مجله تحقیقات منابع طبیعی تجدیدشونده، سال پانزدهم، شماره۱ بهار و تابستان۱۴۰۳(پیاپی چهل و یک)، ص ۱۲-۱، نوع مقاله : علمی پژوهشی/۱

ارزیابی کارایی منعقد کننده نانو ذره مگنتایت عامل دار شده در حذف برخی آلاینده ها از اکوسیستم های آبی

محمدامین اردلانی [۱] و مهرداد چراغی [۲*]

۱) دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشدرشته محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.

۲) استاد گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.

*رایانامه نویسنده مسئول مکاتبات: cheraghi@iauh.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۳

چکیده

با توجه به اهمیت آب در زندگی و همچنین مسایل محیط‌زیستی، تصفیه آن از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد. یکی از مهم‌ترین روش‌های تصفیه آب و فاضلاب، منعقدسازی آلاینده‌های موجود در آب به وسیله منعقدکننده‌ها می‌باشد.هدف از این مطالعه تعیین کارآیی فرآیند انعقاد جهت کاهش اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و کل جامدات محلول با استفاده از نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲، ۴ دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین به‌عنوان منعقدکننده می‌باشد. بدین منظور، نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲، ۴ دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین به‌عنوان منعقدکننده برای حذف BOD، COD و TDS از فاضلاب شهر همدان به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شدند. خصوصیات ظاهری نانوذرات مغناطیسی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه پراش پرتو ایکس و اسپکتروسکوپی بررسی شد. آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. اثر متغیرهای pH (۱۱-۲)، دوز منعقدکننده (۸۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان اختلاط (۶۰-۲ دقیقه) و زمان ته‌نشینی (۵۰-۱۰ دقیقه) بر راندمان حذف BOD، COD و TDS بررسی گردید. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد نانوذره مگنتایت عامل‌دارشده با ۲، ۴ دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین در اشکال ظاهری کروی و در اندازه ۲۰ تا ۳۵ نانومتر هستند. نتایج به‌دست آمده نشان داد با زمان اختلاط ۲۰ دقیقه، مقدار منعقدکننده ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ته‌نشینی ۳۰ دقیقه و pH برابر با ۷، کارآیی حذف BOD، COD و TDS به ۹۸، ۹۴ و ۹۹/۲ درصد افزایش یافت. نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲، ۴ دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین می‌تواند به‌عنوان یک منعقدکننده موثر و در دسترس جهت حذف BOD، COD و TDS از فاضلاب شهری مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی، فاضلاب شهری، کل جامدات محلول، نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده.

مقدمه

آب فراوان‌ترین مایع در سطح زمین و اساسی‌ترین عنصر برای بقای موجودات است. منشاء حدود ۸۰ درصد از بیماری‌های انسان ناشی از عدم دسترسی به آب سالم است. استفاده از آب آشامیدنی سالم و گوارا یکی از مهم‌ترین فاکتورهای مصرف آب می‌باشد که از سالیان دور به آن توجه شده است. آب آشامیدنی باید از جنبه‌های مختلف دارای کیفیت مطلوبی باشد (Sillanpää *et al.*, ۲۰۱۸). معمولا این ویژگی‌ها در قالب کیفیت فیزیکی، شیمیایی، باکتریولوژیکی و رادیولوژیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. آب عامل اصلی انتقال بیماری‌های خطرناک عفونی مانند حصبه، شبه‌حصبه، وبا، یرقان عفونی، فلج اطفال و اسهال‌های خونی می‌باشد. اصولا هیچ آبی را نمی‌توان قبل از بررسی میزان پارامترهای فیزیکی و شیمیایی و اندیکس میکروبی آن با اطمینان‌خاطر به مصرف شرب رساند. بیماری‌های متهموگلوبینا، ایتای‌ایتای، میناماتا، اختلالات گوارشی، فعالیت غیرطبیعی تیروئید ناشی از وجود بیش از حد مجاز ناخالصی‌های مضر شیمیایی در آب

برای انسان می‌باشد(Bachand *et al.*, ۲۰۱۹; Zandipak *et al.*, ۲۰۲۰). اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی[۱]، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی[۲] و کل جامدات محلول[۳] از پارامترهای مورد استفاده و مهم به‌منظور تعیین آلودگی‌های آلی آب و فاضلاب است. پارامتر BOD یکی از پارامترهای مورد استفاده و مهم به‌منظور تعیین آلودگی‌های آلی آب و فاضلاب است. این پارامتر از طریق اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز میکروارگانیسم-های هوازی در حین تجزیه اجزای آلی تعین شده و در واقع مقدار BOD بیانگر مقدار مواد آلی قابل تجزیه در نمونه پساب است. از آنجایی‌که BOD با اکسیژن محلول در آب (DO) رابطه عکس دارد، مقادیر بالای BOD بیانگر شرایط فقدان اکسیژن محلول در آب خواهد بود (Eslami *et al.*, ۲۰۱۹; Gan *et al.*, ۲۰۱۹). اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) تفاوتی بین مواد بیولوژیکی و مواد غیرآلی قائل نیست. COD در حقیقت مقدار کل اکسیژن مورد نیاز برای اکسید کردن همه مواد آلی به دی اکسیدکربن و آب می‌باشد. بنابراین میزان COD همیشه از میزان BOD بیشتر است. از دیگر ویژگی‌های مهم آب کل مواد جامد محلول (TDS) است که در واقع مقدار شفافیت آب را مشخص می‌کند. مواد جامد محلول در آب ممکن است مواد آلی یا غیرآلی (مواد معدنی) باشند. هر چقدر TDS آب بیشتر باشد سبب می‌گردد که آب بو،طعم و رنگ نامطلوب‌تری به خود گیرد. اگر پسابی با BOD و COD بالا درون دریاچه، رودخانه و منابع آب طبیعی تخلیه شود، رشد باکتری‌ها و مصرف اکسیژن درون رودخانه‌ها تسریع می‌شود. سطح اکسیژن ممکن است در حدی کاهش یابد که موجب مرگ و میر ماهی‌ها و حشرات آبزی شود و همچنین باعث صدمه به اقتصادی که به آنها وابسته است، گردد. درحالی‌که مدیریت و کنترل این عوامل آلاینده نسبت به جبران صدمه وارده به بوم‌سازگان، کم هزینه-تر است (Aboubaraka *et al.*, ۲۰۱۷).

از جمله روش‌های تصفیه پساب می‌توان به روش-های بیولوژیکی هوازی و بی‌هوازی مانند لجن فعال، برکه‌های بی‌هوازی، برکه‌های اکسیداسیون، صافی چکنده و سیستم‌های ترکیبی و روش‌های فیزیکوشیمیایی اشاره کرد. اما هر یک از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی می‌باشند. معایب روش‌های زیستی شامل مصرف بالای انرژی، تولید بالای جرم سلولی، زمین مورد نیاز وسیع و هزینه بالا می‌باشند (Zhu *et al.*, ۲۰۱۲). روش‌های تصفیه هوازی انرژی زیادی مصرف می-کنند و روش‌های بی‌هوازی علی‌رغم اینکه انرژی مورد نیاز کمتری دارند اما در حذف نوتریت‌ها راندمان پایینی دارند (Verma *et al.*, ۲۰۱۲; Mateus *et al.*, ۲۰۱۸; Can *et al.*, ۲۰۱۹). در میان روش‌های فیزیکوشیمیایی، انعقاد به عنوان پیش تصفیه به‌کار برده می‌شوند. امروزه استفاده از منعقدکننده‌ها در تصفیه آب و فاضلاب بسیار رایج شده و استفاده از این مواد روبه افزایش می‌باشد که دلیل این امر می-تواند کارآیی بالای این مواد در حذف مواد معلق و کدورت از محلول‌های آبی بوده و آب یا فاضلاب را برای تصفیه در مراحل بعدی به خوبی پردازش نماید (Kim *et al.*, ۲۰۱۹; Liu *et al.*, ۲۰۱۹). از طرفی این مواد نسبتا ارزان بوده و به راحتی قابل دسترس می‌باشد. در سال‌های اخیر انواع جدیدی از مواد منعقدکننده با استفاده از نمک‌های آهن و آلومینیوم تهیه شدند. از جمله برتری‌های منعقدکننده‌های آهنی نسبت به منعقدکننده‌های متداول می‌توان به کارآیی مناسب در محدوده گسترده از pH و کارآیی بهتر در دماهای مختلف به-ویژه در دماهای پایین اشاره نمود. Chengو همکاران (۲۰۱۸) حذف ترکیبات آلی را با هیدروکسیدآهن در فرآیند انعقاد بررسی کردند و به نتایج قابل قبولی دست یافتند. Li و همکاران (۲۰۱۷) از تری‌کلریدآهن و کلریدپلی‌فریک به‌منظور حذف آلاینده‌های دارویی، حذف کربن آلی محلول و فسفر کل در فرآیند انعقاد استفاده کردند. بنابراین این مطالعه با هدف بررسی فرآیند انعقاد با استفاده از نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲، ۴ دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین به‌عنوان پیش-تصفیه برای تصفیه فاضلاب انجام شد. در این پژوهش نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲، ۴ دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین برای اولین بار با هدف حذف BOD، COD و TDS از پساب شهری سنتز شد. برای این منظور تاثیر pH، دوز منعقدکننده، زمان اختلاط و زمان ته‌نشینی مورد بررسی قرار گرفت.

---

۱ BOD
۲ COD
۳ TDS

مواد و روش‌ها

مواد و تجهیزات مورد استفاده

این مطالعه یک پژوهش بنیادی– کاربردی بوده و با توجه به ماهیت آن در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام یافته است. در این مطالعه دی‌کلریدآهن، تری‌کلریدآهن، ۲و۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین، سدیم‌دودسیل‌سولفات، آمونیاک ۲۵ درصد، اسیدنیتریک (۶۵ درصد)، اسیدکلریدریک و هیدروکسیدسدیم با خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck آلمان تهیه شد. دستگاه‌های DO متر مدل HYDRO – BIOS KIEL، BOD مترساخت شرکت زاگ شیمی، COD مترساخت شرکت زاگ شیمی، کدورت سنج‌مدل Lovibond و جارتست مدل ۹۰ JTR ساخت شرکت زاگ شیمی مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور شناسایی منعقدکننده از دستگاه SEM مدل XL۳۰ ساخت شرکت Philips، دستگاه IR مدل ۱۰,۰۱,۰۰ ساخت شرکت Perkin Elmer و XRD مدل ۳۷۱۰ PW ساخت شرکت Philips استفاده شد.

آماده کردن نانوذرات مغناطیسی مگنتایت (Fe_3O_4)

نانوذرات مورد استفاده با روش هم‌رسوبی– کاهش تهیه شدند. ۱/۶۸ گرم از تری‌کلریدآهن و دی‌کلریدآهن در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب بدون یون تحت جو گاز نیتروژن و دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد در شرایط هم زدن حل گردید و سپس ۲۰ میلی‌لیتر از آمونیاک ۳۰ درصد قطره قطره به محلول اضافه شد و رنگ محلول به سرعت از نارنجی به سیاه تغییر کرد. نانوذرات تولیدشده طبق دستورالعمل مرجع با آب دو بار تقطیر شسته شد و در نهایت توسط یک مگنت جداسازی شد (Zandipak *et al.*, ۲۰۲۰).

اصلاح نانوذراتمگنتایت با ۲و۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین

۲ گرم از نانوذرات مگنتایت سنتز شده در ۵۰ میلی‌لیتر آب سوسپانسیون شد و در ادامه با ۱۰۰ میلی‌گرم از سدیم دودسیل‌سولفات مخلوط شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین اضافه شد. محلول به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم زده شد. در نهایت مخلوط پس از تبخیر شدن، شسته شد و هوا خشک شد و در یک بطری در بسته برای استفاده‌های بعدی ذخیره شد (Sobhanardakani & Zandipak, ۲۰۱۵).

نمونه‌برداری

انجام نمونه‌برداری از فاضلاب در پایان ساعت کاری به صورت مرکب در هر ماه و همچنین از عمق ۳۰ سانتی‌متری سطح از حوضه‌های جمع‌آوری فاضلاب شهر همدان صورت گرفت. نمونه‌های تهیه شده در شرایط مناسب نگه‌داری و در دمای ۴ درجه‌سانتی‌گراد به آزمایشگاه انتقال داده شد و سپس آزمایش‌های مورد نیاز شامل اکسیژن محلول، اکسیژن مورد بیوشیمیایی، جامدات محلول کل، درجه حرارت، pH و کدورت بر اساس استاندارد متد در سال ۲۰۰۵ انجام گردید.

آزمایش‌های انعقاد

به‌منظور انجام آزمایش‌ها از دستگاه جارتست و ظروف شیشه‌ای به حجم ۱ لیتر استفاده شد. در طول اختلاط سریع، دوز مورد نظر از منعقدکننده به هر بشر اضافه شد. پس از اختلاط سریع، به سرعت آن را در فاز اختلاط آرام قرار داده و مدت زمان مورد نیاز با زمان‌سنج اندازه‌گیری شد. در این مطالعه، شدت و زمان اختلاط برای اختلاط سریع و اختلاط آهسته به‌ترتیب ۲±۱۲۰ دور در دقیقه به مدت ۲ دقیقه و ۲±۴۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه انتخاب شد. پس از اختلاط آهسته، ظروف به آرامی از دستگاه جار خارج شدند و به نمونه‌ها فرصت‌های ته‌نشینی ۳۰ دقیقه داده شد. پس از پایان مدت ته‌نشینی و جدا کردن منعقدکننده نمونه‌ای از مایع برای اندازه‌گیری پارامترهای مورد نظر (BOD، COD و TDS) گرفته شد و اندازه‌گیری هر یک از پارامترهای مورد بررسی بر اساس روش‌های ذکر شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آب و فاضلاب صورت گرفت و در نهایت کارآیی منعقدکننده در حذف پارامترهای مورد بررسی از طریق رابطه (۱) محاسبه شد (Kim *et al.*, ۲۰۱۹):

$$\text{کارآیی حذف}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times ۱۰۰ \qquad \text{رابطه (۱)}$$

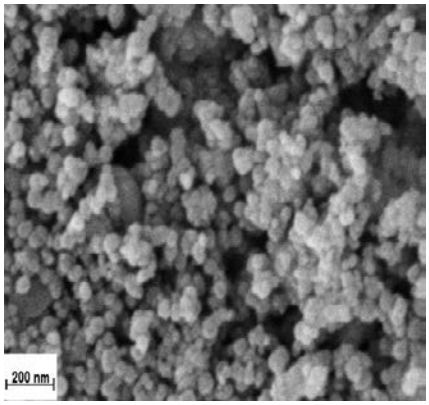
در این رابطه: C_0= غلظت اولیه آلاینده و C_e= غلظت نهایی آلاینده است.

به‌منظور بررسی اثر pH بر حذف BOD، COD و TDS توسط نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده به‌عنوان منعقدکننده، از محلول‌های HCl و NaOH ۰/۰۱ مولار در دامنه ۲ تا ۱۱ تنظیم گردید. برای بررسی دز منعقدکننده، در pH بهینه، وزن‌های مختلف از نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده به‌عنوان منعقدکننده در دامنه ۱۰ تا ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰) استفاده شد. برای بررسی زمان اختلاط بهینه، نمونه‌ها در دامنه زمانی ۲ تا ۶۰ دقیقه (۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰) تحت اختلاط قرار گرفتند. در نهایت به‌منظور بررسی زمان ته‌نشینی بهینه، نمونه‌ها در زمان‌های ته‌نشینی مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفتند.

نتایج

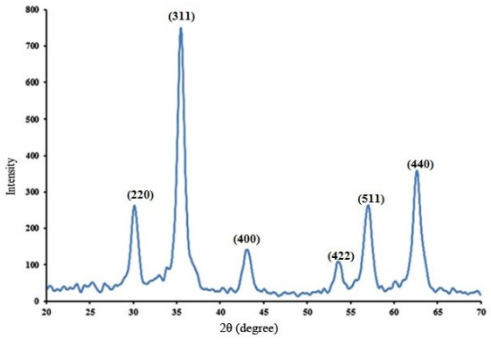
نتایج بررسی خصوصیات ساختاری منعقدکننده

در این مطالعه جهت بررسی خصوصیات ظاهری و ابعاد نانوساختار از تصاویر به‌دست آمده میکروسکوپ الکترونیروبشی استفاده گردید. شکل (۱) تصویر SEM گرفته شده از نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر، مشاهده می‌شود ذرات نانوساختار مگنتایت دارای اندازه ۲۰-۳۵ نانومتر می‌باشند.



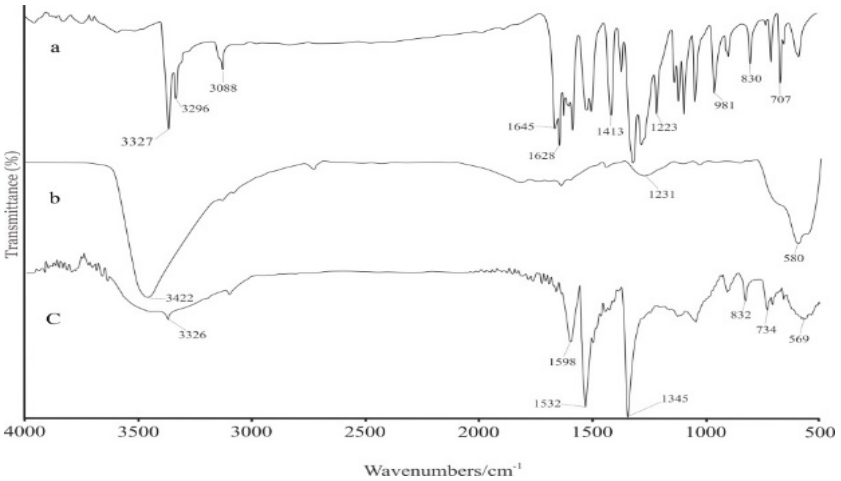
شکل ۱. تصویر SEMاز نانوذره مگنتایت عامل‌دارشده

شکل(۲) طیف به‌دست آمده از پراش اشعه X برای نانوذرهمگنتایت را نشان می‌دهد. صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به نانو ذر-همگنتایت می‌باشد.



شکل ۲. طیف به‌دست آمده از پراش اشعه X برای نانوذره مگنتایت

طیف IR نانوذره مگنتایت و ۲ و۴ -دی‌نیتروفنیل-هیدرازین و نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیترو-فنیل‌هیدرازین در شکل (۳) نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بعد از عامل‌دار کردن با ۲ و۴ -دی‌نیترو-فنیل‌هیدرازین، پیک‌های جدید در (cm^{-1}) ۱۳۴۵، (cm^{-1}) ۱۵۳۲ و(cm^{-1}) ۱۵۹۸ ظاهر می‌شود که مشخصه پیوند N-H بر روی مگنتایت می‌باشد.



شکل ۳. تصویری از طیف IR(a) ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین، (b) نانوذره مگنتایت و (c) نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی-نیتروفنیل‌هیدرازین

نتایج بررسی ویژگی‌های فاضلاب مورد مطالعه

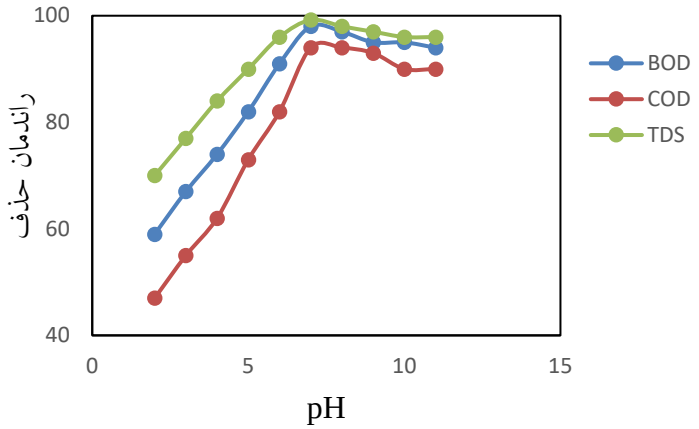
در این تحقیق به‌منظور ارزیابی فرآیند انعقاد با استفاده از نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین به‌عنوان پیش‌تصفیه برای تصفیه فاضلاب شهری و تعیین شرایط بهینه از فاضلاب واقعی استفاده شد. پس از نمونه-برداری، ویژگی‌های فاضلاب واقعی که از فاضلاب شهر همدان گرفته شده بود، اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول (۱) آمده است. مقادیر ذکر شده در جدول (۱) مقادیر میانگین هر یک از پارامترها می‌باشند.

جدول۱. مقادیر مربوط به پارامترهای مورد بررسی فاضلاب شهر همدان

پارامتر	واحد	حداکثر	حداقل	میانگین	شماره استاندارد متد/ ابزار سنجش
BOD	میلی‌گرم در لیتر	۳۰۰	۲۷۵	۲۸۷/۵	۵۲۱۰
COD	میلی‌گرم در لیتر	۶۰۰	۴۲۹	۵۰۱	۵۲۲۰
TDS	میلی‌گرم در لیتر	۱۱۵۲	۹۵۰	۱۰۲۸	۱۰۳۰
pH	-	۸/۵	۷	۷/۸	pH متر
EC	میکروزیمنس در سانتی‌متر	۱۹۵۰	۱۷۵۰	۱۸۶۱	EC متر
T	درجه سانتی‌گراد	۳۲	۲۶	۲۹	دماسنج

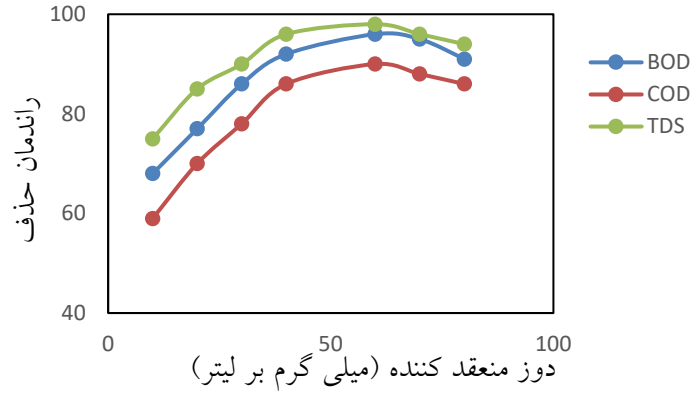
نتایج بررسی تاثیر متغیرها بر عملکرد فرآیند انعقاد BOD، COD و TDS از فاضلاب شهر همدان

نتایج حاصل از آزمایش‌های اثر pH بر راندمان حذف پارامترهای BOD، COD و TDS در فرآیند انعقاد و لخته-سازی با استفاده از منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین در شکل (۴) آورده شده است. با بررسی نتایج به‌دست آمده، مشخص می‌شود که با افزایش pH از ۲ تا ۷ کارآیی حذف BOD، COD و TDS به‌طور کلی افزایش می‌یابد.



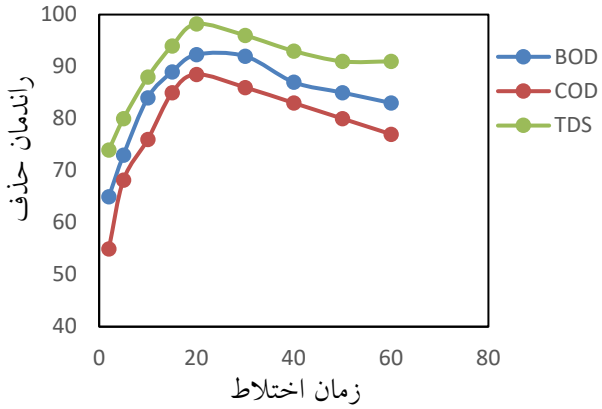
شکل ۴. تاثیرpHاولیه پساب در حذف آلاینده‌ها با استفاده از منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین

نتایج حاصل از آزمایش‌های اثر دوز منعقدکننده بر راندمان حذف پارامترهای BOD، COD و TDS در فرآیند انعقاد و لخته‌سازی با استفاده از منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین در شکل (۵) آورده شده است. نتایج بیانگر آن بود که اضافه شدن ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر از منعقدکننده برای حذف BOD، COD و TDS منجر به دستیابی به حداکثر میزان حذف می‌شود.



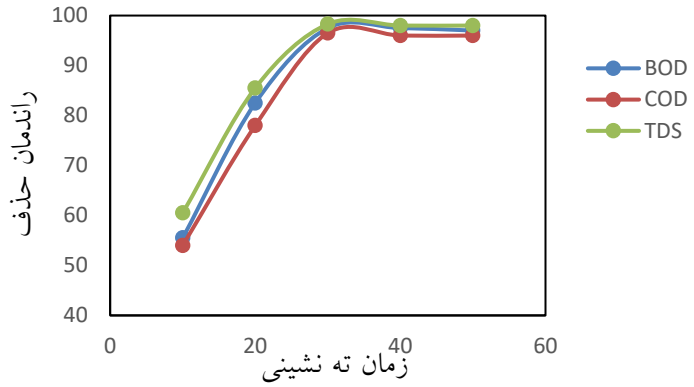
شکل ۵. تاثیر دوز منعقدکننده بر حذف BOD، COD و TDS

نتایج حاصل از آزمایش‌های زمان اختلاط بر راندمان حذف پارامترهای BOD، COD و TDS در فرآیند انعقاد و لخته‌سازی با استفاده از منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین در شکل (۶) آورده شده است. نتایج بیانگر آن بود میزان حذف BOD، COD و TDS توسط منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین تا زمان اختلاط ۲۰ دقیقه افزایش یافته و از زمان ۲۰ تا ۶۰ دقیقه کاهش می‌یابد.



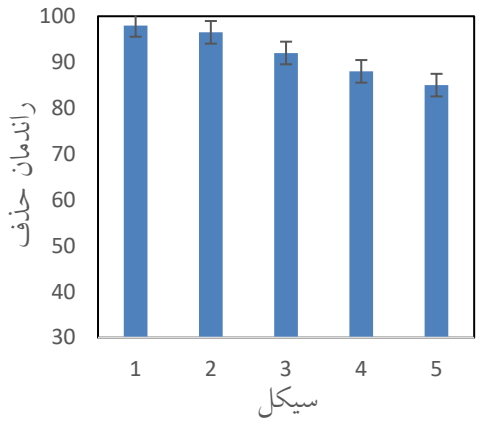
شکل ۶. تاثیر مدت زمان اختلاط منعقدکننده بر میزان حذف BOD، COD و TDS

نتایج حاصل از آزمایش‌های اثر زمان ته‌نشینی بر راندمان حذف پارامترهای BOD، COD و TDS در فرآیند انعقاد و لخته‌سازی با استفاده از منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین در شکل (۷) آورده شده است. با بررسی نتایج به‌دست آمده مشخص‌شد با افزایش زمان ته‌نشینی تا ۳۰ دقیقه کارآیی حذف به‌طور کلی افزایش می‌یابد و پس از آن ثابت می‌شود.



شکل ۷. تاثیر زمان ته‌نشینی بر میزان حذف BOD، COD و TDS

نتایج نشان داد منعقدکننده نانوذرهمگنتایتعامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین بدون تغییر در کارآیی تا پنج مرتبه قابل استفاده است (شکل ۸).



شکل ۸. قابلیت استفاده مجدد منعقدکننده

جدول ۲.مقایسه راندمان حذف منعقدکننده حاضر با مطالعات سایر پژوهشگران

منعقدکنندهآلاینده (٪)			منبع
	TDS	COD	
آلوم	–	۸۰	Guida *et al*., ۲۰۰۷
آلومینیم‌سولفات	-	۸۳/۰۵	Dotto *et al*., ۲۰۱۹
اکسید گرافن	۹۵	–	Aboubaraka *et al*., ۲۰۱۷
کلریدآلومینیم	۹۵	۹۷	Can *et al*., ۲۰۱۹
پودر دانه انار	–	۸۷	Shabanizadeh & Taghavijeloudar, ۲۰۲۳
کربن فعال	-	۶۸/۴۱	Hu *et al*., ۲۰۲۲

بحث و نتیجه‌گیری

شکل (۱) تصویر SEM گرفته شده از نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر مشاهده می‌شود ذرات نانوساختارمگنتایت دارای اندازه ۲۰–۳۵ نانومتر می‌باشند. همچنین در شکل (۲) صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به نانوذره مگنتایت می‌باشد. طیف IR نانوذره مگنتایت و ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین و نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین در شکل (۳) نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بعد از عامل‌دار کردن با ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین، پیک‌های جدید در (cm^{-1}) ۱۳۴۵،(cm^{-1}) ۱۵۳۲ و(cm^{-1}) ۱۵۹۸ ظاهر می‌شود که مشخصه پیوند N-H بر مگنتایت می‌باشد.

نتایج بررسی تاثیر pH بر فرآیند انعقاد توسط منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین بیانگر آن بود که با افزایش pH محلول تا ۷ درصد حذف BOD، COD و TDS به‌ترتیب به میزان ۹۸، ۹۴ و ۹۹/۲ درصد افزایش می‌یابد (شکل۴). pH محلول یکی از مهم‌ترین پارامترها در فرآیند انعقاد و حذف آلاینده‌ها از راه محلول‌های آبی است. فقط با استفاده از یک منعقدکننده در pH مطلوب حذف حداکثر آلاینده اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، مواد شیمیایی منعقدکننده محدوده pH مطلوب آن که در عمل انعقاد و لخته‌سازی رخ می‌دهد در کوتاهترین زمان انجام می‌شود. نتایج حاصل از مطالعه نشان داد نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین در pH اسیدی راندمان حذف کمتری نسبت به قلیایی و خنثی دارد که علت آن را می‌توان تشکیل فلوک‌های نامناسب و شکننده در pH اسیدی دانست. کارآیی حذف نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین در pH خنثی بهتر از اسیدی و قلیایی بوده است به‌دلیل اینکه فلوک‌های تشکیل شده در pH خنثی درشت‌تر از فلوک‌های تشکیل شده در pH اسیدی است، بنابراین راحت‌تر ته‌نشین می‌شوند و کارآیی حذف در pH خنثی بیشتر است. همچنین مشخص گردید pH_{pzc} نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین، ۵ است. در نتیجه در pH>۵ سطح منعقدکننده دارای بار منفی است. بنابراین نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین مواد منعقدکننده و مواد آلاینده موجود در فاضلاب عامل مهمی در افزایش درصد حذف BOD، COD و TDS است. نتایج پژوهش بیانگر آن بود که حذف BOD، COD و TDS از فاضلاب توسط منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین، وابسته به pH است، به‌طوری‌که در pH برابر با ۷، بالاترین کارآیی حذف صورت می‌گیرد. این نتایج با یافته‌های پژوهش محوی و همکاران (۱۳۹۱) و طاهریان و معماری‌پور (۱۳۹۸) که بر روی حذف BOD، COD و TDS از محیط آبی با استفاده از منعقدکننده‌های مختلف انجام شده بود، مطابقت داشت.

تعیین دوز بهینه جهت به حداقل رسانیدن هزینه‌های مصرف ماده منعقدکننده و میزان تولید لجن و نیز کسب شرایط مناسب تصفیه از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار می‌باشد. از این‌رو در مطالعه حاضر، اثر دوز منعقدکننده (نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴–دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین) در دامنه ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که از شکل (۵) مشاهده می‌شود

حداکثر راندمان حذف BOD، COD و TDS در دوز منعقدکننده ۶۰ میلی‌گرم بر لیترحاصل شد. به‌عبارت دیگر، بالاترین راندمان حذف معادل ۹۶، ۹۰ و ۹۸ درصد در دوز منعقدکننده ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌دست آمد. همچنین نتایج نشان داد افزایش بیشتر از ۶۰ میلی‌گرم بر لیتراز دوز منعقدکننده مصرفی بهبود راندمان حذف BOD، COD و TDS را به دنبال نداشت. به عبارت دیگر افزایش بیشتر دوز منعقدکننده مصرفی سبب تثبیت مجدد ذرات یا پایداری مجدد ذرات کلوییدی و برگشت بار ذرات می‌شود. نتایج تحقیقی نشان داد حذف رنگ با افزایش میزان منعقدکننده تا مقدار مشخصی در فرآیند انعقاد افزایش می‌یابد (Verma *et al.*, ۲۰۱۲). نتایج تحقیق دیگری نشان داد بالاترین کارآیی حذف آلاینده‌های آب آشامیدنی در غلظت برابر با ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر منعقدکننده (نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با گونه گیاهی گز) حادث شده است که با یافته‌های این پژوهش مطابقت دارد (Mateus *et al.*, ۲۰۱۸). همچنین، نتایج تحقیق دیگری نیزنشان داد با افزایش میزان منعقدکننده‌های سولفات‌آهن، تری‌کلریدآهن، تری‌سولفات‌آلومینیوم و تری‌کلریدآلومینیوم، کارآیی حذف COD و TOC افزایش یافته است (Can *et al.*, ۲۰۱۹).

در فرآیند انعقاد، زمان اختلاط یکی از پارامترهای مهم در واکنش‌های شیمیایی هستند. در واقع زمان اختلاط، زمان لازم برای رسیدن به بیشترین مقدار حذف آلاینده در جهت استفاده از حداکثر توان فرآیند است. نتایج بررسی تاثیر زمان اختلاط بر فرآیند حذف BOD، COD و TDS توسط منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین بیانگر آن بود که با افزایش زمان اختلاط تا ۲۰ دقیقه، کارآیی حذف BOD، COD و TDS به میزان ۹۲/۳، ۸۸/۵ و ۹۸/۲ درصد افزایش و در زمان‌های بالاتر به‌دلیل شکسته شدن فلوک‌های ایجاد شده در اثر اختلاط در دستگاه جارتست حذف BOD، COD و TDS کمتر کاهش می‌یابد (شکل ۶). با افزایش زمان اختلاط از ۲۰ به ۶۰ دقیقه افزایش چشمگیری در حذف BOD، COD و TDS صورت نمی‌گیرد، بنابراین زمان بهینه جهت فلکولاسیون ۲۰ دقیقه انتخاب شد.

در پژوهشی مشخص شد که با افزایش زمان اختلاط، کارآیی نانوذره تترا کلرید زیرکونیوم در حذف فلوراید افزایش یافته است (Gan *et al.*, ۲۰۱۹). از طرفی در تایید نتایج پژوهش حاضر، برخی پژوهشگران گزارش کردند کارآیی منعقدکننده‌های آلومینیوم و آهن در حذف کربن آلی و ترکیبات جیوه از پساب در زمان ۲۰ دقیقه حاصل شده است (Bachand *et al.*, ۲۰۱۹).

آخرین پارامتری که جهت بهینه‌سازی فرآیند انعقاد با استفاده از منعقدکننده نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین انجام گرفت، تاثیر زمان ته‌نشینی جهت رسوب لخته‌های تشکیل شده در مرحله فلکولاسیون می‌باشد. شکل (۷) روند ته‌نشینی فلوک‌ها را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. نتایج حاصل از مطالعه نشان داد در زمان تماس ۳۰ دقیقه بالاترین سرعت ته‌نشینی مشاهده شد و پس از زمان ۳۰ دقیقه، در سرعت ته‌نشینی فلوک‌ها با گذشت زمان تغییر قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد. این نتایج با یافته‌های پژوهش محوی و همکاران (۱۳۹۱)و طاهریان و معماری‌پور (۱۳۹۸) که با استفاده از منعقدکننده‌های مختلف نسبت به حذف BOD، COD و TDS از محیط آبی اقدام کردند، مطابقت دارد. برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از منعقدکننده، آزمایش‌های قابلیت استفاده مجدد مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). بدین منظور از محلول اسیدهیدروکلریدریک ۰/۱ مولار به همراه آب مقطر استفاده شد. نتایج نشان داد نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین بدون تغییر در کارآیی تا پنج مرتبه قابل استفاده بوده و در چنین شرایطی استفاده از این منعقدکننده از نظر اقتصادی قابل توجیه می‌باشد.

در جدول (۲)، بیشترین راندمان حذف نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین برای حذف BOD، COD و TDS با منعقدکننده‌های دیگر مقایسه شد. داده‌های جدول (۲) حاکی از آن است که بیشترین راندمان حذف نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل-هیدرازین بیشتر از سایر منعقدکننده‌ها است.

با توجه به نتایج، نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین که به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شد، در شرایط بهینه pH برابر با ۷، دوز منعقدکننده برابر با ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان اختلاط برابر با ۲۰ دقیقه و زمان ته-نشینی برابر با ۳۰ دقیقه از بیشترین کارآیی حذف BOD،

COD و TDS برخوردار بود. در مجموع، نتایج حاصل از آزمایش‌ها مشخص کرد نانوذره مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین قابلیت جداسازی بالا و ظرفیت انعقاد چشمگیری برای حذف BOD، COD و TDS داشته و کاربرد آن در تصفیه فاضلاب‌های شهری پیشنهاد می‌شود.از جمله محدودیت‌های پژوهش می‌توان به هزینه بالای سنتز نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل-هیدرازین و همچنین استفاده از آنها در مقیاس صنعتی اشاره کرد.

سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان با کد ۱۷۱۲۹۴۰۵۰۷۶۱۷۷۷۱۳۹۸۱۶۲۳۴ است که بدین‌وسیله نویسندگان از معاونت محترم پژوهش و فن‌آوری دانشگاه برای فراهم کردن امکانات اجرای مطالعه سپاسگزاری می‌کنند.

منابع

طاهریون، م. و معماری‌پور، ع. (۱۳۹۸) ارزیابی فرآیند انعقاد و لخته‌سازی در حذف فلزات سنگین از پساب شیمیایی مجتمع فولاد مبارکه. علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۲۱(۶): ۴۶-۶۱.

محوی، ا.ح.، دهقانی، م.ه.، کیانی‌فیض‌آبادی، ق. و بارانی، م. (۱۳۹۱) ارزیابی عملکرد سه منعقدکننده مختلف جهت تصفیه شیرابه کارخانه کمپوست اصفهان. تحقیقات نظام سلامت، ۸(۱): ۱۴۶-۱۵۵.

Aboubaraka, A.E., Aboelfetoh, E.F. and Ebeid, E.-Z.M. (۲۰۱۷) Coagulation effectiveness of graphene oxide for the removal of turbidity from raw surface water. Chemosphere, ۱۸۱(۲): ۷۳۸-۷۴٦.

Bachand, S.M., Kraus, T.E., Stern, D., Liang, Y.L., Horwath, W.R. and Bachand, P.A. (۲۰۱۹) Aluminum-and iron-based coagulation for in-situ removal of dissolved organic carbon, disinfection byproducts, mercury and other constituents from agricultural drain water. Ecological Engineering, ۱۳٤(۳): ۲٦-۳۸.

Can, O.T., Gengec, E. and Kobya, M. (۲۰۱۹) TOC and COD removal from instant coffee and coffee products production wastewater by chemical coagulation assisted electrooxidation. Journal of Water Process Engineering, ۲۸(۳): ۲۸-۳۵.

Cheng, Z., Yang, B., Chen, Q., Ji, W. and Shen, Z. (۲۰۱۸) Characteristics and difference of oxidation and coagulation mechanisms for the removal of organic compounds by quantum parameter analysis. Chemical Engineering Journal, ۳۳۲(۱): ۳۵۱-۳٦۰.

Dotto, J., Fagundes-Klen, M.R., Veit, M.T., Palacio, S.M. and Bergamasco, R. (۲۰۱۹) Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. Journal of cleaner production, ۲۰۸(٤): ٦٥٦-٦٦٥.

Eslami, H., Ehrampoush, M.H., Esmaeili, A., Salmani, M.H., Ebrahimi, A.A., Ghaneian, M.T., Falahzadeh, H. and Fouladi Fard, R. (۲۰۱۹) Enhanced coagulation process by Fe-Mn bimetal nano-oxides in combination with inorganic polymer coagulants for improving As (V) removal from contaminated water. Journal of Cleaner Production, ۲۰۸(۳):۳۸٤-۳۹۲.

Gan, Y., Wang, X., Zhang, L., Wu, B., Zhang, G. and Zhang, S. (۲۰۱۹) Coagulation removal of fluoride by zirconium tetrachloride: Performance evaluation and mechanism analysis. Chemosphere, ۲۱۸(۱): ۸٦۰-۸٦۸.

Guida, M., Mattei, M., Della Rocca, C., Melluso, G. and Meriç, S. (۲۰۰۷) Optimization of alum-coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater. Desalination, ۲۱۱(۱-۳): ۱۱۳-۱۲۷.

Hu, R., Liu, Y., Zhu, G., Chen, C., Hantoko, D. and Yan, M. (۲۰۲۲) COD removal of wastewater from hydrothermal carbonization of food waste: Using coagulation combined activated carbon adsorption. Journal of Water Process Engineering, ٤٥(۱): ۱۰۲٤٦۲.

Kim, K.-W., Shon, W.-J., Oh, M.-K., Yang, D., Foster, R.I. and Lee, K.-Y. (۲۰۱۹) Evaluation of dynamic behavior of coagulation-flocculation using hydrous ferric oxide for removal of radioactive nuclides in wastewater. Nuclear Engineering and Technology, ٥۱(۳):۷۳۸-۷٤٥.

Li, N., Sheng, G.-P., Lu, Y.-Z., Zeng, R.J. and Yu, H.-Q. (۲۰۱۷) Removal of antibiotic resistance genes from wastewater treatment plant effluent by coagulation. Water Research, ۱۱۱(٤): ۲۰٤-۲۱۲.

Liu, Y., Zhang, J., Huang, H., Huang, Z., Xu, C., Guo, G., He, H. and Ma, J. (۲۰۱۹) Treatment of trace thallium in contaminated source waters by ferrate pre-oxidation and poly aluminium chloride coagulation. Separation and Purification Technology, ۲۲۷(۳): ۱۱٥٦٦۳.

Mateus, G.A.P., Paludo, M.P., dos Santos, T.R.T., Silva, M.F., Nishi, L., Fagundes-Klen, M.R., Gomes, R.G. and Bergamasco, R. (۲۰۱۸) Obtaining drinking water using a magnetic coagulant composed of magnetite nanoparticles functionalized with Moringa oleifera seed extract. Journal of Environmental Chemical Engineering, ٦(٤): ٤۰۸٤-٤۰۹۲.

Shabanizadeh, H. and Taghavijeloudar, M. (۲۰۲۳) A sustainable approach for industrial wastewater treatment using pomegranate seeds in flocculation-coagulation process: Optimization of COD and turbidity removal by response surface methodology (RSM). Journal of Water Process Engineering, ٥۳(۷): ۱۰۳٦٥۱.

Sillanpää, M., Ncibi, M.C., Matilainen, A. and Vepsäläinen, M. (۲۰۱۸) Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. Chemosphere, ۱۹۰(۲): ٥٤-۷۱.

Sobhanardakani, S. and Zandipak, R. (۲۰۱٥) ۲,٤-Dinitrophenylhydrazine functionalized sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles for effective removal of Cd(II) and Ni(II) ions from water samples. Environmental Monitoring and Assessment, ۱۸۷(۷): ٤۱۲-٤۱۲.

Verma, A.K., Dash, R.R. and Bhunia, P. (۲۰۱۲) A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. Journal of Environmental Management, ۹۳(۱):۱٥٤-۱٦۸.

Zandipak, R., Sobhan Ardakani, S. and Shirzadi, A. (۲۰۲۰) Synthesis and application of nanocomposite Fe_3O_4@SiO_2@CTAB–SiO_2 as a novel adsorbent for removal of cyclophosphamide from water samples. Separation Science and Technology, ٥٥(۳): ٤٥٦-٤۷۰.

Zhu, Y., Hu, J. and Wang, J. (۲۰۱۲) Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. Journal of Hazardous Materials, ۲۲۱(۱): ۱٥٥-۱٦۱.

Evaluating the coagulant efficiency of functionalized magnetite nanoparticles in removing some pollutants from aquatic ecosystems

Mohammad Amin Ardalani [۱], Mehrdad Cheraghi [۲*]

۱) M.Sc. Graduated in Environmental Science, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran.
۲) Professor, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran.
Corresponding Author Email Address: cheraghi@iauh.ac.ir

Date of Submission: ۲۰۲۳/۱۰/۲۶ Date of Acceptance: ۲۰۲۴/۰۱/۰۴

Abstract

Considering the importance of water in life as well as environmental issues, its purification is of particular importance. One of the most important methods of water and wastewater treatment is the coagulation of pollutants in water by coagulants. The aim of this study was to determine the efficiency of coagulation process to reduce biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and total soluble solids (TDS) using magnetite nanoparticles functionalized with ۲,٤-dinitrophenyl hydrazine as a coagulant. This study was an empirical investigation in which ۲,٤-dinitrophenylhydrazine functionalized magnetite nanoparticles were synthesized by co-precipitation method and were used as a coagulant for the removal of BOD, COD, and TDS from Hamedanmunicipal sewage. Nanoparticles were characterized using SEM, XRD, and FTIR methods. Experiments were conducted discontinuously and the variable effects such as pH (۲-۱۱), coagulation dose (۱۰-۸۰ mg), mixing time (۲-٦۰ min), and sedimentation time (۱۰-۵۰ min) on the efficacy of BOD, COD, and TDS removal were studied. SEM image showed that the ۲,٤-dinitrophenylhydrazine functionalized magnetite nanoparticles had spherical shapes with the size of ۲۰-۳۵ nm. The obtained results showed that with ۲۰ min of mixing time, ٦۰ mg/L of coagulant, ۳۰ min of settling time and pH equal to ۷, the removal efficiency of BOD, COD and TDS increased to ۹۸٪, ۹٤٪ and ۹۹,۲٪.۲,٤-dinitrophenylhydrazine functionalized magnetite nanoparticles can be used as an effective and available coagulant to remove BOD, COD and TDS from municipal wastewater.

Keywords: BOD, COD, Functionalized magnetite nanoparticles, Municipal wastewater, TDS.