



Applied Analysis of Graphene Nanoparticle in Rotating Disk Reactor to Investigate the Reduction of Pollutants in Industrial Wastewater

Maryam Sadat Mirneamati^{1*}, Keyvan Sohrabpour², Somaye Mohammadi³

¹ Oil Pipelines and Telecommunications Company, Sari, Iran

² MSC in Chemical Engineering, Karaj Environment University, Alborz, Iran

³ Professor Assistant, Faculty of Environment, Karaj Environment University, Alborz, Iran

Received: 16 Mar 2022 Accepted: 27 Jul 2022

Abstract

In this research, it was tried to use a reactor containing plates covered with Graphene nanoparticles and placing it after the anaerobic biological treatment unit of dyeing treatment plant will reduce the pollution load for the next stages of treatment by absorbing aromatic substances resulting from the anaerobic biological destruction stage. The results of the field emission electron microscope (FE-SEM) analysis showed that the Graphene layers on the reactor plates were multi-layered. Then the effect of three parameters of effluent concentration (COD: 70, 100, 150 mg/L), pH (5, 7, 9) and temperature (20, 30 and 40 °C) on the amount of removal of aromatic compounds, COD and effluent turbidity were investigated. The results showed that high concentration of COD had faster and better absorption by Graphene than its low concentration. Among the three tested temperatures, a higher absorption rate was observed at the higher temperature. Also, with the increase of pH from 5 to 9, the amount of absorption increased. This system showed relatively good performance in absorbing aromatic substances and reducing COD. Optimum conditions of reactor performance were determined as COD: 150 mg/L, pH = 9 and temperature 40 °C.

Keyword: Dyeing Wastewater Treatment, Graphene, Rotating Biological Contactor, Aromatic Compounds, Surface Adsorption.

* mirneamati.m.1993@gmail.com

Please Cite This Article Using:

Mirneamati, M.S., Sohrabpour, K., Mohammadi, S., “Applied Analysis of Graphene Nanoparticle in Rotating Disk Reactor to Investigate the Reduction of Pollutants in Industrial Wastewater”, Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 78, pp. 57-70, In Persian, (2022).

تحلیل کاربردی نانوذره‌ی گرافن در راکتور دیسک چرخان جهت بررسی میزان کاهش آلاینده‌ها در پساب‌های صنعتی

مریم سادات میرنعمتی^{۱*}، کیوان سهراب پور^۲، سمیه محمدی^۳
^۱ کارمند فنی شرکت خطوط لوله و مخابرات نفت منطقه شمال
^۲ کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه محیط زیست کرج، البرز، ایران
^۳ استادیار، دانشگاه محیط زیست کرج، البرز، ایران
دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۲۵ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۰۵

چکیده

در این پژوهش سعی شده است با استفاده از راکتور حاوی صفحات پوشیده شده با نانوذرات گرافن و قرار دادن آن بعد از واحد تصفیه بیولوژیکی بی‌هوازی تصفیه‌خانه رنگرزی بار آلودگی برای مراحل بعدی تصفیه با جذب مواد آروماتیک حاصل از مرحله تخریب بی‌هوازی بیولوژیکی کاهش یابد. نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی رویی انتشار میدانی (FE-SEM) نشان داد که لایه نشانی گرافن بر روی صفحات راکتور به صورت چندلایه بوده است. سپس تاثیر سه پارامتر غلظت ورودی پساب (۱۵۰، ۱۰۰، ۷۰ mg/L COD)، pH (۵، ۷ و ۹) و دما (۲۰°C، ۳۰ و ۴۰) روی میزان حذف ترکیبات آروماتیک، COD و کدورت پساب بررسی شد. نتایج حاصل نشان دادند که غلظت بالای COD جذب سریع‌تر و بهتری توسط گرافن نسبت به غلظت‌های پایین آن داشت. از بین سه دمای مورد آزمایش، در دمای بالا میزان جذب بیشتری مشاهده شد. همچنین با افزایش pH از ۵ به ۹، میزان جذب افزایش پیدا کرد. این سیستم در جذب مواد آروماتیک و کاهش COD عملکرد نسبتاً خوبی از خود نشان داد. شرایط بهینه عملکرد راکتور غلظت COD: ۱۵۰ mg/L، pH برابر ۹ و دمای ۴۰°C تعیین شد.

کلمات کلیدی: تصفیه‌ی پساب رنگرزی، گرافن، راکتور دیسک چرخان، ترکیبات آروماتیک، جذب سطحی.

* mirnemati.m.1993@gmail.com

۱- مقدمه

خروج رنگدانه‌ها از پساب‌های صنعتی به خصوص صنایع رنگرزی، الکل‌سازی و کاغذسازی که یکی از مهمترین آلوده کننده‌های محیط‌زیست محسوب می‌شوند، حائز اهمیت می‌باشد، زیرا در غلظت‌های ناچیز به خوبی قابل مشاهده بوده و رنگ پساب را تغییر می‌دهند [۱ و ۲]. اکثر این رنگدانه‌ها سمیت کمی دارند اما هنگامی که به مواد دیگری تجزیه می‌شوند، می‌توانند بسیار سمی و خطرناک باشند. وجود این رنگدانه‌ها اکسیژن‌خواهی شیمیایی (^1COD) پساب خروجی را افزایش می‌دهد. حذف آلودگی‌های آلی مانند رنگدانه‌های آزو که تقریباً دو سوم رنگدانه‌های تولیدی در جهان را تشکیل می‌دهند از طریق شکست بی‌هوازی پیوند آزو^۲ (-N=N-) در تصفیه‌ی بیولوژیکی به خوبی امکان‌پذیر است که منجر به رنگ‌زدایی مطلوبی از رنگدانه می‌شود اما ترکیبات آروماتیک به عنوان محصول نهایی تولید خواهد شد که بدین ترتیب بار آلاینده و COD در پساب خروجی افزایش یافته که منجر به کاهش بازده فرایند تصفیه‌ی بیولوژیکی بی‌هوازی و خروج مواد سمی می‌شود [۳ و ۴]. فناوری‌های متعددی نظیر لخته‌سازی شیمیایی، اکسیداسیون پیشرفته، اولترافیلتراسیون و جذب برای تصفیه پساب وجود دارد که در میان آن‌ها، جذب به دلیل آسانی عملیاتی، بازده بالا، حداقل ضایعات و هزینه‌های مناسب ابتدایی و عملیاتی توجه پژوهشگران را به سمت خود جلب کرده است [۵-۸]. مواد پایه کربنی مانند گرافن^۳، کربن فعال^۳ و نانولوله‌های کربنی^۴ به دلیل پایداری شیمیایی، اشکال ساختاری متنوع و سطح فعال بالایی که دارند، توانسته‌اند جایگاه خود را به عنوان جاذب‌هایی بسیار مناسب نزد پژوهشگران بدست آورند [۹]. بنظر می‌رسد گرافن، تک‌لایه‌ای مسطح از اتم‌های کربن بهم چسبیده در شبکه‌ای لانه زنبوری و دو بعدی، به عنوان عضو جدیدی از خانواده‌ی نانوکربن‌ها، با داشتن خواص بی‌نظیری مانند مقاومت حرارتی بسیار زیاد، مساحت سطح بالا، آبگریز بودن و قدرت و دوام بالا می‌تواند جایگزین مناسبی برای دیگر مواد پایه کربنی باشد [۱۰ و ۱۱]. مزیت استفاده از گرافن قابلیت جذب آن برای مواد شیمیایی با حلقه‌های بنزنی از طریق برهمکنش‌های قوی π - π است، قابلیت انتخاب‌پذیر بودن جذب باعث می‌شود تا گرافن جاذبی نوید بخش جهت حذف ترکیبات دارای این حلقه‌ها باشد [۱۲ و ۱۳]. هدف از این پژوهش، بررسی عملکرد گرافن به عنوان جاذب در راکتور دیسک چرخان جهت حذف مواد آروماتیک حاصل از تصفیه بی‌هوازی پساب رنگرزی می‌باشد. از این‌رو تاثیر سه پارامتر غلظت ورودی و مقدار اسیدیتته و دما روی میزان حذف ترکیبات آروماتیک و کدورت بررسی خواهد شد. از راکتور دیسک چرخان دارای این مزیت است که سطح تماس گرافن با پساب افزایش پیدا کرده، نیاز به جمع‌آوری گرافن از پساب خروجی از بین رفته و فرایند جذب در محیطی کاملاً کنترل شده و قابل اطمینان از جهت شرایط عملیاتی انجام خواهد شد. همچنین مقاومت بالا در برابر شوک دبی، کاهش مصرف انرژی برق نسبت به روش‌های بیولوژیکی و راه‌اندازی در بازه زمانی کوتاه و راندمان بالا اشغال فضای کم و هزینه‌های نسبتاً اندک اولیه و عملیاتی استفاده از راکتور می‌تواند آنرا به انتخابی مناسب برای صنایع کوچک تبدیل کند و بطور کلی هزینه‌های تهیه گرافن برای پوشش صفحات بیولوژیکی و همچنین انتقال اکسیژن محدود برای فاضلاب‌های با بار آلودگی زیاد و کنترل محدود بر روی فرایند و ایجاد بو بد از جمله معایب استفاده از این روش برای تصفیه فاضلاب به شمار می‌آید. در سالهای اخیر آقای جدید و همکاران به

¹ Chemical Oxygen Demand (COD)

² Azo

³ Activated carbon

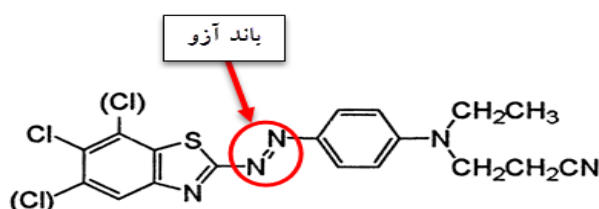
⁴ Carbon Nano-tubes

بررسی جذب سطحی ترکیبات آروماتیک از پساب‌ها با ترکیبات نانوذره گرافن پرداخته و به نتایج مطلوبی در کاهش میزان آلاینده‌ها دست یافته‌اند که به شرح زیر می‌باشد، میزان بهینه‌ی قابلیت جذب آلاینده‌ها ۷۵/۸ درصد تعیین شد [۲۰]. همچنین آقای ماتیس و همکاران در سال ۲۰۱۳ به بررسی جاذب‌ها برای کاهش مقدار فلزات سنگین و آروماتیک‌های موجود در فاضلاب‌ها پرداخته و نهایتاً استفاده از گرافن و ترکیبات آن را برای حذف آروماتیک‌ها، روشی بهینه ارایه داده‌اند [۲۱].

۲- آزمایشات

۲-۱- مواد

گرافن مورد استفاده در این پژوهش خریداری شده از ACS Materials, USA با $650 \text{ m}^2/\text{g}$ مساحت سطح BET و حلال DMF از MERCK, Germany می‌باشند. پساب مورد استفاده در پژوهش از کارخانه رنگرزی ناجیان و از خروجی تصفیه‌ی بی‌هوازی دوم تصفیه‌خانه تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت. رنگ غالب ورودی به تصفیه‌خانه Disperse scarlet G-S بوده که در کلاس رنگ‌های تک‌آزو قرار می‌گیرد و در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختارمولکولی رنگ Disperse scarlet G-S و باند آزو در آن

۲-۲- لایه‌نشانی گرافن

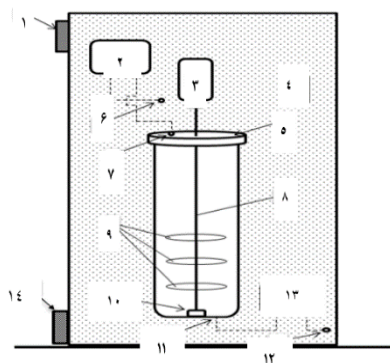
جهت لایه‌نشانی گرافن از روش لایه‌نشانی دورانی^۵ استفاده شد. میکا، به دلیل دارا بودن سطحی کاملاً صاف و هموار به عنوان پایه‌ای برای لایه‌نشانی انتخاب گردید. مقدار مشخصی از گرافن در ۱۰ ml حلال DMF حل شده و عمل لایه‌نشانی ابتدا به مدت ۱۵ ثانیه با سرعت دورانی ۵۰۰ rpm و سپس با سرعت ۹۰۰ rpm صورت گرفت.

۲-۳- راکتور دیسک چرخان

راکتور طراحی شده در این پژوهش دارای بدنه‌ای از جنس پلکسی‌گلاس به ارتفاع ۵۰ cm و قطر داخلی ۹ cm با حجم مفید ۳/۹ L و حجم عملیاتی ۲ L می‌باشد. میله‌ای از جنس استیل ضدزنگ به عنوان محور آن در نظر گرفته شد که بر روی آن سه دیسک فلزی به قطر ۶ cm، که قابلیت جدا شدن از محور را دارند قرار گرفتند. جریان در راکتور به صورت شعاعی بوده و در طراحی آن از اصل $\frac{D}{T} = 0.2-0.6$ بهره گرفته شد که در آن D قطر دیسک و T قطر مخزن می‌باشد. جهت تعیین فاصله دیسک از کف راکتور در طراحی استاندارد این فاصله حداقل $\frac{1}{3}$ قطر مخزن در نظر گرفته می‌شود که برای راکتور طراحی شده در پژوهش برابر ۳/۴ cm بوده است. همچنین فاصله‌ی هر دیسک از یکدیگر، طبق طراحی‌های استاندارد از ۱/۵ برابر قطر دیسک بیشتر و در حدود ۱۰ cm می‌باشد [۱۴]. درب بالایی راکتور از جنس پلکسی‌گلاس بوده و بصورت رزوه‌ای به بدنه‌ی راکتور متصل است. جهت دوران محور و در نتیجه دیسک‌ها، از

⁵ Spin coating

یک موتور گیربکس دار که قدرت دورانی بین ۱-۳۰ دور بر دقیقه ایجاد می کند به همراه دیمر کنترل کننده ی سرعت دوران GX-U geared motors, China استفاده شد. موتور بوسیله ی یک نگه دارنده ی آلومینیومی به بدنه ی استراکچر^۷ راکتور متصل شد. برای پمپاژ خوراک به درون راکتور و خارج کردن پساب از درون آن، از دو دوزینگ پمپ^۷ کشور ترکیه (Antech Per-A 6L/0.5B Turkey) استفاده شد که یکی در بالای استراکچر جهت پمپ کردن خوراک به درون راکتور و دیگری در پایین استراکچر جهت خارج کردن پساب از آن قرار گرفت. دو مخزن پلاستیکی نیز جهت نگهداری خوراک و پساب خروج در پشت استراکچر راکتور به آن متصل شدند. شماتیک راکتور در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- شماتیک راکتور طراحی شده. (۱) مخزن ذخیره خوراک (۲) پمپ ورودی (۳) الکتروموتور (۴) دیمر تنظیم کننده ی دور موتور (۵) درب راکتور (۶) ورودی از مخزن خوراک (۷) ورودی خوراک به راکتور (۸) محور (۹) دیسکها (۱۰) قطعه ی نگهدارنده ی محور (۱۱) خروجی پساب از راکتور (۱۲) خروجی پساب به مخزن (۱۳) پمپ خروجی (۱۴) مخزن ذخیره پساب خروجی

۲-۴- آزمایشات جذب

۰/۰۱ گرم گرافن درون ۱۰ mL حلال حل شده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه به خوبی به هم زده شده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه تحت اولتراسون قرار گرفت. از تمام محلول بدست آمده برای لایه نشانی ۴ صفحه ی میکا استفاده شد. بدلیل شکننده بودن صفحات میکا، از دیسکهای استیل ضدزنگ به عنوان نگهدارنده ی این صفحات درون راکتور بهره گرفته شد و صفحات میکا با استفاده از چسب آکواریوم به دیسکهای فلزی متصل گردیدند. جهت بررسی اثر غلظت های متفاوت بر درصد حذف مواد آروماتیک، از میزان اکسیژن خواهی شیمیایی در غلظت های مختلف بهره گرفته شد و برای سه غلظت ۷۰، ۱۰۰، ۱۵۰ mg/L و COD: ۷ و pH=۷ و دما ۴۰°C آزمایش ها تکرار شد. دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و برای آزمودن تاثیر پارامتر دما بر میزان جذب آروماتیکها و کاهش COD انتخاب شدند. pH=۷ و غلظت COD: ۱۵۰ mg/L و ثابت در نظر گرفته شد. جهت کنترل دما از یک گرمکن الکتریکی آکواریوم برای گرم کردن و ثابت نگه داشتن دمای پساب ورودی استفاده شد. خوراک ورودی به راکتور و همچنین پساب درون آن به طور منظم جهت بررسی دمایی توسط یک دماسنج پایش می شد.

⁶ Ultrasonic

جهت بررسی تاثیر pH بر درصد حذف آروماتیک‌ها و کاهش COD، آزمایشات در سه pH مختلف ۵، ۷ و ۹ و دمای ثابت ۴۰°C و غلظت ثابت COD: ۱۵۰ mg/L انجام شد. طبق آنالیز پساب، pH خروجی بی‌هوازی دوم برابر ۷/۱ بوده و برای اسیدی و قلیایی کردن آن به ترتیب از H₂SO₄ و NaOH استفاده گردید. برای بررسی pH از دستگاه سنجش خودکار pH (pH Meter BASIC 20+ Crison, EU) استفاده شد.

پساب، با خصوصیات مورد نیاز از نظر دما، غلظت و pH به مقدار کافی تهیه شد و میزان ۲ لیتر از آن درون راکتور قرار گرفت. پس از اضافه کردن پساب به راکتور، به سرعت محور و دیسک‌های متصل به آن درون راکتور جای گرفته، الکتروموتور به محور متصل شده و پمپ‌ها و الکتروموتور روشن شدند. در تمام طول آزمایش جهت پایش درجه حرارت پساب، از یک دماسنج برای بررسی دما در مخزن خوراک و داخل راکتور استفاده شد. در بازه‌های زمانی معین از خروجی راکتور نمونه‌گیری شد و نمونه‌ها درون یخچال قرار گرفتند تا در انتهای آزمایش، مورد آنالیز قرار بگیرند. تمامی آزمایشات با سه بار تکرار انجام پذیرفت.

۲-۵- آنالیزها

برای اندازه‌گیری COD از استاندارد APHA 5220 D استفاده شد که به نام رفلاکس بسته شناخته می‌شود. جهت بررسی میزان حذف آروماتیک آمین‌ها از پساب طیف‌سنجی فرابنفش-مربی به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفوتومتر (T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instruments Ltd) انجام شد و در محدوده طیف ۱۹۹ تا ۹۰۰ نانومتر توسط دستگاه صورت گرفت. برای آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR^۷) با استفاده از دستگاه Bruker vector33, Germany، پساب به مدت ۲۴ ساعت درون آن و در دمای ۵۰°C قرار داده شد و پس از خشک شدن به روش قرص KBr مورد آنالیز قرار گرفت. از دستگاه کدورت‌سنج خودکار AL450T-IR ساخت انگلستان در دمای محیط جهت انجام این آزمایش استفاده گردید. نمونه‌ها درون شیشه‌های مخصوص دستگاه کدورت سنج قرار گرفته و عدد کدورت بر واحد NTU خوانده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی رویشی انتشار میدانی (FE-SEM^۸, w440) (HITACHI) S4160, Japan در دما و رطوبت محیط جهت انجام این آنالیز مورد استفاده قرار گرفت. محدوده‌ی بزرگنمایی دستگاه از ۳۰ μm تا ۵۰۰ nm و تحت ولتاژ ۲۰ kV بود.

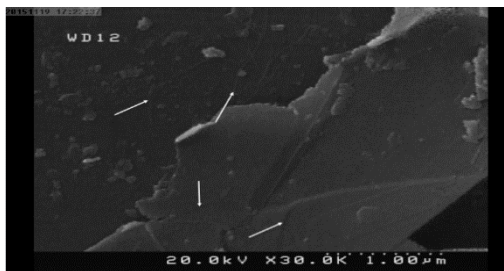
۳- بررسی نتایج

۳-۱- بررسی لایه‌نشانی گرافن

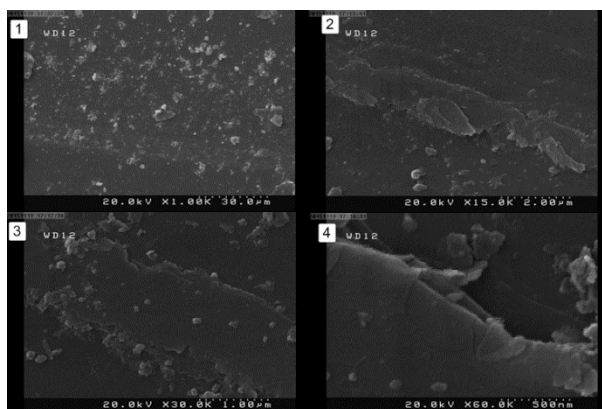
نتایج حاصل از آنالیز FE-SEM (شکل ۳) نشان دادند که لایه‌نشانی به‌خوبی انجام شده است. فلش‌های موجود در این شکل محل‌های چین‌خوردگی روی سطح گرافن، که یکی از مشخصه‌های آن است را نشان می‌دهند. همچنین در شکل ۴ کاملاً مشخص است که لایه‌نشانی به صورت چندلایه بوده و سطح را فرا گرفته است. چین‌خوردگی‌های سطح ورقه‌ی گرافن، نشان از با هم پیوند برقرار کردن ورقه‌های تک‌لایه‌ی گرافن دارد.

⁷ Fourier Transform-Infra Red

⁸ Field Emission-Scanning Electron Microscopy



شکل ۳- تصویر FE-SEM از سطح ورقه‌ی میکاپوشیده شده توسط گرافن. فلش‌ها محل چین خوردگی روی سطح گرافن را نشان می‌دهند.



شکل ۴- تصاویر SEM از سطح ورقه‌ی میکا پوشیده شده توسط گرافن در مقیاس (۱) $30 \mu\text{m}$ پراکندگی و پوشانیده شدن سطح میکا توسط گرافن به خوبی مشخص است (۲) $2 \mu\text{m}$ حالت لایه لایه‌ی گرافن بر روی میکا و تشکیل ورقه‌های گرافن بر سطح آن نشان داده شده است (۳) $1 \mu\text{m}$ نمایی نزدیک تر از ورقه‌های میکا را نشان می‌دهد (۴) $500 \mu\text{m}$ نزدیک ترین نمای ممکن از ورقه‌های گرافن که توسط میکروسکوپ الکترونی رویشی گرفته شد.

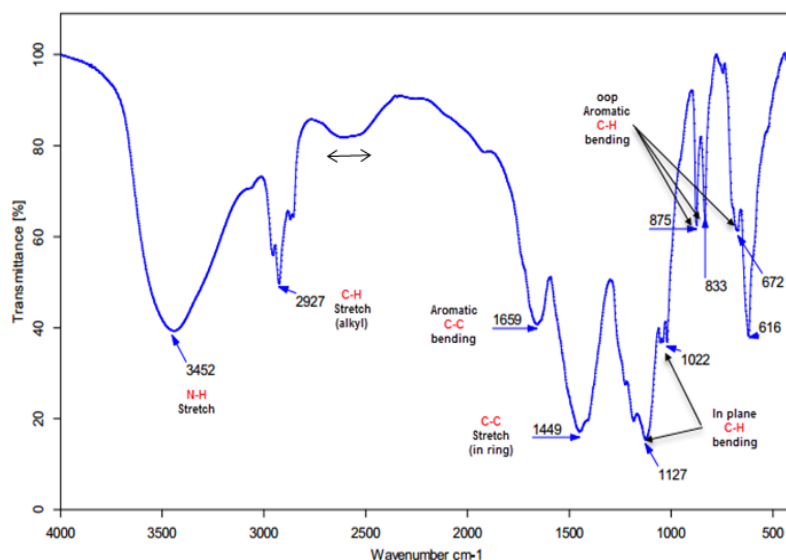
۲-۳- بررسی آنالیزهای پساب

جهت شناسایی خصوصیات نمونه‌ی پساب تهیه شده، آنالیزهایی صورت گرفت که در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- خصوصیات نمونه پساب تهیه شده از واحدهای مختلف تصفیه‌خانه رنگرزی ناجیان

عنوان	توضیحات
رنگ	Disperse scarlet G-S
کدورت پساب ورودی	346 NTU
کدورت پساب بی‌هوازی دوم	172 NTU
کدورت خروجی تصفیه‌خانه	17.8 NTU
COD پساب ورودی	3000 mg/L
COD پساب بی‌هوازی دوم	600 mg/L
COD خروجی تصفیه‌خانه	100 mg/L
pH پساب ورودی	11.8
pH پساب بی‌هوازی دوم	7.1
pH خروجی تصفیه‌خانه	7.1

همچنین از نمونه پساب آنالیزهای FT-IR و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV/VIS^۹) گرفته شد. همانگونه که از شکل ۵ مشخص است، در آنالیز FT-IR، یکی از بازه‌هایی که مواد آروماتیک را از دیگر موادی که دارای حلقه‌های آروماتیکی نیستند مجزا می‌سازد، بازه‌ی جذب $675-900\text{ cm}^{-1}$ است که به آن باند خارج صفحه یا به اختصار "oop"^{۱۰} می‌گویند. جذب در بازه‌ی $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ به دلیل نوسانات پیوندهای کربن-کربن (C-C) در حلقه‌های آروماتیکی می‌باشد که در تصویر به وضوح نشان داده شده است. باندهای جذب در بازه‌ی 1000 تا 1200 cm^{-1} به دلیل پیوندهای C-H درون صفحه^{۱۱} می‌باشد، البته در بیشتر موارد مشاهده‌ی این باندها با کمی دشواری همراه می‌باشد. در ناحیه‌ی پهنی که با فلش دوطرفه مشخص شده است، احتمال وجود اورتن حلقه آروماتیک، گروه NH_3^+ و احتمالاً گروه $\text{C}\equiv\text{N}$ که در ساختار رنگ وجود داشته می‌باشد که همپوشانی تمام این پیک‌ها منجر به پیک پهن و کشیده از تقریباً 2300 تا 2600 شده است. پیک دوتایی در ناحیه 2927 و تقریباً 2960 به کششی نامتقارن و متقارن CH_3 و دوتایی ناچیز پیش از این دو پیک کششی، به کششی متقارن و نامتقارن CH_2 مربوط می‌شود. پیک پهنی که بعد از طول موج 3000 شروع شده است مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H آمونیوم و C-H آروماتیک است که همپوشانی شده اند [۱۵]. با این تفاسیر، آمین آروماتیک به دلیل وجود سولفیت هیدروژن در پساب به صورت آمونیوم در آمده است.



شکل ۵- تصویر FT-IR از نمونه پساب خروجی از مرحله بی‌هوازی دوم تصفیه پساب کارخانه رنگرزی که به‌عنوان خوراک راکتور مورد استفاده قرار گرفت. پیک‌ها و تفسیر کوتاه آن‌ها در تصویر مشخص شدند.

آنالیز طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، در محدوده طول موج $190-900\text{ nm}$ صورت گرفت. از آنجاییکه لاندای جذب مواد آروماتیک در ناحیه‌ی فرابنفش و از طیف 200 تا 350 اتفاق می‌افتد، این ناحیه جهت بررسی امکان وجود مواد آروماتیک در پساب مورد بررسی قرار گرفت [۱۶]. طبق این آنالیز مشخص گردید که در پساب مواد آروماتیک وجود داشته که در مراحل پیشین تصفیه حذف نشده است. بالاترین جذب در طول موج 326 nm مشاهده شده و از این طول موج جهت بررسی کیفی درصد حذف مواد آروماتیک بهره گرفته شد.

^۹ Ultra Violet/Visible

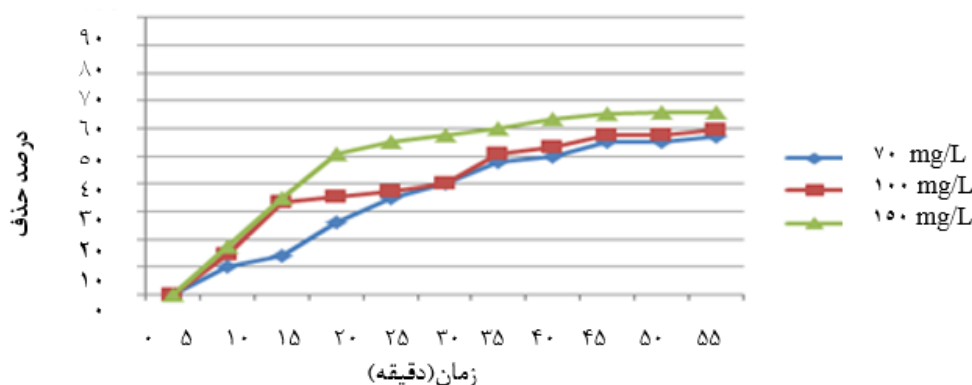
^{۱۰} out-of-plane band

^{۱۱} In-plane bending

۳-۳- بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر کارایی جذب

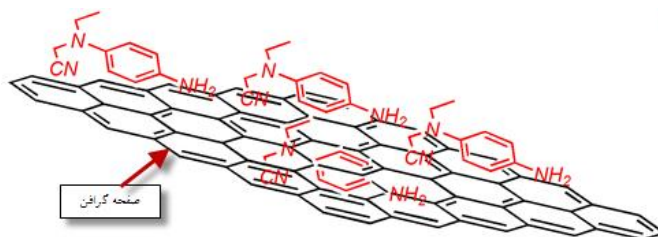
۳-۳-۱- غلظت COD

شکل ۶ نشان می‌دهد که میزان کاهش COD با افزایش غلظت پساب، افزایش می‌یابد. روند کاهش برای تمامی غلظت‌ها در دقایق ابتدایی شدید بوده اما به تدریج و با گذشت زمان این روند حالت ثابت به خود می‌گیرد. در غلظت 150 mg/L در دقایق ابتدایی به دلیل بالا بودن نسبت غلظت پساب به سطوح آزاد گرافن در دیسک‌ها، جذب به سرعت صورت گرفته و در دقایق ابتدایی تقریباً تمام سطوح گرافن از مواد آلاینده پوشانیده می‌شوند [۱۷]. تا ۲۵ دقیقه پس از شروع فرایند جذب، بیش از نیمی از کل جذب انجام شده و پس از آن این روند بسیار کند می‌شود تا جایکه در دقایق ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ تقریباً حالت ثابت به خود گرفته، نمودار به حالت خطی درآمده و دیگر تقریباً جذبی صورت نمی‌گیرد. در غلظت‌ها ۷۰ و 100 mg/L در دقایق ابتدایی روند مشابهی از کاهش COD مشاهده می‌شد، اما این روند کمی آهسته‌تر از غلظت 150 mg/L بوده و به اندازه‌ی آن شدید نبود. یکی از دلایلی که بر روند سرعت جذب برای غلظت‌های بالای پساب تاثیر می‌گذارد، گرادیان غلظتی است که در پساب از فاز مایع به فاز جامد (جاذب) ایجاد می‌شود. در غلظت بالا این گرادیان غلظت بسیار زیاد بوده و به همین دلیل سرعت جذب و میزان جذب بالا است، اما با کاهش غلظت از قدرت گرادیان غلظتی کاسته شده و سرعت جذب کاهش پیدا می‌کند. درصد‌های کاهش COD پساب برای غلظت‌های (150 mg/L ، 100 mg/L ، 70 mg/L) به ترتیب برابر با ۵۴، ۵۷ و ۶۲ درصد بوده است.



شکل ۶- درصد حذف COD برای غلظت‌های مختلف خوراک

پیش‌تر هم اشاره شد که جذب بر روی گرافن از طریق برهمکنش‌های $\pi-\pi$ بین گرافن و مواد آروماتیک می‌گیرد. شکل ۷ شماتیک این روند را نشان می‌دهد. میزان جذب مواد آروماتیک به صورت کیفی و از شدت جذب آن‌ها در آنالیز طیف سنجی فرابنفش-مرئی بدست آمد. از بررسی داده‌ها میزان حذف مواد آروماتیک برای غلظت‌های (150 mg/L ، 100 mg/L) به ترتیب برابر با $25/6$ ، $27/1$ و 29 درصد بدست آمد. با بررسی روند جذب مواد آروماتیک، می‌توان دریافت که گرادیان غلظت این مواد در پساب یکی از علت‌هایی است که می‌تواند بر سرعت و میزان جذب موثر باشد. سطح فعال گرافن در تمامی غلظت‌ها به یک میزان ویکسان می‌باشد اما در غلظت بالا، گرادیان غلظت به عنوان عامل پیش‌برنده جذب، باعث می‌شود روند جذب سریع‌تری را شاهد باشیم.

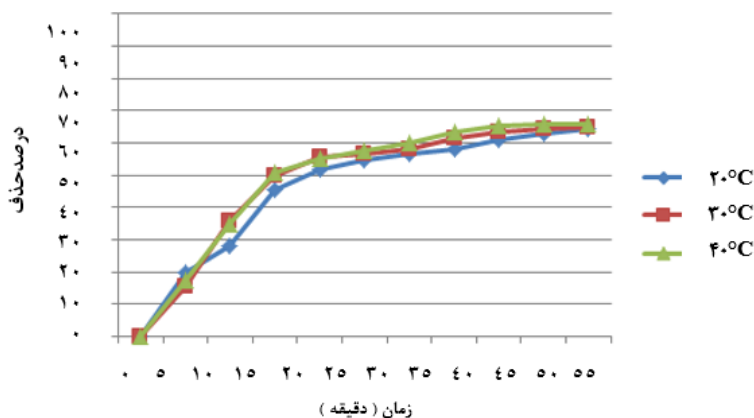


شکل ۷- شماتیک جذب بر روی گرافین

کدورت‌سنجی به وسیله‌ی دستگاه کدورت‌سنج خودکار AL450T-IR ساخت انگلستان دردمای محیط انجام شد. درصد کاهش کدورت برای غلظت‌های متفاوت به صورت ۲٪، ۱۱/۵٪ و ۱۳/۹٪ به ترتیب برای غلظت‌های (۱۵۰ mg/L، ۱۰۰، ۷۰) بدست آورده شدند.

۳-۲-۳- دما

آزمایشات برای دماهای مختلف در pH=۷ و غلظت ۱۵۰ mg/L انجام شدند. دردمای درجه ۴۰ سانتی‌گراد درصد حذف در حدود ۶۶٪ بوده که بالاترین درصد بدست آمده در دماهای مختلف آزمایش بود. درصد حذف برای دماهای ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد تفاوت چندانی با یکدیگر نداشته و به ترتیب برابر با ۶۴/۲٪ و ۶۴/۶٪ می‌باشد. شکل ۸ این روند افزایش درصد حذف را نشان می‌دهد. دردمای بالا، میزان جنب و جوش مواد آلاینده در پساب بیشتر می‌باشد و بیشتر می‌باشد و به همین دلیل امکان برخورد آن‌ها به سطح گرافین و جذب روی آن بالاست. اما هنگامی که دما پایین آورده می‌شود، از مقدار این تحرکات در پساب کاسته شده و در نتیجه میزان جذب کاهش پیدا می‌کند. میزان درصد حذف مواد آروماتیک از پساب برای دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برابر با ۲۴٪ می‌باشد که بسیار بیشتر از دو دمای دیگر آزمایش، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد هر کدام با درصد حذف به ترتیب برابر ۱۳/۲٪ و ۱۳/۶٪ می‌باشد. ممکن است در اثر افزایش دما، گرافین دچار تورم شده و لایه‌ها از هم باز شوند. این تورم باعث می‌شود تا فضا و در نتیجه سطح بیشتری برای جذب درون ساختار داخلی جاذب ایجاد شود که باعث می‌شود مولکول‌های بزرگ بیشتر به داخل گرافین نفوذ کرده و در آن جذب شوند. به این روند میان‌افزایی^{۱۲} می‌گویند که یکی از عواملی است که بر جذب تاثیر گذاشته و بازده را افزایش می‌دهد [۱۸]. درصدهای کاهش کدورت ۱۳/۹٪، ۱۲/۲٪ و ۱۰/۸٪ به ترتیب برای دماهای ۴۰، ۳۰ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بدست آمدند.

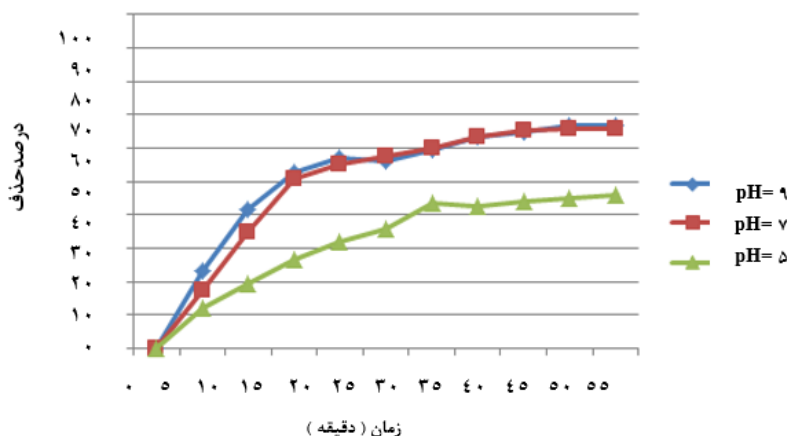


شکل ۸- درصد حذف COD برای دماهای مختلف خوراک

¹² Intercalation

۳-۳-۳- تغییرات pH

با افزایش pH از ۵ به ۷، میزان درصد حذف به طرز چشمگیری افزایش پیدا می‌کند. درصد کاهش COD در pH=۵ برابر با ۴۶٪ بوده که در pH=۷ این مقدار به ۶۶٪ می‌رسد. به دلیل وجود یون‌های H^+ در pH پایین و منفی بودن بار سطحی گرافن، رقابت بین مواد آلاینده و یون‌های دارای بار مثبت ایجاد شده و جذب کل کاهش پیدا می‌کند. با افزایش pH به ۷، میزان یون‌های مثبت ناشی از pH به شدت کاهش پیدا کرده و جذب تنها برای مواد آلاینده‌ی موجود در پساب صورت می‌گیرد. با افزایش pH به ۹ گروه‌های هیدروکسیل موجود افزایش پیدا کرده و جذب اندکی بیشتر می‌شود [۱۹]. در شکل ۹ روند افزایش درصد حذف از pH=۵ تا pH=۷ نشان داده شده است. وجود یون‌های مزاحم H^+ و ایجاد رقابت جهت جذب سطحی بر روی گرافن باعث شده تا درصد حذف مواد آروماتیک برای pH=۵ تنها ۱۳٪ باشد، درحالی‌که این عدد برای pH‌های ۷ و ۹ به ترتیب برابر ۲۳/۵٪ و ۲۴/۱٪ بوده‌است. میزان کاهش کدورت پساب در pH ۷ و ۹ نسبت به pH=۵ زیاده‌تر بوده به طوریکه کاهش در pH=۵ برابر ۹/۳٪ و کاهش در pH=۷ برابر ۱۳/۹٪ است.



شکل ۹- درصد حذف COD برای pH های مختلف خوراک

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای نخستین بار از راکتور صفحه چرخان گرافنی پس از یک فرایند تصفیه‌ی بیولوژیکی بی‌هوازی جهت کاهش بار آلاینده‌های آروماتیک بهره‌گرفته شد. با استفاده از لایه‌نشانی گرافن بر روی صفحات میکا و استفاده از آنها در راکتور، دیگر احتیاجی به جمع‌آوری گرافن از پساب تصفیه‌شده نبوده و امکان آلوده‌کردن پساب با این نانوذره از بین رفته است که یکی از مزیت‌های بسیار مهم استفاده از این فرایند می‌باشد.

در ابتدا تاثیر غلظت COD بر روند جذب مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش غلظت پساب، در دقایق ابتدایی میزان جذب سریع بوده و تقریباً نیمی از کل جذب تا دقیقه‌ی ۵۰ از آزمایش حاصل شد. سپس از شدت این کاهش در دقایق آخر کاسته شد، که به دلیل اشباع شدن سطوح فعال گرافن در راکتور بود. برای غلظت‌های پایین‌تر پساب حتی تا دقایق آخر نیز شاهد جذب بوده که می‌توان انتظار داشت با افزایش زمان، درصد حذف بهتری به دست آید. در غلظت‌های بالا، گرادیان غلظت به سرعت باعث جذب مواد آروماتیک بر روی گرافن شده، اما در غلظت‌های پایین این اثر چندان مشهود نمی‌باشد. تاثیر سه دمای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بر روی میزان جذب بررسی شد. به دلیل افزایش تحرک مولکول‌ها در دماهای بالاتر، جذب بیشتر بود. همچنین جذب بهتر در این دما می‌تواند به علت تورم

علت تورم گرافن و امکان نفوذ مولکول‌ها به داخل لایه‌های گرافنی نیز باشد. این تورم در اثر افزایش دما، در دماهای پایین اتفاق نیافتاده و جذب کمتری حاصل می‌شود. ممکن است در اثر افزایش دما، گرافن دچار تورم شده و لایه‌ها از هم باز شوند. این تورم باعث می‌شود تا فضا و در نتیجه سطح بیشتری برای جذب درون ساختار داخلی جذب ایجاد شود که باعث می‌شود مولکول‌های بزرگ بیشتر به داخل گرافن نفوذ کرده و در آن جذب شوند. به این روند میان-افزایی^{۱۳} می‌گویند که یکی از عواملی است که بر جذب تاثیر گذاشته و بازده را افزایش می‌دهد [۲۰]. بررسی اثر تغییرات pH بر روی فرایند جذب نشان داد که در pH پایین به دلیل تجمع یون‌های H^+ در پساب، رقابت برای جذب بر سطوح گرافن که دارای بار منفی هستند بسیار شدید بوده، به طوری که یون‌های H^+ به سرعت محل‌های فعال سطح گرافن را اشغال کرده و مانع جذب مواد آلاینده در پساب بر روی آن شد. در pH برابر ۹ به دلیل به وجود آمدن گروه‌های هیدروکسیل، جذب بهتری صورت گرفت، اما این تاثیر آنچنان نبود که طراحی خاص تجهیزات در محدوده بازی به جذب آلاینده‌ها ترجیح داده شود. اثرات تغییر هر کدام از متغیرهای غلظت، دما و pH بر حذف آروماتیک موجود در پساب نیز بررسی شد. در دمای بالا، غلظت بالای پساب و pH بالا میزان حذف آروماتیک‌ها بیشتر از دیگر آزمایشات بوده است. درصد حذفی که برای آروماتیک‌ها در شرایط بهینه حاصل شد برابر با ۲۴/۱٪ بود که به نسبت گرافن مصرفی و بار آلودگی پساب می‌تواند نتیجه‌ی رضایت‌بخشی باشد. بررسی طیف جذبی فرابنفش - مرئی نشان می‌دهد جذب در دقایق ابتدایی به صورت جذب سطحی که فرایندی سریع است اتفاق افتاده و از دقایق ۲۰ - ۳۰ به بعد جذب با ساز و کار نفوذ به داخل لایه‌های گرافنی انجام شد که فرایندی کند است. از بررسی داده‌ها این گونه مشخص شد که افزایش غلظت و دما بر کارایی جذب اثر مثبت داشته و حذف COD را بهبود می‌بخشند. در غلظت‌های بالا، نسبت - پساب به سطوح فعال گرافن و گرادیان غلظت عوامل پیش‌برنده‌ی جذب بوده و در دماهای بالا افزایش جنبش مولکولی و تورم لایه‌های گرافن این اثر را داشته است.

از نظر تغییرات کدورت نیز سیستم پیشنهادی کاهش کدورت ۳۸٪ برای غلظت‌های مورد آزمایش را داشته است. این میزان کاهش کدورت توسط جذب بر سطح گرافن تا حدی به دلیل عدم قابلیت جذب مواد شیمیایی مختلف که طی فرایندهای رنگرزی وارد پساب شده‌اند و یا منعقدکننده‌هایی مانند آلوم است که در مراحل پیشین تصفیه به کار برده شده و این میزان جذب نیز مربوط به آروماتیک‌های موجود در پساب و مواد قابل جذب احتمالی دیگر در آن می‌باشد. شرایط بهینه عملکرد راکتور غلظت 150 mg/L COD، $pH=9$ و دمای 40°C تعیین شد.

¹³ Intercalation

منابع

- [1] Tantemsapya, N., Wirojanagud, W., and Sakolchai, S., "Removal of color, COD and lignin of pulp and paper wastewater using wood ash", *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, Vol. 26 (Suppl. 1), pp. 1-5, 2004.
- [2] Inbook, Rashed, M. N., 2013, Organic pollutants - monitoring, risk and treatment, *licensee InTech.*, Chap. 7, pp. 167-172.
- [3] Muhammad, A., Shafeeq, A., Butt, M. A., Rizvi, Z. H., Chughtai, M. A., and Rehman, S., "Decolorization and removal of COD and Bod from raw and biotreated textile dye bath effluent through advanced oxidation processes (Aops)", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, No. 03, pp. 453-459, 2008.
- [4] Ozdemira, O., Armagan, A., Turan, M., and Celik, M. S., "Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals", *Dyes and Pigments*, Vol. 62, pp. 49-52, 2004.
- [5] Kumar Gupta, V., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T. A., and Barakat, M. A., "Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 193-194, pp. 24-32, 2017.
- [6] Yang, X., Li, J., Wen, T., Ren, X., Huang, Y., and Wang, X., "Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 422, pp. 118-123, 2013.
- [7] Pokhrel, D., and Viraraghavan, T., "Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review", *Science of the Total Environment*, Vol. 333, pp. 37-40, 2004.
- [8] Muthuraman, G., and Palanivelu, K., "Selective extraction and separation of textile anionic dyes from aqueous solution by tetrabutyl ammonium bromide", *Dyes and Pigments*, Vol. 64, pp. 251-255, 2005.
- [9] Dastgheib, S. A., Karanfil, T., and Cheng, W., "Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters", *Carbon*, Vol. 42, pp. 547-550, 2004.
- [10] Ramesha, G. K., Vijaya Kumara, A., Muralidhara, H. B., and Sampath, S., "Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 361, pp. 270-275, 2011.
- [11] Singh Raman, R. K., Chakraborty Banerjee, P., Lobo, D. E., Gullapalli, H., Sumandasa, M., Kumar, A., Choudhary, L., Tkacz, R., Ajayan, P. M., and Majumder, M., "Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating", *Carbon*, Vol. 5, pp. 4040-4044, 2012.
- [12] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., and Ning Lau, C., "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Lett.*, Vol. 8, pp. 902-905, 2008.
- [13] Guven Apul, O., Wang, Q., Zhou, Y. and Karanfil, T., "Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon", *Water Research*, No. 47, pp. 1648-1654, 2016.
- [۱۴] دارابی، علی، انبیاء، منصور، ۱۳۸۴، "اصول طراحی مخازن همزن دار (میکسرها)"، دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [15] Merlic, C. A. and Fam, B. C., "WebSpectrs: problem in NMR and IR spectrometry", UCLA Department of Chemistry and Biochemistry, 2000.
- [16] Pinheiro, H. M., Touraud, E., and Thomas, O., "Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters", *Dyes and Pigments*, Vol. 61, pp. 121-135, 2004.
- [17] Elsagh, A., Moradi, O., Fakhri, A., Najafi, F., Alizadeh, R. and Haddadi, V., "Evaluation of the potential cationic dye removal using adsorption by graphene and carbon nanotubes as adsorbents surfaces", *Arabian Journal of Chemistry*, pp. 1-8, 2014.

- [18] Wu, T., Cai, X., Tan, S., Li, H., Liu, J., and Yang, W., "Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 173, pp.144-149, 2011.
- [19] Li, Y. H., Liu, T., Du, Q., Sun, J., Xia, Y., Wang, Z., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H., and Wu, D., "Adsorption of cationic red X-GRL from aqueous solutions by graphene: equilibrium, kinetics and thermodynamics study", *Chem. Biochem. Eng. Q.*, Vol. 25(4), pp. 483-490, 2011.
- [۲۰] جدید، علی، شهبواری، شاداب، ۱۳۹۹، "بررسی جذب سطحی فنل از پساب با استفاده از نانو جاذبگرافن"، دانشگاه صنعتی شریف، تصویر سلامت، ص.ص ۳۸۰-۳۶۸.
- [21] Kyzas GZ, Deliyanni EA, Matis KA, "Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 89(2), pp. 196-205, 2014.