولوله های کربنی دارد.



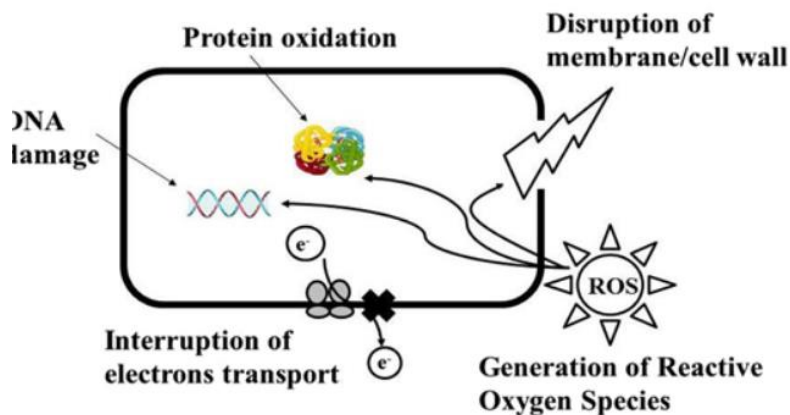
شکل ۳-۱۸- اثر استفاده از نانو لوله کربنی چند دیواره در حذف سولفات به جای استفاده از اکسید روی و اکسید منگنز در ترکیب نانوکامپوزیت

خاصیت ضد باکتریایی نانو لوله کربنی چند دیواره‌ای، از جمله خواص بسیار موثر این نوع کربن شناخته می‌شود. مکانیزم ضدباکتریایی نانولوله‌های کربنی در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است. روش‌های حذف باکتری توسط نانولوله های کربنی به صورت زیر معرفی شده است [۲۷]:

۱- چسبیدن نانولوله ای کربنی بر روی سطح سلول های میکروبی برای قطع انتقال الکترون غشا که سبب تخریب غشا و دیواره سلولی خواهد شد.

۲- نانولوله های کربنی به داخل سلول های باکتریایی نفوذ کرده و سبب تخریب DNA و اختلال عملکرد پروتئینی خواهد شد.

۳- تشکیل محصولات ثانویه مانند گونه های اکسیژنی واکنشی که سبب تخریب این باکتری ها خواهد شد.



شکل ۳-۱۹- مکانیزم های ضدباکتریایی توس نانولوله های کربنی [۲۷]

بنابراین، اگرچه نانولوله های کربنی چند دیواره عملکرد مناسبی در حذف یون سولفات از آب نداشته‌اند، اما از خواص ضد باکتریایی آن می‌توان برای حذف باکتری‌های گوگردی از محیط آبی بهره برد.

۳-۴-۵- استفاده از نانوکامپوزیت در حذف همزمان فلزات سنگین سرب و کروم

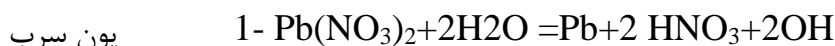
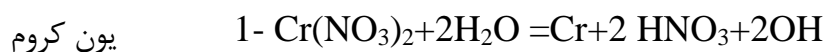
در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های سنتز شده برای حذف همزمان فلزات سنگین سرب و کروم بررسی شد. بازدهی جذب نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_4 که به ترتیب دارای بیشینه مقادیر اکسید تیتانیوم، اکسید منگنز و اکسید

روی بودند، در حذف این فلزات سنگین از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفتند. میزان مورد نظر یون فلزات سنگین سرب و کروم با پخش نمک آن ها در محیط آبی بدست آمد. برای تحلیل موثر نتایج و کاهش هزینه‌های مرتبط با خرید مواد و آنالیزها، محلولی متشکل از مقادیر یکسان از هر دو یون فلز سنگین (به میزان ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) تهیه شد.

۳-۴-۶- بررسی مقادیر جذب نمونه‌های سنتز شده

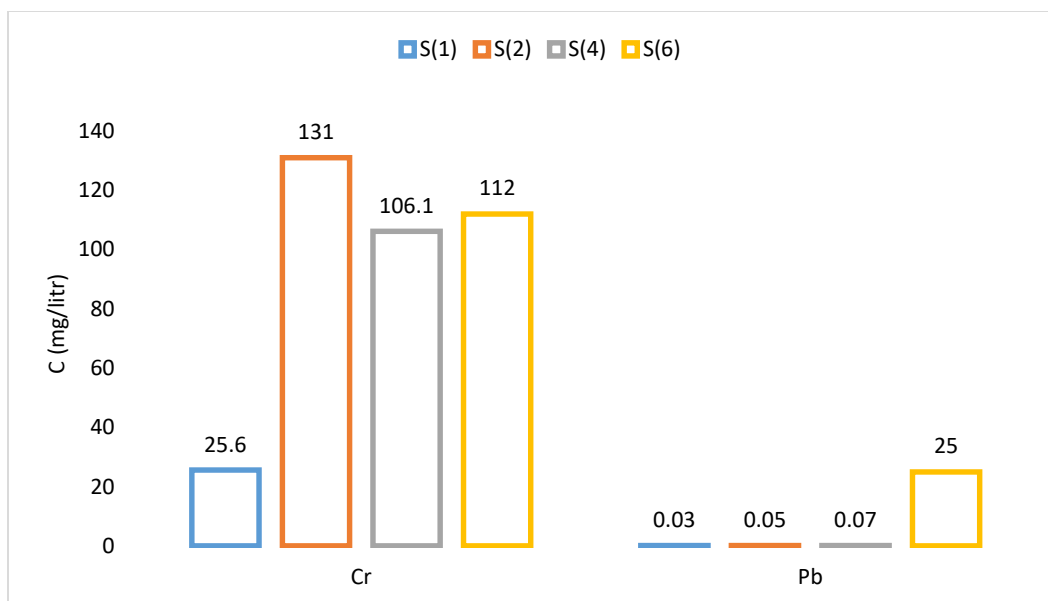
به منظور بررسی کیفیت جاذب‌ها در جذب یون‌های فلزات سنگین محلولی حاوی مقادیر مشخص از یون‌های سرب و یون‌های کروم تهیه شد. این یون‌ها با اضافه شدن مقادیر مشخصی از نیترات سرب و نیترات کروم به دست آمده است. برای تعیین میزان دقیق آن به منظور تهیه محلول‌هایی حاوی مقادیر مشخص از یون‌های فلزات سنگین از واکنش‌های مشخصی استفاده می‌شود. در جدول ۳-۳ واکنش‌های شیمیایی مرتبط برای پخش کردن مقدار ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر یون فلزات سرب و کروم ارائه شده است.

جدول ۳-۳- واکنش نیترات فلزات سنگین در آب بر روی یک استیر در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد



بر اساس محاسبات استوکیومتری، برای پخش کردن ۵۰ میلی گرم بر لیتر یون فلز سنگین سرب در آب، میزان ۳۱۹/۷ میلی گرم بر لیتر نیترات باید به آب اضافه شود. برای پخش کردن ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر یون فلز سنگین کروم در آب، میزان ۶۷۷ میلی گرم بر لیتر نیترات باید به آب اضافه شود. در شکل ۳-۲۰ ملاحظه می شود که دو مسیر واکنشی برای هر کدام از یون های فلزی مورد استفاده وجود دارد. برای جلوگیری از تشکیل اکسید فلزات سنگین در آب و رسوب آن باید در طول فرآیند پخش شدن نیترات فلزات در آب مقداری اسید مانند هیدروکلریک اسید به آب اضافه شود. اضافه شدن اسید به صورت قطره ای به آب می تواند سبب پایداری یون های فلزات سنگین در آب شده و رسوب آن جلوگیری کند.

برای هر آزمایش، مقدار ۵ میلی گرم بر لیتر از نمونه های S1، S2، S4 و S6 به محلول حاوی ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر یون های کروم و ۵۰ میلی گرم بر لیتر سرب اضافه شد. در شکل میزان یون های کروم و سرب در پایان فرآیند جذب در مقایسه با مقادیر اولیه آن ملاحظه می شود.



شکل ۳-۲۰- میزان یون های کروم و سرب در پایان فرآیند جذب بر حسب غلظت

همانطور که ملاحظه می‌شود، نمونه S(4) حاوی میزان حداکثر اکسید تیتانیوم بهترین عملکرد را در زمینه حذف هر دو یون فلزات سنگین کروم و سرب داشته است. با استفاده از ۵ میلی گرم بر لیتر از نمونه S(4) میزان ۸۷ درصد بازدهی حذف برای یون فلز سنگین کروم و میزان ۹۹ درصد بازدهی در حذف یون فلز سنگین سرب به دست آمده است. اکسید تیتانیوم در اندازه نانو دارای شکاف نواری^۴ پایین تری بوده و کیفیت جذب آن چندان بالا نخواهد بود. با این حال، استفاده از مقادیر کم اکسیدهای فلزی بر روی سطح اکسید تیتانیوم سبب بهبود شکاف نواری آن شده است و دلیل اصلی کیفیت بالای جذب تیتانیوم همین مسئله است [۲۸, ۲۹].

⁴ Band gap

فصل چهارم

نتیجه گیری

۴-۱- نتیجه گیری

از جمله مشکلات اصلی تصفیه خانه آب بجنورد، وجود طعم و بوی آب در برخی از فصل‌های سال می‌باشد که به سبب تغییرات دمای محیط و فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی در حضور یون سولفات شناسایی شد. آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین کروم و سرب در فاضلاب صنعتی و نیز آلاینده نیترات به عنوان یک آلاینده آبی، مضرات بسیاری برای انسان به همراه دارد. در این پژوهش نانو کامپوزیت $MgO/ZnO/TiO_2$ به منظور کاهش عوامل تشدید کننده فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی عامل بو (سولفات)، کاهش نیترات و حذف فلزات سنگین کروم و سرب تولید و مشخصه یابی شد. روش تلقیح در سنتز این نانوکامپوزیت دارای دقت مناسبی بوده و خطایی در حدود ۴ درصد شناسایی شد. نتایج بررسی‌ها نشان داده است که افزایش برخی ترکیبات این نانوکامپوزیت سبب کاهش نیترات به میزان نزدیک به ۷۷ درصد شد. علاوه بر این، در pH برای با ۸، میزان حذف سولفات در حدود ۴۰ درصد شناسایی شد. به منظور افزایش بازدهی جذب سولفات، از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره به جای اکسید منگنز و اکسید روی در ترکیب نانوکامپوزیت استفاده شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که استفاده از ۸۰ درصد MWCNT در ترکیب نانوکامپوزیت عملکرد بسیار ضعیفی داشت. به منظور افزایش کارایی، کاهش میزان pH آب، افزایش بیشتر زمان ماند و استفاده از لامپ‌های یووی توان بالاتر در فاصله نزدیک تر به نمونه می‌تواند بسیار موثر باشد. علاوه بر این، ترکیب‌های مختلف نانوکامپوزیت تولیدی برای حذف فلزات سنگین کروم و سرب

مورد استفاده قرار گرفت. مشخص شد که استفاده از اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اکسید منیزیم و اکسید روی می تواند تا میزان ۹۹ درصد در جذب یون سرب و میزان ۸۷ درصد در جذب یون کروم موثر عمل کند.

۴-۲- پیشنهاد پژوهشی

– ساخت سیستم تولید کربن فعال از لجن خروجی تصفیه خانه فاضلاب و پایدارسازی آن با اکسید آهن مغناطیسی و بررسی عملکرد آن در تصفیه آب

۴-۲-۱- ضرورت و مسئله

افزایش روزافزون جمعیت، نیاز انسان و از طرف دیگر رشد سطح بهداشت جهانی سبب شده تا شهرها برای دفع فاضلاب تولیدی با مشکلات مختلفی مواجه باشند. لجن در فرآیند تصفیه فاضلاب یک محصول جانبی و زائد محسوب می شود. کنترل این لجن به دلیل اجزای پیچیده تشکیل دهنده آن دشوار است. یکی از روش های پایدار برای مدیریت لجن فاضلاب استفاده مجدد از آن به عنوان کود در کشاورزی است. با این حال، این گزینه خطر بالقوه ای برای سلامتی انسان محسوب می شود چرا که لجن فاضلاب حاوی آلاینده هایی آلی است که می تواند به زمین کشاورزی وارد شود. کربن فعال به عنوان یک جاذب موثر برای کنترل و حذف آلاینده های موجود در آب بسیار پرکاربرد و موثر است. با این حال، تولید و یا خریداری این جاذب با روش های معمول بسیار هزینه بر بوده و پایداری آن نیز مناسب نیست (جمع آوری آن پس از انجام فرآیند تصفیه آب دشوار است). بنابراین ارائه روش های ارزان و موثر جهت تولید کربن فعال و پایدارسازی آن بسیار مورد توجه خواهد بود [۳۰]. استفاده

از لجن فاضلاب به عنوان مواد اولیه برای تولید کربن فعال و سپس پایدارسازی کربن فعال با افزودن ترکیباتی دیگر یک راهکار موثر در این زمینه تلقی می شود.

پیرولیز لجن خروجی تصفیه خانه آب و تولید کربن فعال علاوه بر مزیت استفاده از کربن فعال تولیدی، مشکل دفع این مواد زاید را نیز برطرف می کند. با این حال، مشکل عدم پایداری کربن فعال هنوز هم پابرجاست و راه پیشنهادی ما برای آن استفاده از اکسید آهن مغناطیسی به عنوان یک هسته است. با این حال، چگونگی استفاده از آن نیاز به بررسی دقیق دارد. علاوه بر این، نیاز است تا سطح جاذب دو جزئی اکسید آهن/کربن فعال تولیدی از نظر تخلخل مورد بررسی قرار گیرد و عملکرد آن در زمینه تصفیه آب بررسی شود. پیش بینی می شود که استفاده از این جاذب بسیاری از مشکلات شرکت آب و فاضلاب شهری بجنورد را در زمینه طعم و بو آب برطرف می کند.

۴-۲-۲- مطالعات گذشته

- سنگ های زیتون به صورت گسترده ای به عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر قابل استفاده می باشد. به دلیل اینکه سنگ های زیتون مملو از کربن هستند (۴۰ تا ۴۵ درصد وزنی)، مطالعات گسترده ای برای تبدیل این مواد به جاذب های کربن فال صورت گرفته است. مشخص شده است که استفاده از فرآیند پیرولیز و شستشوی شیمیایی در تولید کربن فعال موثر است [۳۱].

- در پژوهش [۳۲]، از ضایعات چای برای تولید کربن فعال استفاده شد. از اسید فسفریک برای فعال سازی کربن استفاده شده است. برای جلوگیری از واکنش شیمیایی کربن فعال در حضور اکسیژن، از گاز آرگون به عنوان خلا

ساز استفاده شد. خواص سطحی کربن فعال تولید شده با استفاده از آنالیز BET، SEM، FTIR و FESEM مورد بررسی قرار گرفت. بخشی از فرآیند تحت امواج مایکروویو انجام شد. نتایج بررسی نشان داد که این فرآیند در تولید کربن فعال تحت امواج مایکروویو بسیار موثر است.

- در پژوهش [۳۳]، امکان تهیه کربن فعال از ضایعات چای با فعال سازی فیزیکی و با استفاده از بخار مورد بررسی قرار گرفت. اثرات دمای فعال سازی بر عملکرد و خواص تخلخل کربن فعال بررسی شد. با افزایش دمای فعال سازی به دلیل تجزیه سلولز و همی سلولز، بازده فرآیند کاهش یافت. سطح ویژه و حجم منافذ کربن فعال با استفاده از آنالیز BET، معادله لانگمویر و روش t-plot بررسی شد. مشخص شد که با افزایش دمای فعال سازی سطح کربن فعال تولیدی، میزان حجم تخلخل افزایش می یابد. سطح ویژه در ابتدا به میزان قابل توجهی کاهش یافت اما با افزایش زمان فعال سازی کمی افزایش یافت. حداکثر سطح ویژه در دمای فعال سازی ۸۰۰ درجه سانتی گراد با سرعت جریان آب ۰/۰۷۵ گرم در دقیقه و زمان ماند نیم ساعت به ۹۹۵ متر مربع در گرم گزارش شد.

- در پژوهش [۳۴]، کربن فعال از الیاف نارگیل با استفاده از فرآیند کربونیزه کردن و فعال سازی شیمیایی سنتز شد. نمونه در نمونه ابتدا قبل از فرآیندهای کربونیزه و فعال سازی به ترتیب در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد و ۷۰۰ درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی پیش فرآوری شد. فعال سازی شیمیایی با استفاده از هیدروکسید پتاسیم برای افزایش خواص جذب کربن فعال انجام شد. عناصر موجود در نمونه با استفاده از آنالیز EDS و SEM تایید و پیوندهای شیمیایی موجود در نمونه با استفاده از آنالیز FTIR تعیین شد. نتایج نشان داد که کربن فعال تولید شده از الیاف نارگیل، با توجه به تخلخل بالا آن، برای جذب مفید و موثر خواهد بود.

- در پژوهش [۳۵]، از مواد زیستی برای تولید کربن فعال استفاده شد. مواد زائد زیستی که در این پژوهش استفاده شد عبارتند از: قطعات چوب، پوسته نارگیل و خاک اره. این مواد با اسید فسفریک فرآوری شده و سپس در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد پیرولیز می‌شوند. تأثیر انواع مختلف شرایط فعال سازی با مقایسه نتایج جذب متیلن بلو و آنالیز تقریبی نمونه های تهیه شده بررسی شد. مناسب ترین شرایط برای تهیه کربن فعال به ترتیب ۵۰۰ درجه سانتی گراد ، ۳۶۰ درجه سانتی گراد و ۳۰۰ درجه سانتی گراد برای پیرولیز قطعه چوب ، پوسته نارگیل و خاک اره گزارش شد.

- در پژوهش [۳۶]، ذکر شده است که پساب حاوی فنل یکی از نگرانی های مهم برای بهداشت انسان و محیط زیست است. این پژوهش با هدف سنتز یک جاذب مغناطیسی جدید به عنوان نانوذرات کبالت مغناطیسی پوشش داده شده روی کربن فال برای اولین بار با راندمان بالا برای حذف فنل از نمونه های فاضلاب انجام شد. خواص فیزیکی و شیمیایی، خصوصیات مورفولوژیکی و ساختاری جاذب با استفاده از آنالیزهای EDS، FT-IR، XRD، BET، VSM و SEM مورد بررسی قرار گرفت. حذف فنل از پساب صنعتی با استفاده از این جاذب مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، اثرات pH محلول، دما، غلظت اولیه و زمان تماس بر بازده حذف فنل ارزیابی شد. معادلات تمکین، فروندلیخ و لانگمیر برای بررسی ویژگی های تعادل و جذب مورد بررسی قرار گرفت. مقدار ضریب همبستگی بالای مدل لانگمیر نشان داد که ویژگی های جذب را می توان با این مدل بهتر توصیف کرد و بالاترین ظرفیت جذب فنل شناسایی شد.

۴-۲-۳- روش انجام پژوهش

- فاز یک: مروری بر منابع (بررسی روش های تولید کربن فعال، مواد و سیستم های معرفی شده و مقایسه مزایای و معایب سیستم های کربن فعال مغناطیسی در مقایسه با سیستم های تصفیه رایج)
- فاز دوم: بررسی نوع و میزان آلاینده های موجود در آب (کاهش مواد آلی و سولفات موجود در آب)
- فاز سوم: ساخت یک دستگاه برای سنتز ذرات مغناطیسی هسته-پوسته کربن فعال/اکسید آهن از لجن خروجی تصفیه خانه (ممکن است منبع تولید کربن فعال تغییر کند، مانند استفاده از پوست گردو یا ضایعات لاستیکی)
- برای تولید ذرات مغناطیسی هسته-پوسته کربن فعال/اکسید آهن یک سیستم آزمایشگاهی مجهز به یک میکروویو و راکتور واکنش دهنده ساخته می شود. بدین صورت که لجن مورد نظر در داخل راکتور تحت امواج ماکروویو قرار می گیرد و فرآیند پیرولیز انجام می شود. از اکسید آهن به عنوان یک هسته مغناطیسی و کربن فعال به عنوان پوسته آن استفاده می شود. جاذب مورد استفاده از نقطه نظر عملکردی در تصفیه آب مورد بررسی قرار می گیرد.
- فاز چهارم: مشخصه یابی ساختاری و مغناطیسی ذرات سنتز شده (مانند آنالیزهای TEM و EDS)
- فاز پنجم: امکان سنجی و ارزیابی اقتصادی سیستم
- در این مرحله ارزیابی اقتصادی از اجرا و راه اندازی آن در مقیاس وسیع بررسی خواهد شد.
- فاز ششم: گزارش نهایی، ثبت دانش فنی و انتقال دانش فنی:
- برگزاری جلسات پایانی، انتقال دانش فنی، ثبت دانش فنی، و برنامه ریزی برای پروژه ها و همکاری های آینده.

مراجع

1. Sadik, R., et al., *Sulfate removal from wastewater by mixed oxide-LDH: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. 2015. **6**(10): p. 2895-2905.
2. Dordević, D., et al., *Hydrogen sulfide toxicity in the gut environment: Meta-analysis of sulfate-reducing and lactic acid bacteria in inflammatory processes*. Journal of Advanced Research, 2020.
3. Salman, M.S.J.A.-K.E.J., *Removal of sulfate from waste water by activated carbon*. 2009. **5**(3): p. 72-76.
4. Rahimi Pordanjani, M. and H. Piran, *Odor Removal from Wastewater*. 2017.
5. Rahmati, M., G. Yeganeh, and H. Esmaeili, *Sulfate Ion Removal From Water Using Activated Carbon Powder Prepared by Ziziphus Spina-Christi Lotus Leaf*. 2019, 2019. **66**(4): p. 11 %J Acta Chimica Slovenica.
6. Hong, S., et al., *Sulfate removal from acid mine drainage using polypyrrole-grafted granular activated carbon*. Carbon, 2014. **73**: p. 51-60.
7. Solgi, M., L. G Tabil, and L. D Wilson, *Modified Biopolymer Adsorbents for Column Treatment of Sulfate Species in Saline Aquifers*. Materials (Basel, Switzerland), 2020. **13**(10): p. 2408.
8. بیرونی، و م. آ.و.ف. میرزایی، جذب سطحی سولفات بر روی نانوذرات آهن بر بستر اکسید گرافن و کربن فعال. ۱۳۹۵.
9. فولادی، ح.، ر. مافی غلامی، و ص. قاسمی، بررسی حذف فتوکاتالیستی سولفات از پساب سنتتیک توسط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی انسان و محیط زیست.
10. Mamelkina, M.A., et al., *Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation*. 2017. **182**: p. 87-93.
11. Letelier-Gordo, C.O., et al., *Increased sulfate availability in saline water promotes hydrogen sulfide production in fish organic waste*. 2020. **89**: p. 102062.

12. Fatahi, M., et al., *Removal of Heavy Metals from Water and Wastewater Using Nanoporous SBA-15 Adsorbents*. 2021. **32**(1): p. 41-52.
13. George, R., et al., *Environmentally Benign TiO₂ Nanomaterials for Removal of Heavy Metal Ions with Interfering Ions Present in Tap Water*. *Materials Today: Proceedings*, 2016. **3**(2): p. 162-166.
14. Dargahi, A., et al., *An investigation and comparison of removing heavy metals (lead and chromium) from aqueous solutions using magnesium oxide nanoparticles*. 2016. **25**(2): p. 557-562.
15. Stefanova, R.J.J.o.E.S. and P.A. Health, *Removal of metal ions from water solutions by iron/cobalt oxide coated keramzite*. 2001. **36**(7): p. 1287-1301.
16. حسینی فرد، س.م. و ه. قربانی، حذف فلز روی از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست. ۲۰۱۸.
17. Debnath, S. and U. Ghosh, *Nanostructured hydrous titanium(IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni(II) adsorption behavior*. *The Chemical Engineering Journal*, 2009. **152**: p. 480-491.
18. Wang, J., et al., *Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010. **349**(1): p. 293-299.
19. Simeonidis, K., et al., *Magnetic separation of hematite-coated Fe₃O₄ particles used as arsenic adsorbents*. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **168**(3): p. 1008-1015.
20. Panneerselvam, P., N. Morad, and K.A.J.J.o.h.m. Tan, *Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution*. 2011. **186**(1): p. 160-168.
21. Chang, Y.-C., D.-H.J.J.o.C. Chen, and I. Science, *Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions*. 2005. **283**(2): p. 446-451.

22. Babaei, A.A., et al., *Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by nano-sized magnetite modified with SDS %J Iranian South Medical Journal*. 2015. **18**(5): p. 944-959.
23. Sahu, D., et al., *An Opinion Survey on Medical Education Technologies Prevalent And Innovative*. IOSR Journal of Dental and Medical Sciences, 2018. **16**.
24. Pan, L., et al., *Efficient Removal of Lead, Copper and Cadmium Ions from Water by a Porous Calcium Alginate/Graphene Oxide Composite Aerogel*. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2018. **8**(11): p. 957.
25. شبان, ا. د. ح. کتابچی, شبیه سازی لایه بندی حرارتی مخزن سد سیمره با استفاده از CE-QUAL-W2, 1396. *13th International Conference on Hydrology and Water Resources Engineering*.
26. Ye, J., et al., *Photocatalytic Simultaneous Removal of Nitrite and Ammonia via a Zinc Ferrite/Activated Carbon Hybrid Catalyst under UV-Visible Irradiation*. ACS Omega, 2019. **4**(4): p. 6411-6420.
27. Liu, D., Y. Mao, and L. Ding, *Carbon nanotubes as antimicrobial agents for water disinfection and pathogen control*. Journal of Water and Health, 2018. **16**(2): p. 171-180.
28. Giannakopoulou, T., et al., *Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalysts for NO_x removal*. 2017. **310**: p. 571-580.
29. Gil, A., et al., *Effect of dopants on the structure of titanium oxide used as a photocatalyst for the removal of emergent contaminants*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017. **53**: p. 183-191.
30. Almahbashi, N.M.Y., et al., *Optimization of Preparation Conditions of Sewage sludge based Activated Carbon*. Ain Shams Engineering Journal, 2021. **12**(2): p. 1175-1182.
31. Saleem, J., et al., *Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2019. **9**(4): p. 775-802.

32. Yagmur, E., M. Ozmak, and Z. Aktas, *A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy*. *Fuel*, 2008. **87**(15): p. 3278-3285.
33. Zhou, J., A. Luo, and Y. Zhao, *Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2018. **68**(12): p. 1269-1277.
34. Ohimor, E., D. Temisa, and P.J.N.J.o.T. Ononiwu, *Production of Activated Carbon from Carbonaceous Agricultural Waste Material: Coconut Fibres*. 2021. **40**(1): p. 19-24.
35. Yasin, J. and R. Pravinkumar, *Production of activated carbon from bio-waste materials by chemical activation method*. 2020. **2225**(1): p. 070005.
36. Mohammadi, S.Z., Z. Darijani, and M.A. Karimi, *Fast and efficient removal of phenol by magnetic activated carbon-cobalt nanoparticles*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. **832**: p. 154942.