



## حذف همزمان نیترات و فسفات از آب توسط فرایند انعقاد الکتریکی با الکتروالومینیومی پوشش داده شده با نانوذرات ZnO

شیمای ترابی نژاد یزدی، محمد دلنواز\*

دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۲۸  
بازنگری: ۱۴۰۰/۰۴/۱۹  
پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۰۸  
ارائه آنلاین: ۱۴۰۰/۰۵/۱۹

### کلمات کلیدی:

انعقاد الکتریکی  
نیترات و فسفات  
سل-ژل  
ولتامتری چرخه‌ای  
ZnO

**خلاصه:** استفاده بیش از حد از کودهای نیتروژن دار باعث حضور آلاینده‌های معدنی نظیر فسفات و نیترات در منابع آب‌های زیرزمینی می‌شود. با توجه به خطرات حضور این ترکیبات در آب، یافتن روشی مناسب جهت حذف همزمان این آنیون‌ها از منابع آبی بسیار حائز اهمیت است. هدف از این مطالعه، استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی و بررسی اثر پارامترهای سختی، فاصله الکتروود، نوع پوشش‌دهی الکتروود با نانوذرات و اثر ولتامتری چرخه‌ای به عنوان متغیر در شرایط غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از دو آلاینده، دانسیته جریان ۲۲/۵ آمپر بر متر مربع، pH برابر ۶ و زمان ماند ۴۰ دقیقه بر حذف نیترات و فسفات به صورت همزمان است. بهترین بازده حذف فسفات و نیترات در فاصله ۲ سانتی‌متری بین الکتروودها به ترتیب ۹۳/۸ و ۷۸ درصد و در سختی ۶۵ میلی‌گرم بر لیتر کرنات کلسیم به میزان ۹۹/۳ و ۸۶ درصد به دست آمد. جهت بهبود فرایند انعقاد الکتریکی و کاهش سرعت غیرفعال شدن آند آلومینیومی، الکتروودها با نانوذرات ZnO به روش سل-ژل پوشش‌دهی شدند. صحت پوشش‌دهی الکتروود با نانوذرات ZnO توسط آنالیزهای SEM، EDX و XRD ارزیابی شد. برای بررسی اثر پوشش‌دهی نانوذرات از آزمایش ولتامتری چرخه‌ای استفاده گردید. نتایج حاکی از بهبود ۲۰۲/۴۴ درصدی شدت جریان الکتریکی در الکتروود اصلاح شده بود.

### ۱- مقدمه

گسترش صنایع مختلف، ارتقا بهداشت عمومی و بهبود رفاه جامعه باعث افزایش مصرف آب و کاهش ذخایر آبی شده است. ورود بیش از حد فاضلاب به منابع آبی باعث از بین رفتن همین منابع محدود آب خواهد شد. سفره‌های آب زیرزمینی از مهم‌ترین منابع تامین آب برای مصارف شهری، صنایع و کشاورزی به شمار می‌آیند. آلودگی آب زیرزمینی در اثر عوامل متعددی مانند استفاده از کودهای نیتروژن دار در کشاورزی، فضولات حیوانی، پسماند جامد شهری، مکان‌های دفن زباله، مخازن فاضلاب، مواد آلی خاک و فاضلاب خانگی و صنعتی اتفاق می‌افتد. در مناطقی که فعالیت‌های کشاورزی شدید است، به علت استفاده از کودهای نیتروژن دار غلظت نیترات و فسفات در آب زیرزمینی افزایش می‌یابد. افزایش غلظت این آنیون‌ها در آب، باعث رشد بیش از حد گیاهان و پدیده شکوفایی جلبک می‌گردد [۱].

فرایند انعقاد الکتریکی<sup>۱</sup> به عنوان یک روش کارآمد در تصفیه آب و فاضلاب

شناخته می‌شود. این فرایند چند منظوره، ساده و قابل استفاده برای طیف وسیعی از آلاینده‌ها می‌باشد [۲]. در سیستم انعقاد الکتریکی چندین واکنش الکتروشیمیایی به صورت همزمان در کاتد و آند اتفاق می‌افتد. این واکنش‌ها به مکانیسم‌های اصلی که باعث ناپایدار شدن آلاینده‌ها و مکانیسم‌های فرعی که سبب تشکیل هیدروژن می‌گردد، تقسیم بندی می‌شوند [۳]. در فرایند انعقاد الکتریکی، آلاینده‌ها توسط جریان برق، لخته و ناپایدار می‌شوند. این فرایند از طریق اعمال الکتریسیته به الکتروودهای موجود در یک محفظه حاوی الکتروولیت (آب یا فاضلاب) و با تولید مواد منعقد کننده و آزاد شدن حباب به انجام می‌رسد [۴]. مواد منعقد کننده از طریق انحلال فلز آند تولید می‌شوند. کاتیون‌های تولید شده توسط آند، هیدرولیز شده و با خنثی کردن بار منفی آلاینده‌ها و ذرات موجود باعث ناپایداری و منعقد شدن آن‌ها می‌گردند. تشکیل لایه بر سطح الکتروودها با گذشت زمان از معضلات فرایند انعقاد الکتریکی است، بنابراین تلفیق فرایند انعقاد الکتریکی با سایر روش‌ها، کارایی این روش را افزایش می‌دهد. پارامترهای مختلفی مانند جنس الکتروود، فاصله و آرایش الکتروودها، pH، چگالی جریان و الکتروولیت بر فرایند انعقاد الکتریکی تاثیر می‌گذارند. اثر این عوامل بر اساس نوع آلاینده و نوع فاضلاب متفاوت

### 1 Electrocoagulation

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: delnavaz@khu.ac.ir



است. شناخت و پیدا کردن بازه بهینه پارامترهای موثر برای دستیابی به راندمان مناسب حائز اهمیت است [۷-۵]. در سال‌های اخیر تحقیقاتی جهت استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی ارتقا یافته برای تصفیه فاضلاب انجام شده است.

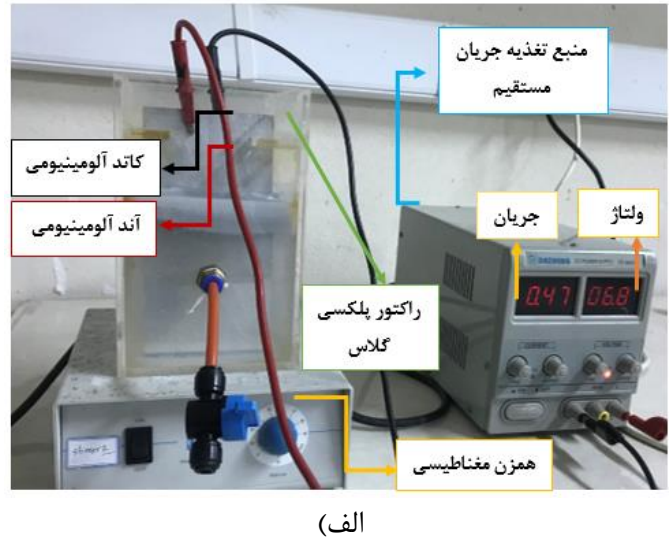
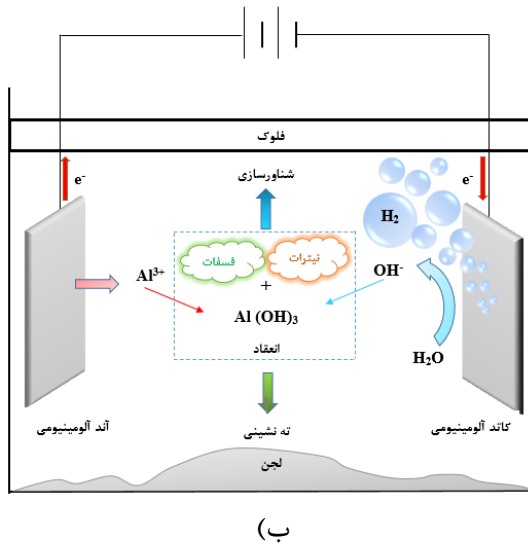
هاشم‌زاده و همکاران در سال ۲۰۲۰ به بررسی فرایند انعقاد الکتریکی در حذف همزمان نیترات و فسفات پرداختند. در این پژوهش کارایی حذف فسفات و نیترات در شرایط غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و ولتاژ ورودی ۳۰ ولت، به ترتیب ۹۵ و ۴۵ درصد به دست آمد [۸]. Hashim و همکاران در سال ۲۰۱۹ حذف فسفات از آب رودخانه را به روش انعقاد الکتریکی بررسی کردند. در این مطالعه از الکترودهای منفذ دار برای ایجاد اختلاط در آب به جای همزن که نیاز به انرژی الکتریکی دارد، استفاده شد. نتایج نشان داد، ۹۹٪ فسفات در مدت زمان ۶۰ دقیقه، pH برابر با ۶، فاصله بین الکترودها برابر ۰/۵ سانتی‌متر، چگالی جریان ۶ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و غلظت اولیه فسفات ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر حذف شده است. با قلیایی شدن pH راندمان حذف فسفات کاهش می‌یابد، بنابراین در حالت کمی اسیدی بازده حذف بهتر می‌باشد [۹]. Breslin و Dura در سال ۲۰۱۹ مطالعه‌ای بر روی حذف فسفات با الکترودی از جنس آلایژ آلومینیوم و منیزیم انجام دادند. بر این اساس حذف فسفات توسط آلایژ، در غلظت‌های مختلف کلراید و pH متفاوت، بازده مطلوبی داشت [۱۰]. ایشان در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۹، حذف همزمان فسفات، اورانژ و یون‌های روی را با استفاده از آند از جنس فولاد ضد زنگ بررسی کردند. نتایج مطالعه نشان داد، انحلال فولاد ضد زنگ ۴۲۰ (آلایژ ۱۴-۱۳٪ کروم) باعث تولید غلظت بالایی از آهن دو ظرفیتی می‌شود. این الکترود بازدهی خوبی در حذف فسفات، رنگ آلی مولکولی و یون‌های روی داشت و با راندمان آهن خالص تقریباً برابر بود [۱۱]. López و همکاران در سال ۲۰۱۹، فرایند انعقاد الکتریکی را در حذف همزمان فلوراید و آرسنیک موجود در آب چاه‌های شهر مکزیک بررسی کردند. آزمایش‌ها در زمان، غلظت، pH و چگالی جریان متفاوت انجام شد. شرایط بهینه برای نمونه‌های آب چاه با غلظت فلوراید ۵ میلی‌گرم بر لیتر و آرسنیک ۸۰ میکروگرم بر لیتر در pH برابر ۵، زمان ۱۵ دقیقه و چگالی جریان ۴/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع حاصل و بازده حذف فلوراید و آرسنیک در شرایط بهینه ۸۵/۶۸ و ۱۰۰ درصد به دست آمد [۱۲]. Emerick و همکاران در سال ۲۰۲۰ کارایی فرایند تلفیقی انعقاد الکتریکی را در تصفیه‌ی پساب کشتارگاه بررسی کردند. نتایج نشان داد که در شدت جریان ۵ آمپر، فاصله الکترود ۱ سانتی‌متر و زمان ۶۰ دقیقه با استفاده از الکترود آلومینیوم راندمان حذف رنگ، کدورت، BOD و روغن به

ترتیب برابر با ۹۷، ۹۷/۴، ۹۳ و ۹۰ درصد است [۱۳]. Fan و همکاران در سال ۲۰۲۰، به بررسی تلفیق دو فرایند انعقاد الکتریکی و الکتروکاتالیستی با استفاده از الکترودهای فولادی پوشش داده شده با نانو فیلم‌های تیتانیوم دی اکسید برای تصفیه آب پرداختند. بازده حذف ۹۲/۱ درصدی جامدات معلق و ۹۸/۳ درصدی فلزات سنگین با کاربرد این فرایند تلفیقی انعقاد الکتریکی و الکتروکاتالیستی به دست آمد [۱۴]. Ghazouani و همکاران در سال ۲۰۲۰ به بررسی حذف همزمان نیترات و فسفات از فاضلاب مصنوعی با فرایند تلفیقی الکتروشیمیایی و انعقاد الکتریکی پرداختند. نتایج نشان داد که در دانسیته جریان بالا راندمان حذف آلاینده‌ها بیشتر از ۷۰ درصد است. برای بهبود کیفیت تصفیه از روش الکتروشیمیایی با الکترود از جنس بور و دوپ شده با الماس استفاده شد. تلفیق این فرایند کیفیت تصفیه فاضلاب با بار مواد معدنی بسیار را بهبود می‌بخشد. همچنین در مطالعه‌ی دیگر با استفاده از کربن و گرافیت به عنوان کاتد کاتالیستی، راندمان حذف کدورت، جامدات معلق و COD به ترتیب ۵۰/۱، ۷۰/۸ و ۹۰/۴ به دست آمد [۱۵].

از نوآوری‌های صورت گرفته در فرایند انعقاد الکتریکی تحقیق حاضر، پوشش‌دهی الکترودها با نانوذرات جهت بهبود عملکرد فرایند است. روش‌های مختلفی برای پوشش‌دهی وجود دارد، اما فرایند سل-ژل<sup>۱</sup> به دلیل دمای پایین واکنش، قیمت کم و تولید نانوذرات با کیفیت و خلوص بالا (تولید ذرات با اندازه یکسان) بسیار مورد توجه است. برای جلوگیری از غیرفعال شدن آند و دریافت شدت جریان بیشتر از سیستم، الکترود آلومینیوم با نانوذرات ZnO به روش سل-ژل پوشش‌دهی شد. اثر این پوشش‌دهی با روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی گردید. هدف اصلی تحقیق حذف نیترات و فسفات در یک نمونه آب که به صورت مصنوعی آلوده شده بود با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی است. برای این منظور پارامترهای سختی، فاصله الکترود، نوع پوشش‌دهی الکترود با نانوذرات و اثر ولتامتری چرخه‌ای بر حذف این دو آنیون به صورت همزمان بررسی و ویژگی‌های لجن تولیدی طی این فرایند بررسی شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

راکتور انعقاد الکتریکی مورد استفاده در این پژوهش از جنس پلکسی گلاس با ابعاد ۱۷×۱۰×۱۰ سانتی‌متر مکعب و حجم ۱/۵ لیتر بود. در این فرایند از دو الکترود از جنس آلومینیوم استفاده شد. آلومینیوم‌ها محصول کارخانه آلومینیوم اراک در ابعاد ۱۵×۸ سانتی‌متر مربع توسط دستگاه گیوتین



شکل ۱. الف) نمایی از راکتور انعقاد الکتریکی، ب) شمای کلی فرایند انعقاد الکتریکی

Fig. 1. a) View of the electrocoagulation reactor, b) Overview of the electrocoagulation process

برای اندازه‌گیری غلظت فسفات از روش مولیبدوانادات استفاده شد. برای این منظور طبق دستورالعمل ۸۱۱۴ تعیین شده توسط شرکت Hach، معرف مولیبدوانادات آمونیوم به محلول اضافه می‌شود و بعد از گذشت چند دقیقه رنگ محلول به رنگ زرد در می‌آید که نشان دهنده وجود فسفات می‌باشد.

#### جدول ۱. مشخصات آب چاه

Table 1. Well water specifications

مقدار	ویژگی‌ها
۲۶۰	سختی کل (mg/l CaCO <sub>3</sub> )
۳۱۰	قلیائیت (mg/l CaCO <sub>3</sub> )
۱۳/۲۰	کدورت (NTU)
۰/۸۵۴	هدایت الکتریکی (ms/cm)
۷/۸	pH
۵۶۸	کل جامدات محلول (ppm)
۰/۱	فسفات (mg/l)
۵/۷۲	نیترات (mg/l)

برش داده شدند. سطح تماس هر الکتروود با محلول ۸۰ سانتی‌متر مربع بود. تصویر راکتور مورد استفاده در این تحقیق و طرح شماتیک فرایند انعقاد الکتریکی برای تصفیه آب حاوی نیترات و فسفات در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تهیه نمونه مورد نظر از نمک‌های سدیم نیترات و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات ساخت شرکت مرک استفاده شد. برای اختلاط بهتر محلول و همگن شدن آن در طی انجام آزمایش، از یک همزن مغناطیسی ساخت شرکت Velp Scientifica آمریکا و برای برقراری جریان الکتریکی از منبع تغذیه جریان مستقیم مدل ps-605D استفاده شد. منبع تغذیه قابلیت تولید ولتاژ از ۰ تا ۶۰ ولت و جریان ۰ تا ۵ آمپر را دارا بود. پس از اتمام زمان مورد نظر، مقداری از نمونه تصفیه شده از شیر نمونه برداری موجود در سلول برداشته و برای ادامه کار بررسی گردید. نمونه آب جهت بررسی اثر سختی بر راندمان حذف از آب چاه واقع در استان مازندران، شهرستان بابلسر تهیه شد که آنیون‌های نیترات و فسفات برای شبیه‌سازی شرایط آلودگی شدید آب زیرزمینی به صورت مصنوعی به آن اضافه گردید. ویژگی‌های نمونه آب چاه استفاده شده در جدول ۱ ارائه شده است. برای جلوگیری از تغییر ویژگی‌ها، آب مورد نظر در دمای ۴ درجه سلسیوس در آزمایشگاه نگهداری شد. جهت تعیین غلظت نهایی نیترات نمونه آب تصفیه شده، از روش cad-mium reduction استفاده شد. نمونه‌ها طبق روش مذکور آماده و سپس درون سلول‌ها در داخل دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR3900 ساخت شرکت Hach آمریکا قرار گرفته و غلظت نیترات خوانده شد. همچنین

درجه در کوره با پروفایل حرارتی ۵ درجه بر دقیقه تا دمای مورد نظر و قرار گرفتن به مدت ۱ ساعت در این دما انجام شد.

## ۲-۲- بررسی اثر پوشش‌دهی توسط ولتامتری چرخه‌ای

برای انجام آزمایش ولتامتری چرخه‌ای، الکترود آلومینیوم با پوشش ZnO و الکترود آلومینیوم بدون پوشش در ابعاد ۲ در ۲ سانتی‌متر مربع برش خوردند. به این منظور از دستگاه پتانسیواستات مدل PGSTAT302 استفاده شد. در ولتامتری از سه الکترود که شامل الکترودهای کارگر<sup>۲</sup>، مرجع<sup>۳</sup> و کمکی<sup>۴</sup> است استفاده شد. الکترود کارگر همان الکترود مورد مطالعه، الکترود مرجع از جنس Ag/AgCl و الکترود کمکی از جنس پلاتین بود. هدف از انجام این تست بررسی اثر پوشش‌دهی بر روند احیا و آزاد شدن هیدروژن و میزان انرژی دریافتی از سیستم بود.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- اثر فاصله الکترود

فضای بین الکترودها یکی از عوامل موثر بر کارایی فرایند می‌باشد. در این پژوهش اثر فاصله الکترود به صورت تک متغیر بررسی و سایر پارامترها (غلظت نیترات و فسفات معادل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دانسیته جریان ۲۲/۵ آمپر بر مترمربع، pH برابر ۶ و زمان ماند ۴۰ دقیقه) ثابت در نظر گرفته شدند. در شکل ۲ اثر فاصله الکترود در بازده حذف نیترات و فسفات ارائه شده است. نتایج نشان داد، با کاهش بیش از حد فاصله الکترودها، راندمان حذف فسفات به طور چشمگیری کم می‌شود. به طوری که با تغییر فاصله از ۳ تا ۱ سانتی‌متر، بازده حذف فسفات حدود ۲۰ درصد کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش بیش از حد فاصله، کارایی حذف آلاینده‌ها کاهش می‌یابد. در حقیقت با افزایش فاصله الکترود میزان مصرف انرژی زیاد می‌شود از طرفی کاهش بیش از حد فاصله مقاومت الکتریکی را افزایش داده و سطح الکترود سریع‌تر غیرفعال می‌گردد. بر این اساس فاصله بهینه الکترودها ۲ سانتی‌متر و راندمان حذف فسفات و نیترات به ترتیب ۹۳/۸ و ۷۸ درصد به دست آمد.

در مطالعه‌ای که Hashim و همکاران در سال ۲۰۱۹ انجام دادند، بهینه‌ترین فاصله در راندمان حذف فسفات معادل ۰/۵ سانتی‌متر و راندمان حذف فسفات در مدت ۶۰ دقیقه، pH برابر ۶ و دانسیته جریان ۶ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به میزان ۹۹ درصد به دست آمد. نکته قابل تامل در پژوهش Hashim و همکاران زیاد بودن دانسیته جریان است که باعث

سپس نمونه داخل سلول دستگاه قرار می‌گیرد و میزان فسفات قرائت می‌شود. بازده حذف آلاینده‌ها از معادله (۱) تعیین شد.

$$R (\%) = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه  $C_0$  و  $C$  برابر با غلظت اولیه و نهایی آلاینده‌های نیترات و فسفات و  $R$  راندمان حذف می‌باشد.

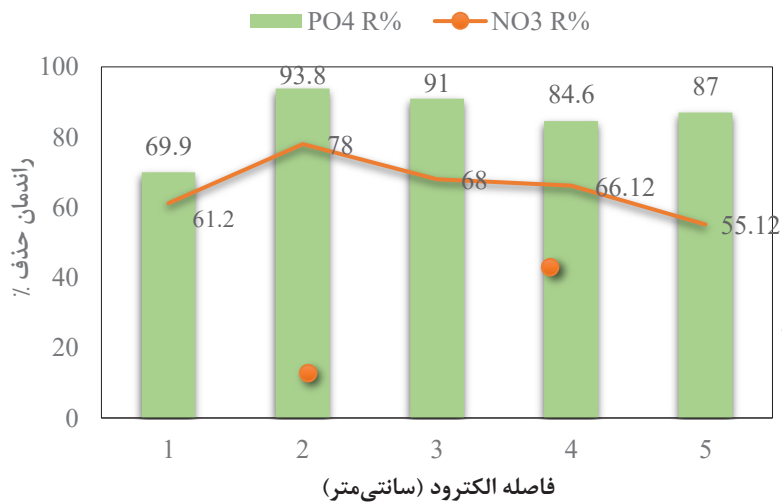
برای بررسی مشخصات لجن تولیدی، پس از ته نشینی آن را از کاغذ صافی واتمن عبور داده و مقدار باقی‌مانده بر روی صافی به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۰۶ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار گرفت تا وزن لجن خشک شده و ریز ساختار آن توسط دستگاه SEM تعیین شود.

### ۲-۱- پوشش‌دهی نانوذرات ZnO بر سطح الکترود

یکی از معایب روش انعقاد الکتریکی افزایش مصرف انرژی با گذشت زمان و غیرفعال شدن آند قربانی بعد از مدت زمان مشخص است. برای حل این مشکل از پوشش‌دهی الکترود با نانوذرات ZnO به روش سل-ژل استفاده شد. به دلیل دمای پایین واکنش در این روش می‌توان نانوذراتی با کیفیت و خلوص بالا (تولید ذرات با اندازه یکسان) تهیه کرد. خلوص بالا، سنتز در دمای کم، همگن بودن، کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات و کم هزینه بودن از مزایای روش سل-ژل است [۱۶]. برای این منظور مقدار ۰/۸۷ گرم استات روی دو آبه محصول شرکت مرک، ۵۰ میلی‌لیتر متانول و ۴ قطره (۱۶ میکرولیتر) اتانولامین جهت تهیه محلول ۰/۰۸ مولار استات روی تهیه گردید. اتانولامین برای افزایش حلالیت استات روی در متانول افزوده شد. ۵۰ میلی‌لیتر از متانول درون بشر ریخته و سپس استات روی به آن اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس همزده شد. درب بشر در زمان هم خوردن بسته و با قرار دادن یخ بخارات مایع به درون ظرف برگشت داده شد. مقدار ۴ قطره اتانولامین به محلول اضافه و در آخر نمونه به مدت ۲۴ ساعت در ظرف برای عملیات پیرسازی قرار گرفت. سپس، دانه‌گذاری به روش لایه نشانی اسپین کوتینگ<sup>۱</sup> انجام شد. نمونه‌ها با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ ثانیه اسپین کوتینگ شدند. فرایند اسپین کوتینگ ۴ بار تکرار و پس از هر مرحله زیر پایه‌ها در دمای ۱۱۰ درجه توسط هیتر خشک شدند. عملیات حرارتی پس از لایه نشانی در دمای ۴۵۰

2 Working electrode  
3 Reference electrode  
4 Auxiliary electrode

1 Spin coating



شکل ۲. اثر فاصله الکترود در بازده حذف نیترات و فسفات

Fig. 2. Effect of electrode distance on nitrate and phosphate removal efficiencies

لیتر کربنات کلسیم به ترتیب ۹۹/۳ و ۸۶ حاصل شد. بنابراین در سختی کمتر کارایی حذف آلایندها بهبود می‌یابد.

تاثیر سختی بر بازده حذف آلایندها توسط سایر محققان نیز به اثبات رسیده است. dos Santos و همکاران در سال ۲۰۱۶ اثر سختی بر کارایی حذف رنگ‌های گروه آزو را بررسی کردند. نتایج تحقیق ایشان نشان داد که در واقع کاتیون‌های کلسیم و منیزیم با ترکیبات رنگ‌زا کمپلکس تشکیل می‌دهند و از این طریق سینتیک حذف رنگ کاهش شدیدی می‌یابد. ترکیبات تشکیل شده پایدار هستند و میلی به واکنش با هیدروکسیدهای فلزی ندارند [۱۷].

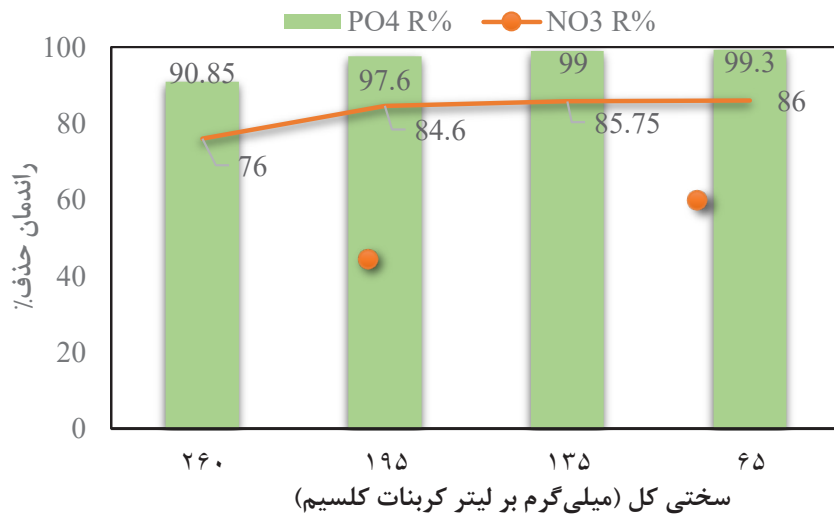
### ۳-۳- اثر تغییرات غلظت نیترات بر راندمان حذف

با توجه به کم بودن غلظت فسفات در آب زیرزمینی و جهت بررسی تغییرات غلظت نیترات بر راندمان حذف فسفات، راندمان حذف آلایندها در غلظت‌های متفاوت نیترات بررسی شد. شکل ۴ راندمان حذف نیترات در غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد (غلظت فسفات ثابت و برابر ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر). همانطور که مشخص است بازده حذف در غلظت‌های پایین نیترات بالاتر بوده و با افزایش غلظت نیترات راندمان حذف فسفات به میزان حدود ۲۰ درصد کاهش می‌یابد که دلیل اصلی آن شدت رقابت بین یون‌ها برای لخته شدن می‌باشد. با کاهش غلظت نیترات از ۱۰۵ به ۶۰ میلی‌گرم در لیتر نیز میزان راندمان حذف این آلاینده از ۶۹ به ۷۸ درصد افزایش می‌یابد.

افزایش مصرف انرژی الکتریکی می‌شود [۹]. در مطالعه دیگر Fan و همکاران فاصله افقی بین الکترودها را ۲ سانتی‌متر در نظر گرفتند. بر این اساس راندمان حذف جامدات معلق، یون‌های فلزی سنگین و رنگ‌زای آلی به ترتیب ۹۲، ۹۸ و ۸۸ درصد به دست آمد [۱۴].

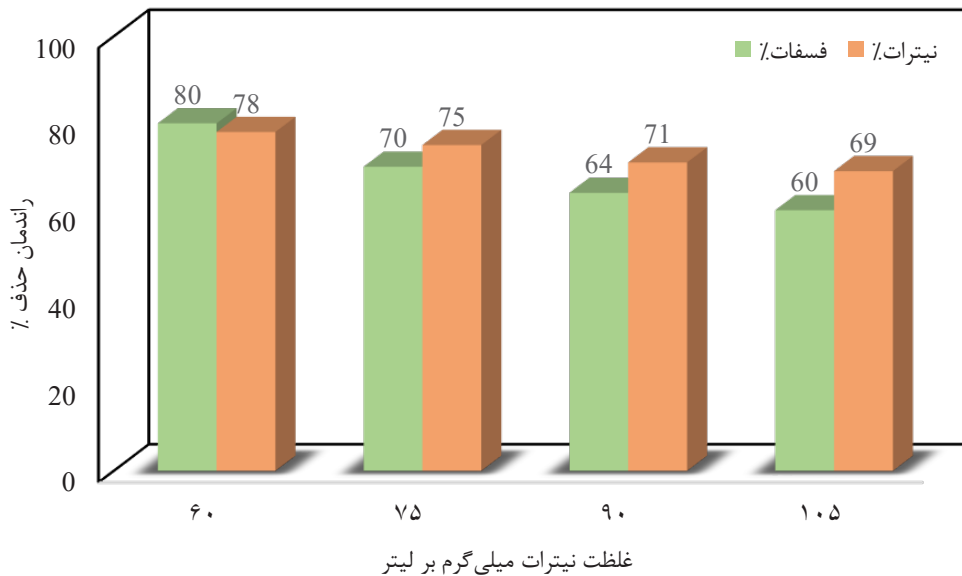
### ۳-۲- اثر سختی

جهت بررسی اثر سختی آب زیر زمینی بر راندمان حذف همزمان نیترات و فسفات از آب، تمامی پارامترها ثابت (غلظت نیترات و فسفات معادل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دانسیته جریان ۲۲/۵ آمپر بر متر مربع، pH برابر ۶ و زمان ماند ۴۰ دقیقه) و فقط اثر سختی به عنوان متغیر اعمال گردید. برای این منظور آب چاه با سختی ۲۶۰ میلی‌گرم بر لیتر کربنات کلسیم با نسبت‌های معینی با آب مقطر رقیق شد. با توجه به شکل ۳، با کاهش سختی راندمان حذف نیترات و فسفات حدود ۱۰ درصد افزایش می‌یابد. حضور کاتیون‌های کلسیم و منیزیم و تشکیل فرآورده‌های جانبی کارایی فرایند را کاهش می‌دهد. آلایندها به جای ترکیب با منعقد کننده‌ها با کاتیون‌های فلزی ترکیب شده و پایدار می‌گردند، بنابراین میل ترکیب آن‌ها با هیدروکسیدهای فلزی کاهش می‌یابد. همچنین حضور کاتیون‌های کلسیم و منیزیم و ترکیب آن‌ها با رادیکال‌های هیدروکسید تشکیل هیدروکسیدهای آلومینیوم را کاهش می‌دهد و مانع از حذف کامل آلایندها می‌گردد. راندمان حذف فسفات و نیترات در سختی ۶۵ میلی‌گرم بر



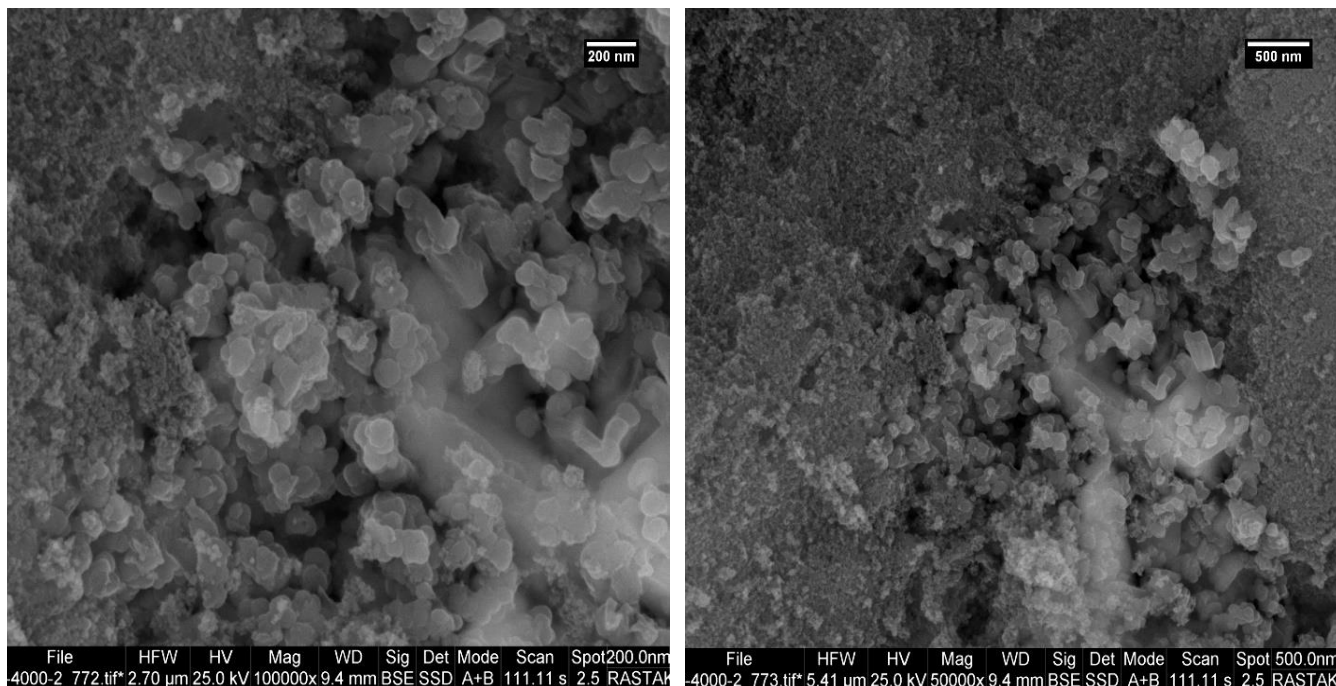
شکل ۳. اثر سختی بر راندمان حذف نیترات و فسفات

Fig. 3. Effect of hardness on nitrate and phosphate removal efficiency



شکل ۴. راندمان حذف فسفات در غلظت های مختلف نیترات (غلظت فسفات ۰/۵ میلی گرم بر لیتر، دانسیته جریان ۲۲/۵ آمپر بر متر مربع، pH برابر ۶ و زمان ماند ۴۰ دقیقه)

Fig.4. Phosphate removal efficiency at different concentrations of nitrate (Phosphate concentration= 0.5 mg/l, current density=22.5 A/m<sup>2</sup>, pH=6 and residence time 40 minutes)



شکل ۵. تصویر SEM لجن باقی مانده، الف) با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ نانومتر و ب) با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ نانومتر

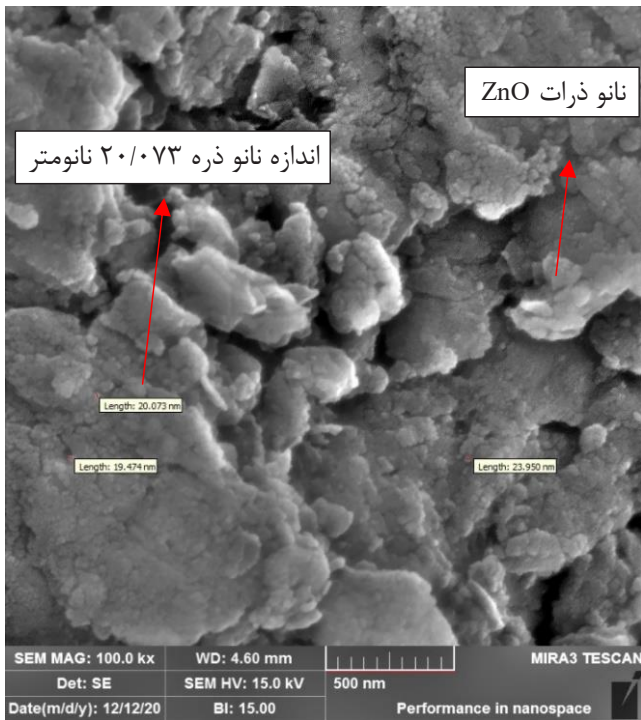
Fig. 5. EDX analysis of sludge, a) magnification of 500 nm b) magnification of 200 nm

### ۳-۴- بررسی لجن تولیدی

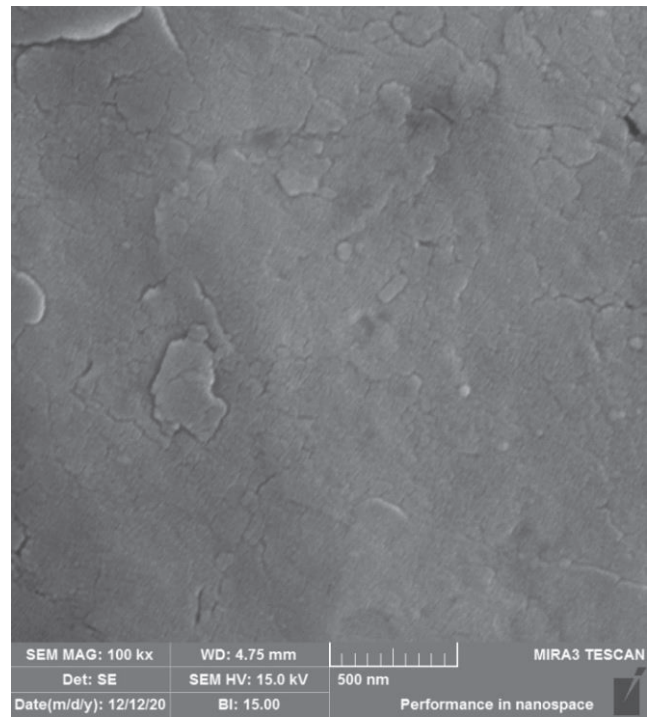
لجن تولیدی طی فرایند انعقاد الکتریکی تحت شرایط غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نیترات و فسفات، دانسیته جریان ۲۲/۵ آمپر بر متر مربع، pH برابر ۶ و زمان ۴۰ دقیقه بررسی شد. لجن تولیدی در طی فرایند انعقاد الکتریکی به صورت شناور در سطح تشکیل می‌شود. برای جداسازی لجن، آن را از صافی عبور داده و به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۰۶ درجه سانتی‌گراد در آن گذاشته تا خشک گردد. رنگ خاکستری رنگ لجن حاصل به علت انحلال فلز آلومینیوم مشاهده شد. برای بررسی مواد تشکیل دهنده لجن از آنالیز EDX استفاده شد. بر اساس نتایج آنالیز EDX، درصد وزنی عناصر Al، P و N به ترتیب ۲۷/۶۶، ۲/۸۷ و ۱۴/۱۴ درصد می‌باشد. درصد وزنی زیاد آلومینیوم در لجن باقی مانده نشان دهنده، مصرف شدن فلز آند و تشکیل هیدروکسید آلومینیوم و ته نشین شدن آن است. حضور نیتروژن و فسفر در لجن نشان دهنده ترکیب شدن هیدروکسیدهای فلزی آلومینیوم با آلایندها و تشکیل لخته می‌باشد. در شکل ۵ ساختار لجن در ابعاد میکروسکوپی نمایش داده شده است. لجن به دست آمده پس از آگیری ساختار پفکی مانند دارد که این ساختار در تصویر SEM نیز مشخص است. ساختارهای لخته مانند در تصویر نشان دهنده هیدروکسیدهای آلومینیوم می‌باشد که آلایندهای نیترات و فسفات را به دام انداخته‌اند.

### ۳-۵- بررسی صحت پوشش‌دهی الکترودهی با نانوذرات ZnO

برای بررسی حضور نانوذرات ZnO بر روی الکترودهی و مورفولوژی الکترودها و درستی پوشش‌دهی با روش سل-ژل از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل TeScan-Mira III استفاده شد. شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ نانومتر برای الکترودهی بدون پوشش و پوشش‌دار را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶-الف مشخص است سطح الکترودهی بدون پوشش تقریباً صاف است. شکل ۶-ب، تصویر الکترودهی پوشش داده شده با نانو ذره را نشان می‌دهد. سطح الکترودهی پوشش‌دار ناهموار و زبر است، بنابراین طبق تصویر صحت پوشش‌دهی با روش سل-ژل اثبات می‌گردد. سطوح ناهموار بر روی الکترودهی اصلاح شده سطح آن را افزایش می‌دهد و الکترودهی دیرتر غیرفعال می‌گردد، بنابراین عملکرد الکترودهی در اثر پوشش‌دهی بهبود می‌یابد. سطوح ناهموار بر روی الکترودهی اصلاح شده سطح آن را افزایش می‌دهد و الکترودهی دیرتر غیرفعال می‌گردد، بنابراین عملکرد الکترودهی در اثر پوشش‌دهی بهبود می‌یابد. آنالیز XRD نانوذرات به منظور بررسی نوع و اطمینان از پوشش‌دهی با نانوذرات ZnO در شکل ۷ نشان داده شده است.



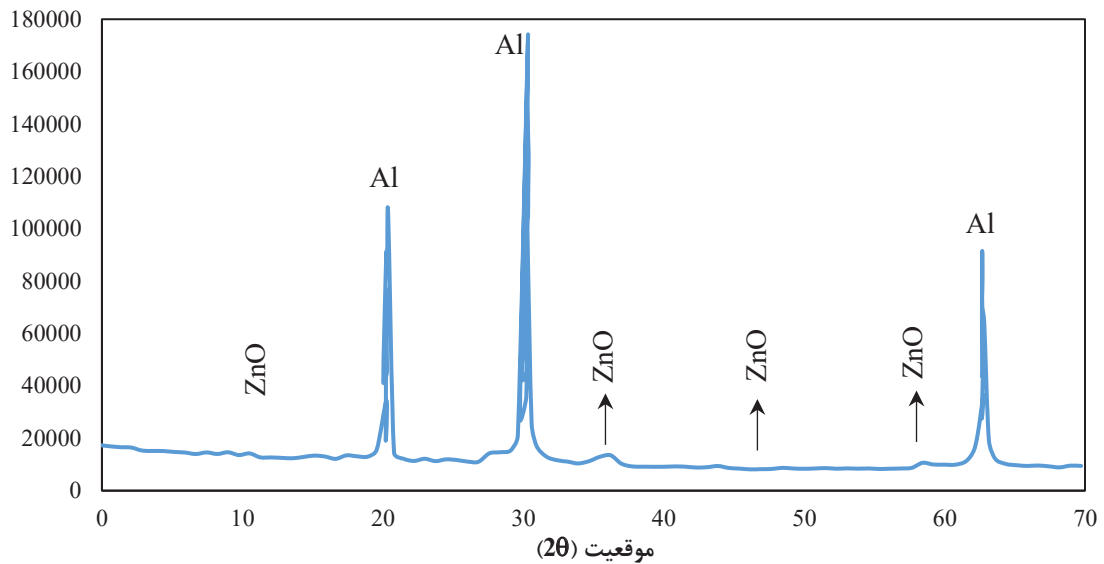
(ب)



(الف)

شکل ۶. الف) تصویر FE-SEM الکتروود آلومینیوم بدون پوشش (ب) الکتروود پوشش دار

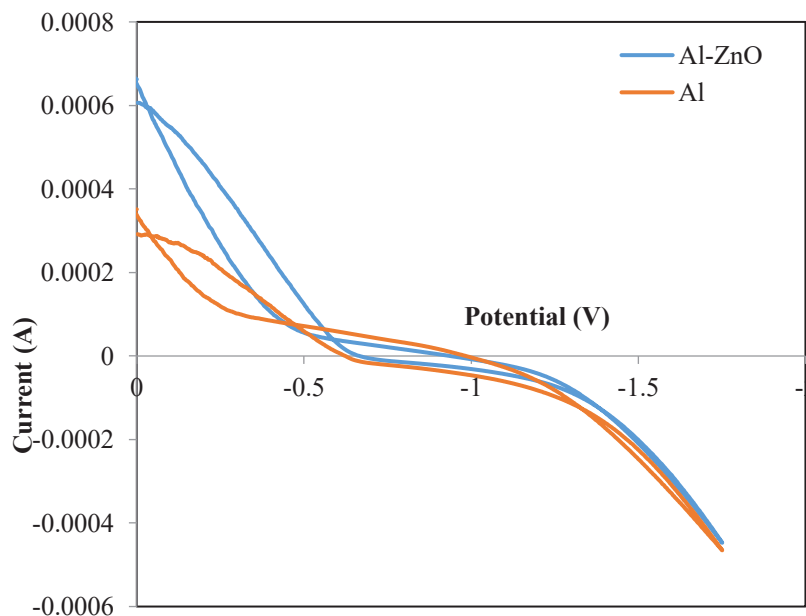
Fig. 6. FE- SEM images of a) uncoated aluminum electrode b) coated electrode



شکل ۷. آنالیز XRD

Fig.7. XRD analysis





شکل ۸. ولتامتری چرخه‌ای جهت بررسی اثر پوشش نانو ذره بر احیا و آزاد شدن هیدروژن

Fig. 8. Cyclic voltammetry to investigate the effect of nanoparticle coating on hydrogen reduction and oxidation

در الکترودها صورت گرفت در پیک نزولی بعدی آزادسازی هیدروژن اتفاق می‌افتد. بر اساس نمودار آلومینیوم ساده و پوشش‌دار به ترتیب در  $-0.04$  و  $-0.02$  ولت آزادسازی هیدروژن را آغاز کردند. عملکرد در آزادسازی مشابه است ولی الکتروده پوشش‌دار روند نزولی سریع‌تری دارد. مقادیر شدت جریان در یک ولتاژ برابر برای الکتروده پوشش‌دار حدود دو برابر الکتروده ساده می‌باشد، به این معنا که در ولتاژ برابر می‌توان شدت جریان بالاتری دریافت کرد. این موضوع اهمیت پوشش نانوذرات را نشان می‌دهد.

در پژوهشی که بهرامی و همکاران در سال ۱۳۹۹ انجام دادند، احیای هیدروژن برای آلومینیوم ساده و پوشش‌دار به روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار به ترتیب  $-1/52$  و  $-1/28$  به دست آمد. همچنین برای آزادسازی هیدروژن از سطح الکتروده، هر دو الکتروده عملکرد مشابهی داشتند و آلومینیوم پوشش‌دار با مصرف انرژی کمتر شدت جریان بیشتری از سیستم دریافت می‌کند. مقایسه نتایج نشان می‌دهد، آلومینیوم پوشش داده شده به روش سل-ژل نسبت به روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار احیای هیدروژن سریع‌تر اتفاق می‌افتد. همچنین میزان بهبود شدت جریان دریافتی در الکتروده پوشش‌دار با روش سل-ژل از روش رسوب‌دهی الکتریکی بهتر است [۱۸]. نتایج پژوهش Fan نشان داد، الکترودهای پوشش داده شده با تیتانیوم دی‌اکسید به روش لایه نشانی اتمی به دلیل داشتن پیک‌های نزولی مناسب در نمودار ولتامتری

در این آنالیز با پراش اشعه ایکس به نمونه، طیف‌های متنوعی به دست می‌آید که هر طیف منحصر به یک ترکیب خاص می‌باشد. بر این اساس پیک‌های آلومینیوم و روی در نمودار مشخص است. پیک‌های بین  $20$  تا  $25$  درجه،  $30$  تا  $35$  درجه و  $65$  تا  $68$  درجه نشان دهنده حضور آلومینیوم است. پیک‌های بین  $10$  تا  $20$  درجه،  $35$  تا  $60$  درجه حضور ترکیبات ZnO را تایید می‌کند. در واقع آنالیز XRD موقعیت پیک‌های آلومینیوم و ZnO را تعیین و وجودشان را اثبات می‌کند.

### ۳-۶- بررسی اثر پوشش‌دهی الکتروده با نانوذرات ZnO در بهبود فرایند توسط روش ولتامتری چرخه‌ای

آزمایش ولتامتری جهت بررسی اثر پوشش نانو ذره بر احیا و آزاد شدن هیدروژن انجام شد. شکل ۸ ولتاگرام تفاضلی با  $1444$  داده را نشان می‌دهد. بر این اساس، محدوده شروع قوس نزولی در نمودار خروجی ولتامتری مربوط به احیای هیدروژن می‌باشد. آلومینیوم ساده در  $-1/14$  ولت و آلومینیوم اصلاح شده به روش سل-ژل در  $-1/1$  ولت شروع احیای پیک هیدروژن را داشته‌اند. هر چقدر مقدار قدر مطلق این اعداد کمتر باشد، احیا زودتر اتفاق می‌افتد. هر دو الکتروده در احیا عملکرد مشابهی داشتند، با این حال احیا در الکتروده پوشش‌دار زودتر اتفاق می‌افتد. هنگامی که احیای هیدروژن

پژوهشی دانشگاه خوارزمی جهت فراهم کردن محیط آزمایشگاهی و همکاری در مسیر انجام پروژه ق‌ردانی نمایند.

### منابع

- [1] B.O. Isiuku, C.E. Enyoh, Pollution and health risks assessment of nitrate and phosphate concentrations in water bodies in South Eastern, Nigeria, *Environmental Advances*, 2 (2020) 100018.
- [2] P.V. Nidheesh, J. Scaria, D.S. Babu, M.S. Kumar, An overview on combined electrocoagulation-degradation processes for the effective treatment of water and wastewater, *Chemosphere*, 263 (2021) 127907.
- [3] M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters, in: *Advanced Water Treatment*, 2020, 1-78.
- [4] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 38(1) (2004) 11-41.
- [5] M. Moradi, Y. Vasseghian, H. Arabzade, A. Mousavi Khaneghah, Various wastewaters treatment by sono-electrocoagulation process: A comprehensive review of operational parameters and future outlook, *Chemosphere*, 263 (2021) 128314.
- [6] M. Zupanc, Ž. Pandur, T. Stepišnik Perdih, D. Stopar, M. Petkovšek, M. Dular, Effects of cavitation on different microorganisms: The current understanding of the mechanisms taking place behind the phenomenon. A review and proposals for further research, *Ultrasonics Sonochemistry*, 57 (2019) 147-165.
- [7] S. Garcia-Segura, M.M.S.G. Eiband, J.V. de Melo, C.A. Martínez-Huitle, Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801 (2017) 267-299.
- [8] F. Hashemzadeh, Behnejad, M., Hassani, A. H., Investigation of the performance of electrocoagulation process in the simultaneous elimination of nitrate and phosphate from water, *Journal of Water and Wastewater*, (2020) 184-195 (in persian).

چرخه‌ای، قابلیت احیای مناسبی دارند. با توجه به اینکه پیک نزولی در ولتاژ ۰/۲- است، احیا سریع‌تر اتفاق می‌افتد. اما شدت جریان دریافتی نسبت به تحقیق حاضر کمتر می‌باشد [۱۴]. نوع نانو ذره و روش پوشش‌دهی الکتروود با نانوذرات بر روی روند احیا و آزادسازی و همچنین مصرف انرژی تأثیرگذار است. بهبود ۲۰۲/۴۴ درصدی شدت جریان الکتریکی اهمیت پوشش‌دهی با نانوذرات را اثبات می‌کند.

### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه اثر سختی و فاصله الکتروود بر بازده حذف همزمان فسفات و نیترات در شرایط بهینه (غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفات و نیترات، دانسیته جریان ۲۲/۵ آمپر بر متر مربع، pH برابر ۶ و زمان ماند ۴۰ دقیقه) و همچنین اثر پوشش‌دهی الکتروود بر بهبود فرایند انعقاد الکتریکی بررسی شد. نتایج اصلی این تحقیق را می‌توان به شرح زیر بیان نمود:

- با افزایش فضای بین الکتروودها مصرف انرژی افزایش یافت. از طرف دیگر، کاهش فاصله باعث افزایش مقاومت الکتریکی، کاهش کارایی عملکرد الکتروود و جلوگیری از تشکیل لخته گردید. در فاصله ۲ سانتی‌متری بهترین راندمان حذف نیترات و فسفات به دست آمد.
- به علت تشکیل فرآورده‌های جانبی و ترکیبات پایدار در حضور کاتیون‌های کلسیم و منیزیم راندمان حذف آلاینده‌ها کاهش یافت. بنابراین اثر منفی افزایش سختی بر کارایی فرایند مشخص گردید.
- برای بهبود عملکرد الکتروودها و همچنین جلوگیری از غیرفعال شدن آن‌ها از پوشش‌دهی با روش سل-ژل استفاده گردید. به این منظور از نانوذرات ZnO برای تهیه پوشش نانو بر روی الکتروود استفاده شد.
- برای بررسی اثر پوشش‌دهی از ولتامتری چرخه‌ای استفاده گردید. نتایج ولتامتری نشان داد، در شدت جریان کمتر می‌توان انرژی بیشتری دریافت کرد که این اهمیت پوشش نانوذرات را تأیید می‌کند. به طور کلی کاربرد نانوذرات در فرایند انعقاد الکتریکی، باعث کاهش مصرف انرژی، افزایش سطح الکتروود و دریافت انرژی بیشتر در شدت جریان کمتر را باعث گردید.

### تشکر و ق‌ردانی

کلیه‌ی آزمایش‌های مربوط به این تحقیق در آزمایشگاه محیط‌زیست دانشگاه خوارزمی انجام گرفت. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از معاونت

- [14] T. Fan, W. Deng, X. Feng, F. Pan, Y. Li, An integrated electrocoagulation – Electrocatalysis water treatment process using stainless steel cathodes coated with ultrathin TiO<sub>2</sub> nanofilms, *Chemosphere*, 254 (2020) 126776.
- [15] M. Ghazouani, L. Bousselmi, H. Akrou, Combined electrocoagulation and electrochemical treatment on BDD electrodes for simultaneous removal of nitrates and phosphates, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6) (2020) 104509.
- [16] L. Znaidi, Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering: B*, 174(1) (2010) 18-30.
- [17] A.J. dos Santos, M.D. de Lima, D.R. da Silva, S. Garcia-Segura, C.A. Martínez-Huitle, Influence of the water hardness on the performance of electro-Fenton approach: Decolorization and mineralization of Eriochrome Black T, *Electrochimica Acta*, 208 (2016) 156-163.
- [18] M. Delnavaz, D. Bahrami, Application of electrochemical coagulation process with iron and aluminum modified by zinc oxide nanoparticles by cyclic voltammetry in removal of reactive blue 19 dye, *Sharif Journal of Civil Engineering*, (2021) (in persian).
- [9] K. Hashim, R. Alkhaddar, N. Jasim, A. Shaw, D. Phipps, P. Kot, M. Ortoneda, A. Alatabi, M. Abdulredha, R. Alawsh, Electrocoagulation as a green technology for phosphate removal from River water, *Separation and Purification Technology*, 210 (2019) 135-144.
- [10] A. Dura, C.B. Breslin, The removal of phosphates using electrocoagulation with Al-Mg anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 846 (2019) 113161.
- [11] A. Dura, C.B. Breslin, Electrocoagulation using stainless steel anodes: Simultaneous removal of phosphates, Orange II and zinc ions, *Journal of Hazardous Materials*, 374 (2019) 152-158.
- [12] M. López-Guzmán, M.T. Alarcón-Herrera, J.R. Irigoyen-Campuzano, L.A. Torres-Castañón, L. Reynoso-Cuevas, Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation, *Science of The Total Environment*, 678 (2019) 181-187.
- [13] T. Emerick, J.L. Vieira, M.H.L. Silveira, J.J. João, Ultrasound-assisted electrocoagulation process applied to the treatment and reuse of swine slaughterhouse wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6) (2020) 104308.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

Sh. Torabinejad-yazdi, M. Delnavaz, Simultaneous removal of nitrate and phosphate using aluminum electrode coated by ZnO nanoparticles in electrocoagulation process, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 54(4) (2022) 1521-1532.

DOI: 10.22060/ceej.2021.19646.7220



