

بررسی حذف فتوکاتالیستی سولفات از پساب سنتتیک توسط نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی

حدیث داودی^۱

رویا مافی غلامی^۲

صادق قاسمی^{۳*}

sadeghghasemi23@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۱۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۰۱

چکیده

از جمله مسایل جدی که در سال‌های اخیر به آن توجه گردیده است، نقش گوگرد و ترکیبات مختلف آن هم‌چون سولفات به عنوان بخشی از آلاینده‌های موجود در پساب‌های خروجی است. با توجه به این‌که امروزه استفاده از نانو مواد در تصفیه آلاینده‌های محیط بسیار مورد-توجه است، هدف از این مطالعه استفاده از نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تحت تابش UV برای حذف سولفات است. آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته انجام شد و تاثیر پارامترهای pH، مقدار نانو ذره، زمان تماس و غلظت اولیه سولفات تحت تابش لامپ-فرابنفش (۸W) مورد بررسی قرار گرفت، همچنین از متداول‌ترین ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب برای بررسی حذف سولفات و سرعت واکنش استفاده شد.

باتوجه 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. داده‌های این مطالعه تطابق خوبی با ایزوترم لانگمویر نشان دادند. آنالیز سینتیک نشان داد که حذف سولفات با مدل سینتیکی جذب مرتبه دوم مطابقت دارد. در نهایت می‌توان ادعان نمود که فرآیند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی و پرتوی فرابنفش (UV-C) می‌تواند منجر به کاهش قابل ملاحظه آلاینده سولفات از پساب گردد.

کلمات کلیدی: حذف سولفات، نانو ذره اکسید آهن مغناطیسی، فتوکاتالیست.

۱- دانشجوی دکتری محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، گروه محیط زیست، تهران، ایران.

۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، گروه محیط زیست، تهران، ایران.

۳- دانشجوی دکتری مهندسی و مدیریت منابع آب، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران. *مسئول مکاتبات)

Investigation Sulphate removal of Synthetic Wastewater by iron oxide nanoparticles

Hadis Davoodi¹

Roya Mafi Gholami²

Sadegh Ghasemi^{3*} (*Corresponding Author*)

sadeghghasemi23@gmail.com

Abstract

One of the serious issues in recent years, the role of sulfur and its various combinations like sulfate as part of pollutants in output waste. Given that today, the use of nano substances for treatment of environment pollutants is highly under attention. The purpose of this study is to use of magnetic iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4) under UV irradiation for sulfate removal.

The experiments were conducted in batch system and the effect of pH, the amount of nanoparticles, contact time and the initial concentration of sulfate under UV irradiation (8w) were examined. The most common isotherms and kinetics of adsorption were applied to analyze sulfate removal and the reaction rate.

According to the results, the maximum efficiency of sulfate adsorption was 77.92% which was obtained in pH of 7 and contact time of 90 minutes and 2 g/L of nano substances. Data for this study indicated a good correspondence with isotherms of Longmire. The analysis of kinetic indicated that nitrate removal is consistent with the second-degree kinetic adsorption model.

Finally, it should be noted that the process of photocatalytic magnetic iron oxide nanoparticles and ultraviolet (UV - C) could lead to a significant reduction in emissions of sulfate from sewage.

Key words: Sulfate Removal, Magnetic iron oxide nanoparticles, photocatalytic.

1- PhD candidate of environment, Department of Environment Engineering, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Assistant Professor of Environmental, Department of Environment Engineering, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3- PhD candidate of Water Resources Management, Young Researchers and Elite Club, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran. **(Corresponding Author)*

مقدمه

از جمله مسایل جدی که در سال های اخیر به آن توجه گردیده است، نقش گوگرد و ترکیبات مختلف آن همچون سولفات به عنوان بخشی از آلاینده های موجود در پساب های خروجی است (۱). سولفات در کارخانجات تولید فیلم و عکس، تولید باتری ها و اتومبیل کاربرد دارد و در جریان تولید محصول وارد پساب خروجی می شود. همچنین فاضلاب صنایعی نظیر چوب و کاغذ، روغن های خوراکی و پتروشیمی حاوی مقادیر بالای سولفات هستند (۲). در صنایع و واحد های تولید الکل نیز مقادیر قابل توجهی از سولفات در حدود ۴۰۰۰-۳۰۰۰ میلی گرم در لیتر شناسایی شده که با مقادیر استاندارد تفاوت شایانی دارد (۳). سولفات در محیط های آبی طی فرآیند هیدرولیز تبدیل به اسید سولفوریک می شود که عاملی بسیار خورنده و سمی برای محیط آبی می باشد (۴). سولفات به عنوان یک آلاینده شیمیایی در آب می تواند اثرات بهداشتی نامطلوبی را ایجاد نماید. اثرات سوء این آلاینده بر گروه های حساس نظیر کودکان و نوزادان کاملاً اثبات شده است. همچنین حضور مقادیر نسبتاً بالای سولفات می تواند سبب بروز اثرات نامطلوبی در فرآیندهای تصفیه ای به عنوان مداخله گر شود (۲).

فرآیندهای غشایی، شیمیایی و بیولوژیکی نظیر اسمز معکوس، الکترودیالیز، استفاده از آهک و نمک های باریوم و استفاده از فرآیندهای احیاء بیولوژیکی توسط باکتری های احیاء کننده سولفات جهت تصفیه سولفات از آب و فاضلاب پیشنهاد و استفاده می گردند (۵، ۶).

روش های فوق ضمن آن که اثرات احتمالی جانبی بر روی آب دارند از نظر اقتصادی نیز بعضاً گران قیمت هستند. در حال حاضر نانو تکنولوژی به عنوان یکی از تکنولوژی های جذاب برای تصفیه آب ظاهر شده است. مزایای استفاده از نانو مواد شامل سطح زیاد، واکنش پذیری بالا، ساخت در محل و پتانسیل بالای استفاده در تصفیه آب می باشد (۷). فرآیندهای اکسیداسیون فتوکاتالیستی توسط اکسیدهای فلزی در سال های اخیر در حذف آلاینده های آلی و عوامل میکروبی مورد

توجه ویژه قرار گرفته است. مکانیزم این فرآیند ها، تابش اشعه فرابنفش به ماده نیمه هادی و متعاقب آن برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی است. برانگیختگی الکترون باعث تولید رادیکال های هیدروکسیل در محلول های آبی می شود (۸). همچنین با رفتن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی حفره هایی در نوار ظرفیت ایجاد می شود که بسیار فعال بوده و می تواند مستقیماً با آلاینده جذب شده بر سطوح کاتالیست وارد واکنش شود یا غیر مستقیم از طریق تشکیل رادیکال هیدروکسیل این کار را انجام دهد (۹، ۱۰). نانو ذرات آهن به دلیل داشتن ساختار مولکولی و اتمی از ویژگی های مغناطیسی، مکانیکی، نور، الکتریکی، کاتالیتیکی و شیمیایی ویژه ای برخوردار است که برای تصفیه آب ها و پساب جهت حذف آلاینده ها مورد استفاده قرار می گیرد (۱۱).

بررسی های متعددی بر روی حذف انواع آلاینده ها با این نانو ذره انجام شده است. شامن و همکارانش حذف نیترات از آب در آفریقای جنوبی مورد مطالعه قرار دادند، در این مطالعه نشان دادند که ترکیبات حاوی آهن روشی برای حذف نیترات است و هم چنین مشخص شده که هر چه اندازه نانو کوچک تر باشد واکنش پذیری نانو ذرات با یون نیترات بیش تر بوده و در نتیجه میزان درصد حذف بیش تر می شود (۱۲). ناسار در سال ۲۰۱۰ بررسی کرد که نانوجاذب های مغناطیسی می توانند در حذف سریع و بازیابی سرب از پساب استفاده گردند. نانوجاذب های اکسید آهن، جاذب های مقرون به صرفه ای هستند که ظرفیت جذب بالا، سرعت جذب سریع و جدایی بسیار ساده با بازیابی دارند (۱۳) و همچنین شن و همکارانش نانو ذرات Fe_3O_4 را در ابعاد متفاوت سنتز کردند و جهت حذف فلزات سنگین نیکل، کادمیوم، مس و کروم از پساب آلوده به این فلزات استفاده کردند. نتایج نشان داد که عواملی مانند ابعاد نانو ذرات، مقدار نانو ذرات، pH، دما و زمان تماس بین نانو ذرات و پساب در فرآیند حذف آلاینده ها موثر می باشند (۱۴). با توجه به توانایی حذف آلاینده ها توسط نانو ذرات اکسید آهن، هدف از این

مطالعه بررسی حذف فتوکاتالیستی سولفات از محلول های آبی با استفاده از فرآیند Fe_3O_4/UV می باشد.

مواد و روش

آماده سازی محلول های سنتتیک

در این پژوهش نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) ساخت شرکت تحقیقات نانو مواد ایالات متحده تهیه و استفاده گردیده است همچنین از نمک سولفات روی برای ساخت محلول ها استفاده گردید. به این منظور ابتدا محلول ۱۵۰ میلی گرم در لیتر سولفات تهیه و سپس سایر غلظت های سولفات از رقیق سازی محلول تهیه شده آماده گردید. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده دارای درجه خلوص آزمایشگاهی و ساخت شرکت مرک بود و مراحل آزمایش در دمای 20 ± 0.5 درجه سانتی گراد انجام شد، همچنین در تمام مراحل آزمایش جهت جداسازی نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی از محلول، نمونه ها در مجاورت ۲ عدد آهن ربای ۱/۲ تسلا قرار گرفته و محلول صاف شده را جمع آوری و غلظت باقی مانده سولفات با روش اسپکتروفتومتری اندازه گیری مشخص گردید. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش ها حداقل سه بار تکرار گردید و میانگین داده ها و نتایج مورد استفاده قرار گرفت.

تاثیر pH بر راندمان حذف سولفات

برای تعیین pH بهینه محدوده متغیر pH بین ۳ تا ۹ انتخاب گردید. پس از تنظیم pH با استفاده از اسیدکلرید و سود ۰/۱ نرمال، با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها، مقدار ۱ گرم نانو ذره به ۱ لیتر از نمونه سولفات با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر افزوده شد و سپس ارلن ها به زیر دستگاه تابش لامپ UV (۸ وات) منتقل و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن های پیش بینی شده و در دمای آزمایشگاه عمل اختلاط انجام گردید. سپس محلول صاف شده را جمع آوری و غلظت باقی مانده سولفات با روش اسپکتروفتومتری اندازه گیری شد.

بررسی تاثیر مقدار نانو ذره بر راندمان حذف سولفات

در این مرحله به منظور تعیین مقدار بهینه نانو ذره، با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها، مقادیر ۰/۱، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم نانو ذره

اکسید آهن مغناطیسی به محلول های ۱ لیتری با غلظت اولیه سولفات ۵۰ میلی گرم در لیتر و با مقدار pH بهینه بدست آمده از مرحله اول، افزوده شد و سپس ارلن ها به زیر دستگاه تابش لامپ UV منتقل و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن های پیش بینی شده و در دمای آزمایشگاه عمل اختلاط انجام گردید. محلول صاف شده را جمع آوری و غلظت باقی مانده سولفات با روش اسپکتروفتومتری اندازه گیری شد.

بررسی تاثیر زمان تماس بر میزان حذف سولفات

در بررسی اثر زمان، با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها، پس از آماده سازی محلول های ۱ لیتری با غلظت اولیه سولفات ۵۰ میلی گرم در لیتر، مقادیر بهینه نانو ذره و pH بدست آمده از مراحل قبل در محلول ها اضافه و تنظیم گردید و نمونه ها در فواصل زمانی بین ۱۵ الی ۹۰ دقیقه از زیر دستگاه لامپ UV خارج و مورد آنالیز قرار گرفتند.

تاثیر غلظت اولیه سولفات بر راندمان حذف سولفات

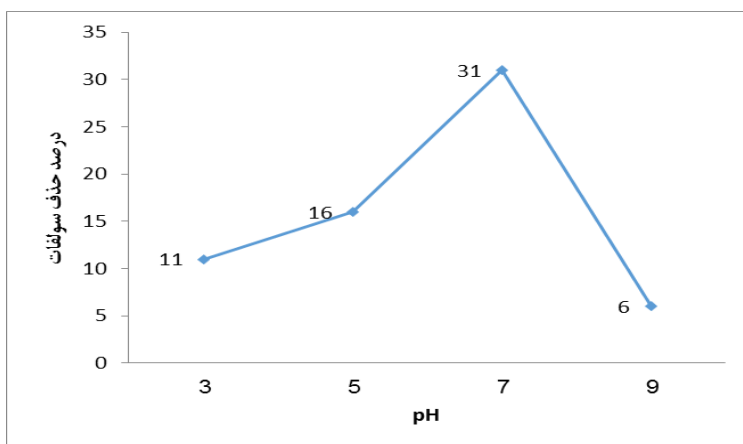
به منظور بررسی تاثیر غلظت های اولیه سولفات بر میزان حذف، با متغیر قرار دادن مقدار غلظت اولیه و ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها، محلول های ۵۰ میلی لیتر با غلظت های اولیه سولفات ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر آماده و پس از تنظیم و افزودن مقادیر بهینه pH و مقدار نانو ذره و طی زمان تماس بهینه بدست آمده در مرحله قبل، نمونه ها از زیر دستگاه لامپ UV خارج و مورد آنالیز قرار گرفتند.

نتایج و بحث

بررسی تاثیر pH بر میزان حذف سولفات

شکل شماره (۱) نتایج تاثیر pH های مختلف بر درصد حذف را نشان می دهد. بر اساس نتایج حاصله با افزایش pH تا pH برابر با ۷، راندمان حذف افزایش یافته و بعد از آن کاهش می یابد. طبق مطالعات انجام شده در pH های اسیدی تر از pH برابر با ۵، نانو ذره اکسید آهن مغناطیسی که به صورت پودر هستند، در آب محلول شده و در نهایت خاصیت فتوکاتالیستی خود را از دست می دهد. و در ادامه در pH بالاتر از pH برابر با ۷، ذرات Fe_3O_4 دارای منفی می گردند و آنیون ها (سولفات) را

دفع می کنند و موجب کاهش درصد حذف سولفات می شوند. نتایج بدست آمده با نتایج تحقیق دانشور و همکاران هم خوانی کامل دارد (۱۵).

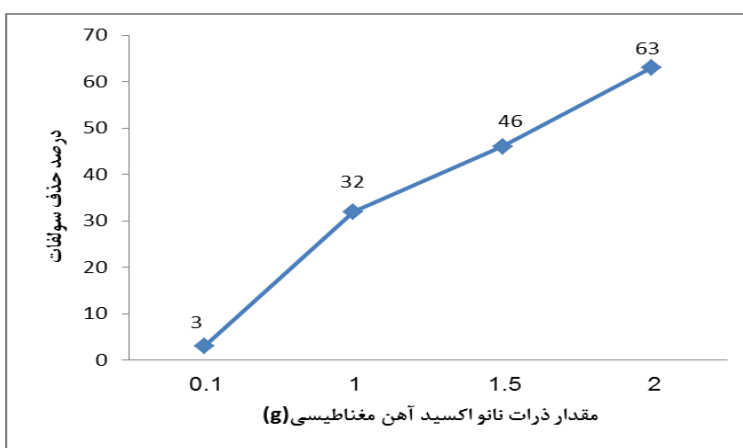


شکل ۱- تاثیر pH های مختلف بر درصد حذف سولفات

بررسی تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف سولفات

مقدار سطح تماس نانو ذرات با یون سولفات افزایش می یابد، لذا کارایی حذف افزایش می یابد. نتایج بدست آمده با مطالعه انجام شده توسط نائیج و همکاران تطابق دارد (۱۶).

نتایج حاصل از بررسی تاثیر مقدار جاذب روی حذف سولفات در شکل شماره (۲) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش میزان مقدار جاذب، درصد حذف سولفات توسط نانو ذرات اکسید آهن افزایش می یابد زیرا با افزایش مقدار ذرات نانو



شکل ۲- تاثیر مقدار جاذب مختلف بر درصد حذف سولفات

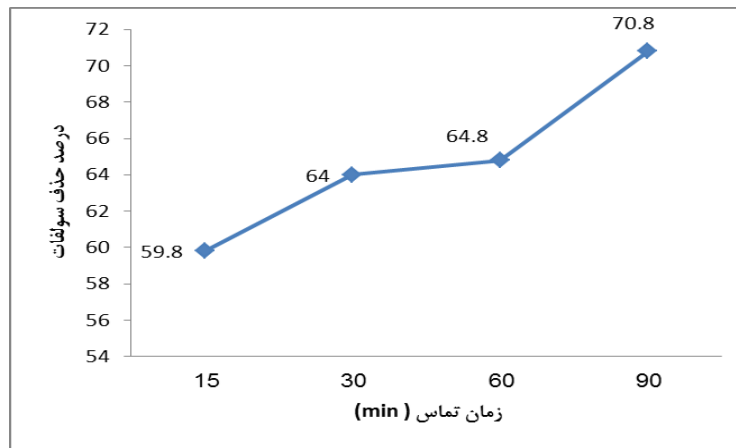
بررسی تاثیر زمان تماس بر میزان حذف سولفات

دقیقه از شروع آزمایش به حداکثر مقدار خود می رسد که علت این موضوع این است که با افزایش زمان ماند، روند برگشتگی نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی و تولید رادیکال-

نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بر میزان حذف سولفات در شکل (۳) نشان داده شده است. طبق نتایج حاصله با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش یافته و بعد از گذشت ۹۰

مشخص گردید. نتایج این قسمت از تحقیق با نتایج تحقیق پرستار و همکاران تطابق دارد (۱۷).

های آزاد هیدروکسیل کاهش افزایش می یابد. هدف از این مرحله تعیین زمان تماس بهینه بود که زمان ۹۰ دقیقه



شکل ۳- تاثیر زمان تماس های مختلف بر درصد حذف سولفات

در شکل شماره (۴) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سولفات، مقدار ماده حذف شده به ازای هر گرم نانوذره (ظرفیت حذف) و درصد حذف افزایش می یابد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه سولفات از ۲۵ به ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، میزان ظرفیت جذب از ۷/۳۳ به ۵۸/۴۴ میلی گرم بر گرم و درصد حذف از ۵۸/۴۶ به ۷۷/۹۲ درصد افزایش می یابد. این امر می تواند ناشی از افزایش مقدار آلاینده و تشکیل واکنش های بیش تر آلاینده با رادیکال های آزاد هیدروکسیل ناشی از برانگیختگی نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی باشد. نتایج این قسمت از تحقیق با نتایج تحقیق کریمی و همکاران تطابق دارد (۱۸).

بررسی تاثیر غلظت اولیه سولفات بر درصد حذف و

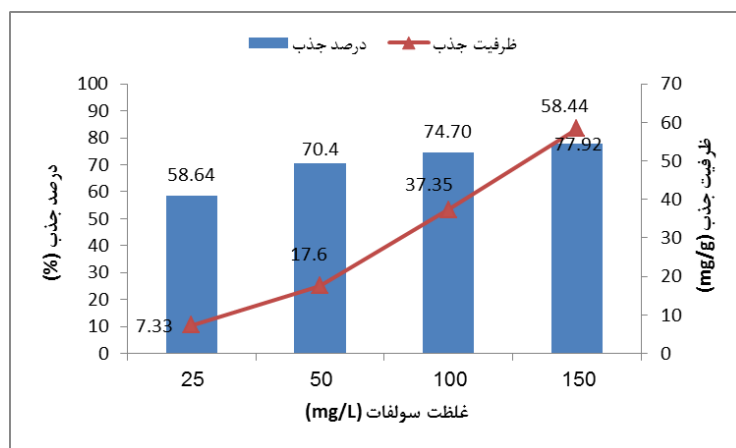
ظرفیت حذف سولفات

مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب (ظرفیت جذب) به صورت رابطه زیر تعریف می شود:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{W} \quad (1)$$

که C_0 (میلی گرم بر لیتر) غلظت اولیه ماده آلاینده، C_e (میلی گرم بر لیتر) غلظت ثانویه ماده آلاینده بعد از حذف، V حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن ماده نانو ذره بر حسب گرم می باشد.

نتایج حاصل از بررسی تاثیر غلظت اولیه سولفات بر روی حذف



شکل ۴- تاثیر مقدار غلظت های اولیه متفاوت بر ظرفیت و درصد حذف سولفات

مطالعات ایزوترم‌های حذف سولفات

بدون بعدی به نام پارامتر تعادل می‌باشد که به شکل زیر تعریف می‌شود (۲۳).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 \times C_e} \quad (۳)$$

R_L بیان‌گر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L > 1$ ، برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیر قابل برگشت پذیر $R_L = 0$ است (۲۴). نتایج حاصل از بررسی ایزوترم لانگمویر در شکل (۵) و جدول (۱) آمده است که با توجه به مقدار $R_L = 0/۲۱۲$ و ضریب همبستگی $R^2 = 0/۹۴۳۵$ بدست آمده بیان‌گر تطبیق داده‌ها بر ایزوترم لانگمویر می‌باشد.

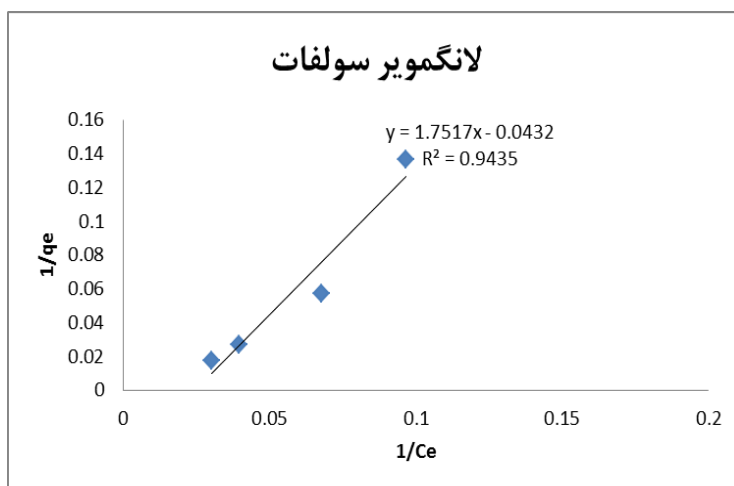
آنالیز اطلاعات حاصل از ایزوترم به منظور توسعه معادله‌ای که توسط آن بتوان طراحی لازم را انجام داد، اهمیت فراوان دارد. علاوه بر این از ایزوترم جذب می‌توان برای توصیف چگونگی واکنش ماده جذب شونده با جاذب و همچنین بهینه‌سازی مقدار کاربرد جاذب استفاده نمود (۱۹).

ایزوترم لانگمویر

شکل خطی معادله لانگمویر به صورت زیر می‌باشد (۲۰-۲۲).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_1 \times C_e} \quad (۲)$$

که q_e (میلی‌گرم در گرم) مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم نانو ذره، q_m و K_1 هم پارامترهای لانگمویر اند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت حذف و انرژی همبستگی جذب اند. مقادیر q_m و K_1 را می‌توان با رسم تغییرات $1/q_e$ بر حسب $1/C_e$ تعیین کرد. مشخصه اساسی معادله لانگمویر ثابت



شکل ۵- مدل ایزوترم لانگمویر برای حذف سولفات

ایزوترم فروندلیچ

شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر می‌باشد (۲۵-۲۷).

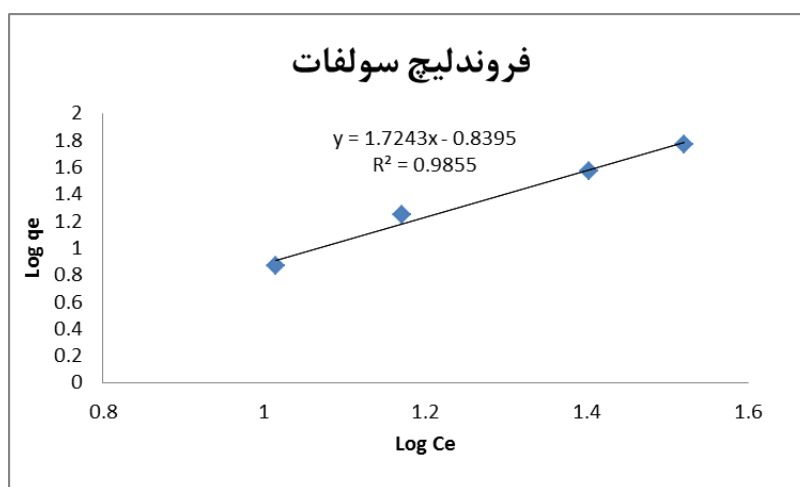
$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad (۴)$$

جدول ۱- نتایج محاسبات ایزوترم لانگمویر

q_m	۲۳/۱۴
K_1	۰/۰۲۴
R_L	۰/۲۱۲

که در آن K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد، $1/n$ شدت جذب سطحی، C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم در لیتر و q_e مقدار ماده جذب شده به ازای واحد وزن جسم جاذب بر حسب میلی گرم در گرم می باشد. از نمودار خطی $\log(q_e)$ در مقابل $\log(C_e)$ ، K_F و $1/n$ تعیین می شود که مقدار پارامتر $1/n$ بیان گر نوع فرآیند جذب است که اگر $1/n=0$ نوع جذب برگشت ناپذیر، $1/n < 1$ وضعیت جذب مطلوب و اگر $1/n > 1$ باشد وضعیت جذب نامطلوب می باشد (۲۸). نتایج حاصل از بررسی ایزوترم فروندلیچ در شکل (۶) و جدول (۲) آمده است. با توجه به مقادیر $1/n$ و ضریب همبستگی (R^2) که بدست آمده، $1/n$ در محدوده نامطلوب قرار دارد و بیان گر تطبیق نداشتن داده ها با ایزوترم فروندلیچ می باشند. نتایج بدست آمده با نتایج ارایه شده توسط حسینی و همکاران تطابق دارد (۲۹).

که در آن K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد، $1/n$ شدت جذب سطحی، C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم در لیتر و q_e مقدار ماده جذب شده به ازای واحد وزن جسم جاذب بر حسب میلی گرم در گرم می باشد. از نمودار خطی $\log(q_e)$ در مقابل $\log(C_e)$ ، K_F و $1/n$ تعیین می شود که مقدار پارامتر $1/n$ بیان گر نوع فرآیند جذب است که اگر $1/n=0$ نوع جذب برگشت ناپذیر، $1/n < 1$ وضعیت جذب مطلوب و اگر $1/n > 1$ باشد وضعیت جذب نامطلوب می باشد (۲۸). نتایج حاصل از بررسی ایزوترم فروندلیچ در شکل (۶) و جدول (۲) آمده است. با توجه به مقادیر $1/n$ و ضریب همبستگی (R^2) که بدست آمده، $1/n$ در محدوده نامطلوب قرار دارد و بیان گر تطبیق نداشتن داده ها با ایزوترم فروندلیچ می باشند. نتایج بدست آمده با نتایج ارایه شده توسط حسینی و همکاران تطابق دارد (۲۹).



شکل ۶- مدل ایزوترم فروندلیچ برای حذف سولفات

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{K_1}{2/0303} t \quad (5)$$

در این معادله q_e ظرفیت حذف نانو اکسید آهن مغناطیسی در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، q_t مقدار نانو ذره حذف شده در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و k_1 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه اول بر مبنای $1/\text{min}$ است. مدل سینتیکی مرتبه اول با رسم خطی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t بدست می آید که k_1 و q_e را از شیب و عرض از مبدا نمودار ترسیم شده و ضریب همبستگی R^2 را نیز می توان از نمودار بدست آورد. نتایج سینتیک جذب مرتبه اول سولفات در جدول (۳) و شکل (۷) نشان داده شده است. از پارامترها و نمودار می توان به این نتیجه رسید که داده ها از مدل سینتیک جذب مرتبه اول تبعیت نمی نمایند. به این دلیل که مقدار R^2 مطلوب

جدول ۲- نتایج محاسبات ایزوترم فروندلیچ

K_F	۰/۱۴۴
$1/n$	۱/۷۲۴۳

مطالعات سینتیک های جذب سولفات

یکی از مهم ترین فاکتورها برای فرآیند جذب، پیش بینی سرعت جذب می باشد. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده ی جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می دهد.

مدل سینتیکی جذب مرتبه اول

سینتیک جذب مرتبه اول را می توان به صورت زیر شرح داد (۳۰-۳۲).

می‌آید که q_e و k_2 را از شیب و عرض از مبدا نمودار ترسیم شده و ضریب همبستگی R^2 را نیز می‌توان از نمودار بدست آورد. نتایج سینتیک جذب مرتبه دوم سولفات در جدول (۴) و شکل (۸) نشان داده شده است. از پارامترها و نمودار می‌توان به این نتیجه رسید که داده‌ها از مدل سینتیک جذب مرتبه دوم تبعیت می‌نمایند. به این دلیل که مقدار R^2 مطلوب می‌باشد و مقادیر q_e بدست آمده از آزمایش با q_e محاسبه شده از طریق نمودار برابر می‌باشند. نتایج بدست آمده با نتایج بدست آمده چن و همکاران تطابق دارد (۳۴).

جدول - نتایج سینتیک جذب مرتبه اول

K_1	q_e (محاسبه شده)	q_e (آزمایش)	R^2
۰/۰۱۰۸	۲/۹۲۷	۱۷/۷	۰/۷۵۵۸

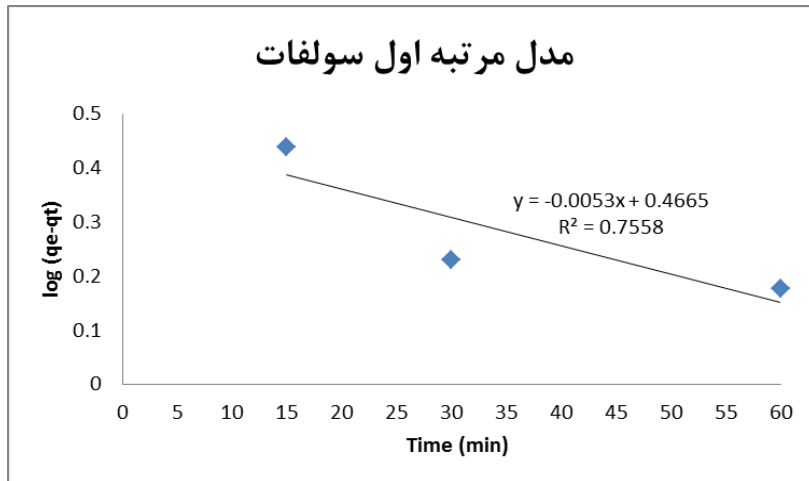
نمی‌باشد و مقادیر q_e بدست آمده از آزمایش با q_e محاسبه شده از طریق نمودار برابر نمی‌باشند.

مدل سینتیک جذب مرتبه دوم

مدل سینتیک جذب مرتبه دوم نیز از متداولترین مدل‌های تجزیه و تحلیل سینتیک واکنش‌های جذب هستند که به صورت زیر بیان می‌گردد (۷، ۳۳).

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{q_e} \right] t + \left[\frac{1}{K_2 \times q_e^2} \right] \quad (۶)$$

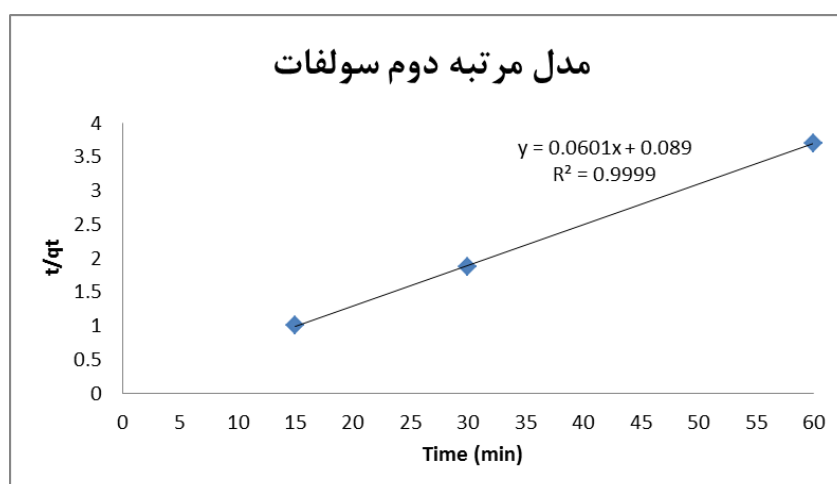
به طوری که در این معادله q_e ظرفیت حذف نانو ذرات در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، q_t مقدار سولفات حذف شده در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و k_2 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه دوم بر حسب گرم/میلی گرم/دقیقه می‌باشد. مدل سینتیک مرتبه دوم با رسم خطی t/q_t بر حسب t بدست



شکل ۷- مدل سینتیک جذب مرتبه اول

جدول ۴- نتایج سینتیک جذب مرتبه دوم

K_2	q_e (محاسبه شده)	q_e (آزمایش)	R^2
۰/۰۴۰۵	۱۶/۶۳	۱۷/۷	۰/۹۹۹



شکل ۸- مدل سینتیک جذب مرتبه دوم

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که بیشترین راندمان حذف برابر با ۷۷/۹۲ درصد است که در شرایط بهینه مقدار pH برابر با ۷، مقدار ذرات نانو ۲ گرم در لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه و مقدار غلظت اولیه سولفات ۱۵۰ میلی گرم در لیتر انجام گرفت. در نهایت می توان اذعان نمود که فرآیند فتو کاتالیستی نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی و پرتوی فرابنفش (UV-C) می تواند منجر به کاهش قابل ملاحظه آلاینده سولفات از پساب گردد. از جمله مزایای این فرآیند، عملکرد بالا، هزینه تصفیه پساب کم تر نسبت به سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، عدم تولید لجن، راهبری ساده و قابلیت کاربرد در مقیاس صنعتی می باشد.

منابع

- Water. Journal of Water & Wastewater, Vol. 25, pp. 48-56.
- Muruganathan, M., Raju, GB., Prabhakar, S., 2004. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. J Hazard Mater, Vol. 109, pp. 37-44.
- Bowell, R. A., 2004. review of sulfate removal options for mine waters. Proceedings of Mine Water, 75-88.
- Silva, A., Varesche, M., Foresti, E., Zaiat, M., 2002. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. Process Biochemistry, Vol. 37, pp. 927-35.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M., 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. Chemical Engineering Journal, Vol. 163, pp. 317-323.
- Kamat, PV., Huehn, R., Nicolaescu, R.A., 2002. "sense and shoot" approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in
- Davies, TD., 2007. Sulphate toxicity to the aquatic moss, Fontinalis antipyretica. Chemosphere, Vol. 66, pp. 444-451.
- Paula, Jr D., Foresti, E., 2009. Sulfide toxicity kinetics of a UASB reactor. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, pp. 669-675.
- Tafazzoli, M., Ganjidoust, H., Ayati, B., 2014. Study of Phytoremediation Capability in Sulfate Removal from

- 23 by Supported TiO₂ Under UV irradiation. Proc 14th Iranian Chemistry & Chemical Engineering Congress, Tehran, Iran.
- 16- Naeef, O., Mohseni Bandpi, A., Jonidi Jafari, A., Esrafil, A., Rezaei Kalantary, R., 2012. Removal of Nitrate from Water using Supported Zero-Valent Nano Iron on Zeolite. Iran. J. Health & Environ, 5(3): 343-353.
- 17- Parastar, S., Poureshg, Y., Nasser, S., Vosoughi, M., Golestanifar, H., Hemmati, S., Moradi, GR., Asadi, A., 2013. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. Journal of Health, 3(3): 54-61.
- 18- Karimi, B., Rajaei, MS., Ganadzadeh, MJ., Mashayekhi, M., Jahanbakhsh, M., 2013 . Evaluation of nitrate removal from water by Fe/H₂O₂ and adsorption on activated carbon. Arak Medical University Journal, 15(69): 67-76.
- 19- Hameed, B., Ahmad, A., Latiff, K., 2007 . Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Dyes and Pigments, 75(1):143-9.
- 20- El Nemr, A., 2009 . Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. J. Hazard. Mater, Vol. 161, pp. 132-141.
- 21- Langmuir, I., 1916. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. water. The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 106, pp. 788-794.
- 9- Al-Rasheed, RA., 2005. editor Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. 4th SWCC acquired Experience Symposium held in Jeddah.
- 10- Daneshvar, N., Aber, S., Dorraji, MS., Khataee, A., Rasoulifard, M., 2007. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. Separation and purification Technology, Vol. 58, pp. 91-98.
- 11- Ponder, SM., Darab, JG., Mallouk, TE., 2000. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. Environ Sci Technol, Vol. 34, pp.2564-2569.
- 12- Schoeman, J., Steyn, A., 2003. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. Desalination, Vol. 155, pp. 15-26.
- 13- Nassar, NN., 2010. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nano-adsorbents. J Hazard Mater, Vol. 184, pp. 538-546.
- 14- Chen, Y-H., Li, F-A., 2010. Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. J Colloid Interface Sci, 347(2):277-81.
- 15- Daneshvar, N., Salari, D., Niaei, A., Rasouli Fard, M., 2004. Immobilization of TiO₂ on glass beds and photocatalytic degradation of Rhodamin B, Malachite green and Red

- trichlorophenol from aqueous solutions by Acacia leucocephala bark. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 94:125-32.
- 29- Hosseini, SM., Farrokhian Firouzi, A., Babaei, AA., Heidarizadeh, F., 2014 . Removal of CU (II) from Aqueous Solution by modified Tea Waste with Magnetic Nanoparticles Journal of Water & Wastewater, Vol. 24, pp. 112-119.
- 30- Fan, X., Parker, D., Smith, M., 2003 . Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. Water Research, Vol. 37, pp. 4929-4937.
- 31- Largergren, S., 1898 . Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. KungligaSvenska Vetenskapsakademie ns. Handlingar, 24:1-39.
- 32- Shams Khorramabadi, G., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Jorfi, S., 2010 . Cd (II) adsorption using waste sludge from a municipap wastewater treatment system. J. of Water and Wastewater, Vol. 1, pp. 57-62.
- 33- Azizian, S., 2004 . Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. J. Colloid Interface Sci, Vol. 276, pp. 47-52.
- 34- Chen, Z., Ma, W., Han, M., 2008 . Biosorption of nickel and copper onto treated alga (Undaria pinnatifida): application of isotherm and kinetic models. J Hazard Mater, Vol. 155, pp. 327-333.
- SOLIDS. J. Am. Chem. Soc, Vol. 38, pp. 2221-95.
- 22- Saki, P., Mafi Gholami, R., Takdastan, A, 2013. Removal of cadmium from industrial wastewater by steel slag. Jundishapur Journal of Health Sciences, Vol. 5, pp. 23-33.
- 23- Gupta, S., Babu, B., 2009 . Modeling, simulation, and experimental validation for continuous Cr (VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an adsorbent. Bioresource technology, Vol. 100, pp.5633-5640.
- 24- Bayramoglu, G., Gursel, I., Tunali, Y., Arica, MY., 2009 . Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by Funaliatrogii pellets. Bioresource technology, Vol. 100, pp. 2685-2691.
- 25- Altın, O., Özbelge, HÖ., Doğu, T., 1998 . Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions. J. Colloid Interface Sci, Vol. 198, pp.130-140.
- 26- Freundlich, H., 1906 . Uber die adsorption in lasugen. J. Phys. Chem, Vol. 57, pp. 385-470.
- 27- Jaafarzadeh, N., Mengelizadeh, N., Hormozinejad, M., 2013. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using chitin extracted from shrimp shells. Jentashapir Journal of Health Research, Vol. 5, pp.131-139.
- 28- Kumar, NS., Woo, H-S., Min, K., 2012 . Equilibrium and kinetic studies on biosorption of 2, 4, 6-