

سنتر $\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ بر روی زئولیت کلینوپتیلولیت و ارزیابی عملکرد آن در ازناسیون کاتالیزوری پساب لبنی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

علی مهریزاد

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

* mehrizad@iaut.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، کامپوزیت مغناطیسی $\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ بر روی زئولیت کلینوپتیلولیت ($\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$) سنتز شد و با تکنیک‌های مختلف از جمله XRD ، FE-SEM ، EDS و VSM شناسایی شد. امکان استفاده از $\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ در نقش کاتالیزور در فرآیند ازناسیون کاتالیزوری پساب صنایع لبنی مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر چهار متغیر عملیاتی مؤثر بر فرآیند، شامل مقدار کاتالیزور، pH ، مقدار ازن و مدت زمان مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، افزایش مقدار کاتالیزور و ازن نقش بسزایی در افزایش راندمان حذف COD پساب دارند. بررسی اثر pH محلول نیز نشان داد که راندمان حذف COD پساب در محلول‌های قلیایی بیش‌تر از محلول‌های اسیدی است که دلیل آن‌ها نسبت داد. از مطالعات سینتیکی معلوم شد که حضور کامپوزیت قلیایی و قدرت اکسیدکنندگی بالای آن‌ها نسبت داد. از مطالعات سینتیکی معلوم شد که حضور کامپوزیت مغناطیسی $\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ در فرآیند ازناسیون کاتالیزوری منجر به افزایش دو برابری سرعت واکنش در مقایسه با فرآیند ازناسیون می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آبان ۱۴۰۲

پذیرش: ۲۸ آذر ۱۴۰۲

صفحه ۶۵ تا صفحه ۷۷

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

$\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، کلینوپتیلولیت،

ازناسیون کاتالیزوری، پساب.

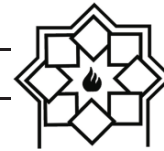
20.1001.1.23222352.1402.0.0.5.6

دور: DOR

۱- مقدمه

کارخانه‌های تولید لبنیات است و تقریباً ۴ الی ۱۰ مترمکعب پساب به ازاء هر تن شیر خام ورودی تولید می‌شود که بیش‌تر به دلیل فرآیند شستشوی تجهیزات، کف و سایر قسمت‌های این صنایع است. بنابراین تصفیه و استفاده مجدد پساب‌های تولید شده چنین صناعی از اولویتهای زیست‌محیطی می‌باشد. روش‌های مختلف

با گسترش کارخانجات صنایع غذایی در کشور، باید گامی در راستای تصفیه پساب‌های تولیدی و جلوگیری از آلودگی محیط‌زیست برداشته شود. صنایع لبنی یکی از بزرگ‌ترین صناعی است که در فرآیندهای مختلف، مقادیر زیادی آب را به پساب تبدیل می‌کند. به طور کلی، شیر ماده اولیه تمام



بیولوژیکی و فیزیکوشیمیایی نظیر انعقاد، لخته‌سازی و جذب سطحی از دیرباز برای حذف آلاینده‌های منابع آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. فرآیندهای بیولوژیکی به دلیل عدم تجزیه‌پذیری بیولوژیکی اغلب مواد آلی، وجود حلقه‌های آروماتیک و سمیت بسیاری از ترکیبات آلی برای میکروارگانیسم‌ها کارایی چندانی ندارند. فرآیندهای فیزیکوشیمیایی نیز به دلیل مشکلاتی از قبیل احیای جاذب‌ها، تولید لجن ناشی از فرآیند انعقاد و انتقال ماده آلاینده از فاز مایع به جامد و عدم تخریب ساختار این مواد در تصفیه فاضلاب صنایع چندان موفق نبوده‌اند [۳-۵]. در چند دهه اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان فرآیندی نوظهور در تصفیه آب و فاضلاب مطرح شده‌اند. فرآیندهای مبتنی بر ازن (O_3) از جمله فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند که از دیرباز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ازن به عنوان یک عامل اکسیدکننده قوی از روش‌های مؤثر برای اکسید نمودن آلاینده‌های آلی در آب می‌باشد. با این وجود، فرآیند ازن‌زنی دارای مشکلاتی از قبیل قابلیت انحلال پایین ازن در آب، اکسیداسیون ناقص ترکیبات آلی موجود در آب و در نتیجه تولید محصولات فرعی و سمی می‌باشد [۶، ۷]. اخیراً توجهات زیادی به سوی فرآیندهای ازناسیون کاتالیزوری به عنوان یک سیستم جدید و کارآمد اکسیداسیون پیشرفته جلب شده است. در واقع، افزودن کاتالیزور به فرآیند ازناسیون باعث افزایش میزان اکسیداسیون، کاهش مدت زمان و کاهش تولید محصولات فرعی و سمی می‌شود. فرآیند ازناسیون کاتالیزوری به دو صورت همگن و ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرد که مکانیسم‌های معدنی‌سازی آلاینده‌ها در هر دو روش، به طور مستقیم توسط مولکول‌های ازن و غیرمستقیم

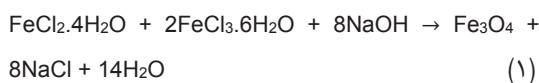
از طریق تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH°) صورت می‌گیرد. فرآیند ازناسیون کاتالیزوری ناهمگن به دلیل عدم تولید آلاینده ثانویه، قابلیت بازیافت مجدد کاتالیزور و هزینه پایین، کاربرد گسترده‌ای یافته است [۸، ۹]. از مهم‌ترین کاتالیزورهای مورد استفاده در این روش می‌توان به فلزاتی نظیر Ni ، Co ، Ce ، Fe و Cu و همچنین اکسیدهای این فلزات اشاره کرد [۱۰-۱۵]. اکسید نیکل (NiO) به دلیل سهولت سنتر و پایداری شیمیایی از جمله کاتالیزورهای مورد استفاده در فرآیند ازناسیون کاتالیزوری است [۱۶-۱۸]. بر اساس گزارش زانگ و همکارانش، انتقال الکترون‌ها از کاتالیزور NiO به مولکول‌های O_3 منجر به افزایش قابل توجه تولید رادیکال‌های OH° نسبت به کاتالیزورهای TiO_2 و Al_2O_3 می‌شود [۱۹]. نتایج تحقیقات انجام شده توسط رودریگز و همکارانش نشان داد که ازناسیون کاتالیزوری ترکیبات آلی در حضور NiO توزیع شده بر بستر SiO_2 راندمان رضایت‌بخش‌تری نسبت به NiO خالص دارد. بنا به گزارش این تیم تحقیقاتی، حضور بستر مناسب منجر به افزایش جذب گونه‌های آلاینده و در نتیجه افزایش تخریب آن‌ها توسط رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۲۰]. در مطالعات ازناسیون کاتالیزوری دیگری نیز بر نقش مؤثر توزیع کاتالیزور بر سطح بسترهای مناسب تأکید شده است [۲۱، ۲۲]. از جمله چالش‌های دیگر در ازناسیون کاتالیزوری، امکان جداسازی و بازیافت کاتالیزور از محیط‌های آبی است که مغناطیسی نمودن کاتالیزور و جداسازی آن از طریق اعمال میدان مغناطیسی خارجی از جمله راهکارهای مؤثر پیشنهاد شده است. اکسید آهن (Fe_3O_4) به دلیل برخورداری از خاصیت مغناطیسی و کاتالیزوری و همچنین ارزان بودن،



مخلوط کن پودر شد و پودر حاصل با مش شماره ۲۰۰ ($\leq 75 \mu m$) الک شد. برای جداسازی ناخالصی‌های موجود در پودر ژئولیت، ۵ g از پودر در ارلن مایر حاوی ۵۰۰ mL آب دوبار تقطیر ریخته شد و به مدت ۳ ساعت در دمای $70^\circ C$ بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. جهت اطمینان از حذف ناخالصی‌ها، این فرآیند چهار مرتبه تکرار شد. مخلوط صاف شد و جامد باقی‌مانده در دمای اتاق خشک شد و در نهایت، پودر کلینوپتیلولیت جهت استفاده در مراحل بعدی آسیاب شد [۲۵].

۲-۳- سنتز Fe_3O_4

برای سنتز Fe_3O_4 به روش رسوب‌دهی شیمیایی، ابتدا در درون بالن سه دهانه حاوی ۱۰۰ mL آب دوبار تقطیر، جریان گاز نیتروژن برقرار شد و سپس مطابق واکنش (۱) مقادیر استوکیومتری از $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۰۱ mol) اضافه شد. در حالی که مخلوط به شدت همزده می‌شد، دمای مخلوط به $70^\circ C$ رسانده شد. ۱۰ mL محلول NaOH با غلظت ۵ M به صورت قطره قطره بر روی مخلوط فوق اضافه شد تا Fe_3O_4 رسوب کند. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه دیگر به شدت همزده شد و سپس هم‌زدن متوقف شد و اجازه داده شد مخلوط تا دمای اتاق سرد شود. رسوب سیاه رنگ حاصل با آهنربای قوی از مخلوط جدا شد و با استفاده از قیف بوخنر و توسط اتانول و آب دوبار تقطیر آنقدر شستشو داده شد تا pH محلول زیر صافی به ۷ رسید. نمونه حاصل به مدت یک شبانه‌روز در دمای اتاق خشک شد و پس از خرد کردن توسط هاون، پودر Fe_3O_4 حاصل شد [۲۲].



گزینه مناسبی برای این منظور است. همچنین، امکان تبدیل یون‌های Fe^{2+} به Fe^{3+} در این ترکیب منجر به تقویت تبادل الکترونی و در نتیجه افزایش تولید رادیکال‌های OH° می‌شود [۲۳، ۲۴].

در این تحقیق نانوذرات NiO/Fe_3O_4 با روش هم‌رسوبی سنتز شده است و پس از بسترسازی بر روی ژئولیت کلینوپتیلولیت، نقش کاتالیزوری کامپوزیت مغناطیسی $NiO/Fe_3O_4/CP$ در حذف آلاینده‌های موجود در پساب صنایع لبنی توسط فرآیند ازناسیون کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

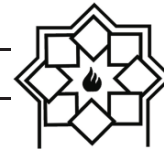
۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز NiO/Fe_3O_4 از شرکت مرک تهیه شد و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. ژئولیت کلینوپتیلولیت از شرکت افروند توسکا خریداری شد. پساب لبنی از تصفیه‌خانه فاضلاب صنعتی واقع در شهرستان پارس‌آباد استان اردبیل تهیه شد. نمونه پساب پس از جداسازی مواد جامد و چربی از مخزن هموژنایزر جمع‌آوری شد و در دمای $4^\circ C$ نگهداری شد.

جهت شناسایی مواد سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Panalytical- X'Pert Pro، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Zeiss-Sigma VP، طیف‌سنج پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) مدل Oxford و مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مدل LBKFB شرکت مغناطیس دقیق کویر استفاده شد.

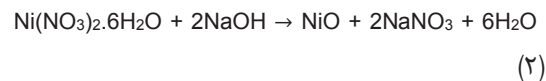
۲-۲- آماده‌سازی ژئولیت کلینوپتیلولیت (CP)

به منظور آماده‌سازی پودر ژئولیت، ابتدا تکه‌های ژئولیت با



۲-۴- سنتز $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4$

برای سنتز $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4$ با نسبت مولی ۱:۱۰، ابتدا بر اساس واکنش (۲) مقادیر استوکیومتری از $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و NaOH (به ترتیب ۰/۰۱ و ۰/۰۲ mol) بطور جداگانه در ۲۰ mL آب دوبار تقطیر حل شد. سپس ۰/۲ g از پودر Fe_3O_4 به محلول حاوی $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ اضافه شد و در حالی که مخلوط به شدت هم زده می شد، محلول NaOH به صورت قطره قطره اضافه شد. رسوب حاصل با سانتریفوژ جدا شد و با استفاده از کیف بوخنر و توسط اتانول و آب دوبار تقطیر سه مرتبه شسته شد. نمونه حاصل به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق خشک شد و پس از خرد کردن توسط هاون، به مدت ۲ ساعت در دمای 300°C کلسینه شد تا پودر $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4$ حاصل شد. نمونه NiO خالص با همین روش و در غیاب Fe_3O_4 سنتز شد [۲۶].



۲-۵- سنتز $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$

برای تهیه کامپوزیت سه تایی $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ ابتدا مقدار مناسبی از ژئولیت کلینوپتیلولیت با درصد وزنی ۵٪ نسبت به $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4$ در ۱۰۰ mL آب دو بار تقطیر به مدت ۳۰ دقیقه توسط امواج التراسونیک دیسپرس شد. سپس ۰/۶ g از $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4$ به درون ظرف محتوی سوسپانسیون ژئولیت اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. نمونه با آهنربای قوی از مخلوط جدا شد و به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق خشک شد و پس

از خرد کردن توسط هاون، پودر $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ به دست آمد و در آزمایشات بعدی در نقش کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت [۲۲].

۲-۶- آزمایش های ازناسیون کاتالیزوری

آزمایش ها در یک راکتور شیشه ای استوانه ای با ظرفیت یک لیتر جهت ارزیابی اثر چهار متغیر شامل: مقدار کاتالیزور، pH، مقدار ازن و مدت زمان انجام شد. گاز ازن از یک ژنراتور ازن ساز (مدل X200، باکو-آذربایجان) تولید شد. جهت تغذیه ازوناتور از گاز اکسیژن با خلوص بالا استفاده گردید. ازن تولید شده به وسیله رابط های تفلونی از طریق یک دیفیوژر متخلخل (سنگ هوا) قرار داده شده در ته راکتور، به درون راکتور وارد شد که امکان تماس بیش تر ازن با محلول را فراهم می کرد. در هر آزمایش مقدار ۲۰۰ mL پساب داخل راکتور ریخته شد و سپس مقدار مناسبی از کاتالیزور اضافه شد. دوز مناسب ازن برای مدت زمان مناسب در دمای 30°C به درون راکتور هدایت شد. در فواصل زمانی مناسب از سوسپانسیون موجود در راکتور، نمونه برداری شد و کاتالیزور با استفاده از آهنربای قوی از محلول جدا شد. مقداری از مایع رویی به ویال مخصوص COD^1 اضافه شد و COD محلول با استفاده از دستگاه رنگ سنج HACH-DR/890 مجهز به راکتور حرارتی HACH-DRB 200 تعیین شد. در هر آزمایش، میزان کاهش COD با استفاده از رابطه (۳) محاسبه شد:

$$R(\%) = (1 - \text{COD}_t / \text{COD}_0) \times 100 \quad (3)$$

که در آن COD_0 و COD_t به ترتیب، میزان COD اولیه و نهایی با واحد mg L^{-1} است.

¹ Chemical oxygen demand



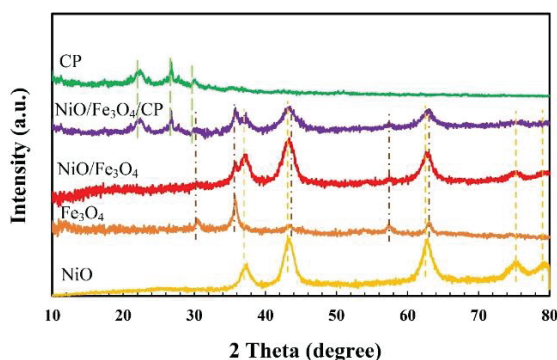
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی مواد سنتز شده

ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های سنتز شده به کمک الگوهای XRD بررسی شد. مطابق شکل ۱ و بر اساس کارت استاندارد JCPDS^۱ به شماره ۴۷-۱۰۴۹، تمام پیک‌های شناسایی شده برای نمونه NiO با زاویه پراش (θ) برابر $37/2^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $62/7^\circ$ و $75/1^\circ$ به خوبی با ساختار کریستالی اکسید نیکل مطابقت دارد [۲۶]. در الگوی پراش نمونه Fe_3O_4 یک پیک اصلی در $35/7^\circ = \theta$ به همراه پیک‌های ضعیف در $30/3^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $57/3^\circ$ و $62/8^\circ$ ظاهر شده‌اند که با کارت استاندارد JCPDS به شماره ۱۶-۰۶۱۹ سازگاری دارند [۲۲]. برای نمونه زئولیت، تمام پیک‌ها مطابق با پیک‌های الگوی XRD زئولیت کلینوپتیولیت (CP) است (کارت استاندارد JCPDS به شماره ۱۳۴۹-۲۵) [۲۷]. در الگوی XRD نمونه NiO/Fe_3O_4 پیک‌های شاخص NiO و Fe_3O_4 ظاهر شده‌اند که بیانگر سنتز موفق کامپوزیت دوتایی است. برای نمونه $NiO/Fe_3O_4/CP$ نیز پیک‌های شاخص مربوط به NiO ، Fe_3O_4 و زئولیت مشاهده می‌شود که تشکیل کامپوزیت سه‌تایی $NiO/Fe_3O_4/CP$ را نشان می‌دهد.

ریخت‌شناسی و ترکیب عنصری کامپوزیت سه‌تایی $NiO/Fe_3O_4/CP$ به ترتیب توسط تصاویر FE-SEM و آنالیز EDS ارزیابی شد. با توجه به مقیاس‌های درج شده در شکل ۲-الف و ب، تشکیل نانوذرات کروی و یکنواخت NiO و Fe_3O_4 به وضوح دیده می‌شود. برای شناسایی ترکیب عنصری کامپوزیت سه‌تایی $NiO/Fe_3O_4/CP$ ، از طیف EDS

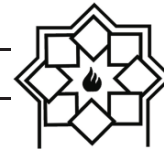
(شکل ۲-ج) و تصویر نقطه به نقطه (EDS-Dot mapping) حاصل از آن (شکل ۲-د) استفاده شد. همان‌طور که از شکل ۲-ج و د مشاهده می‌شود، کامپوزیت سه‌تایی عمدتاً از عناصر نیکل، آهن، اکسیژن، پتاسیم، سدیم، سیلیسیم و منیزیم تشکیل شده است که دلیل قانع کننده‌ای برای توزیع نانوذرات NiO و Fe_3O_4 بر روی بستر زئولیت کلینوپتیولیت است.



شکل ۱- الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده

خواص مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده به وسیله مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۳ هر دو نمونه Fe_3O_4 و کامپوزیت $NiO/Fe_3O_4/CP$ از خاصیت مغناطیسی برخوردار می‌باشند، اما تفاوت آشکاری بین مقدار مغناطیس اشباع Fe_3O_4 و کامپوزیت سه‌تایی وجود دارد. کاهش مغناطیس اشباع کامپوزیت را می‌توان به مجاورت ترکیب NiO و CP با Fe_3O_4 نسبت داد. مطابق تصویر الحاقی در شکل ۳-ب خاصیت مغناطیسی $NiO/Fe_3O_4/CP$ امکان جداسازی و بازیافت این ترکیب از محیط‌های آبی در حضور میدان مغناطیسی خارجی را فراهم می‌نماید.

¹ Joint committee on powder diffraction standards (JCPDS)

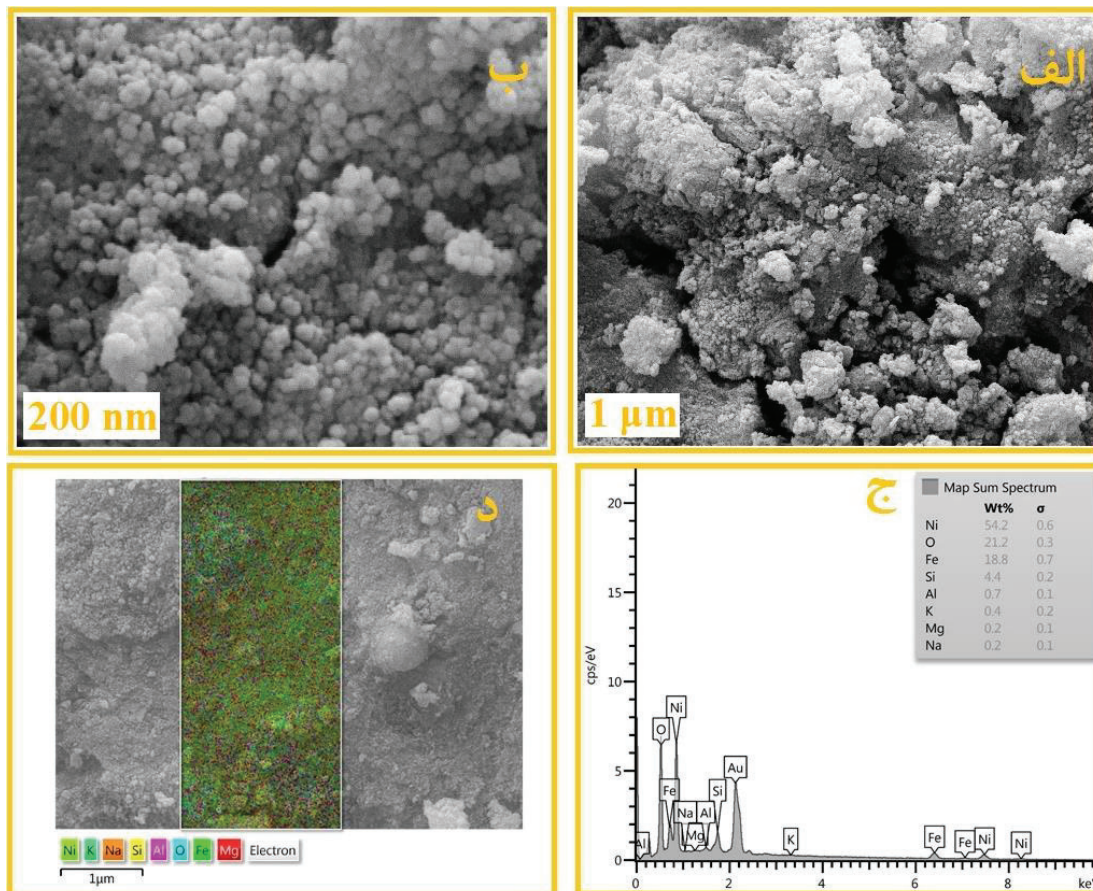


۳-۲- ارزیابی فرآیند ازناسیون کاتالیزوری

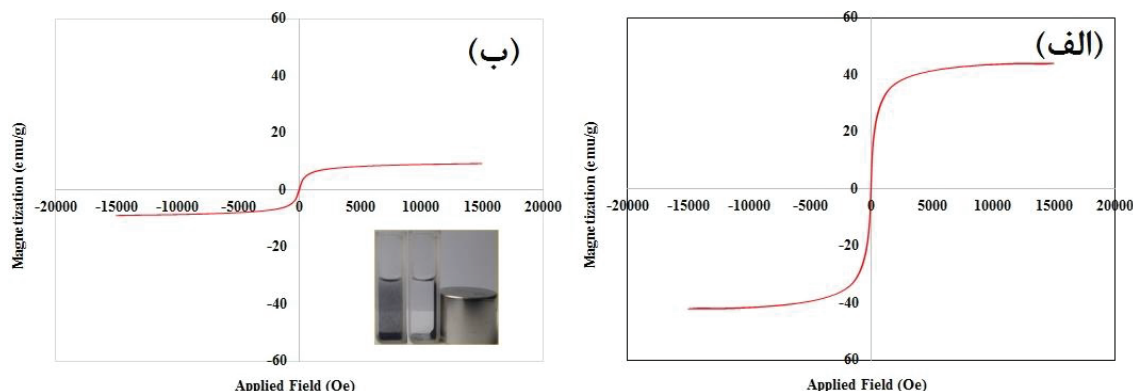
جهت ارزیابی نقش کاتالیزوری کامپوزیت مغناطیسی $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ در فرآیند ازناسیون کاتالیزوری پساب لبنی، تأثیر چهار متغیر عملیاتی مؤثر بر فرآیند، شامل مقدار کاتالیزور (۱، ۲/۵ و 4 g L^{-1})، مقدار pH (۳، ۷ و ۱۱)، مقدار ازن (۴، ۶ و 8 mg min^{-1}) و مدت زمان (۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۴ تأثیر مقدار کاتالیزور $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ بر فرآیند ازناسیون کاتالیزوری پساب لبنی را در $\text{pH}=7$ ، مقدار ازن 6 mg min^{-1} و مدت زمان ۲۰ دقیقه نشان می‌دهد. ملاحظه

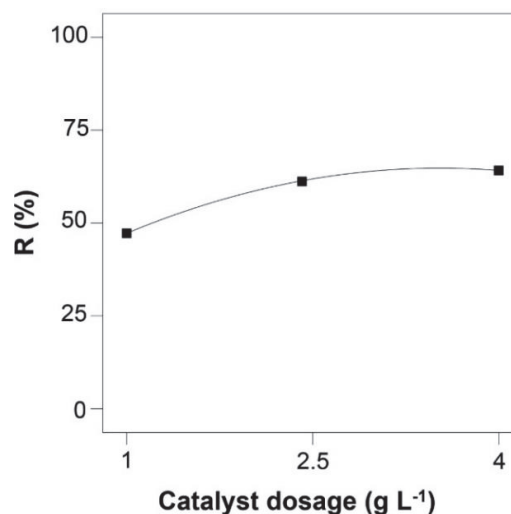
می‌شود که با افزایش مقدار کاتالیزور، راندمان حذف COD پساب افزایش یافته است. همان‌طور که قبلاً گفته شد، انتقال الکترون‌ها از کاتالیزور NiO به مولکول‌های O_3 منجر به افزایش قابل‌توجه تولید رادیکال‌های OH° می‌شود [۱۹]. همچنین، امکان تبدیل یون‌های Fe^{2+} به Fe^{3+} در ترکیب Fe_3O_4 منجر به تقویت تبادل الکترونی و در نتیجه افزایش تولید رادیکال‌های OH° می‌شود [۲۳، ۲۴]. در واقع با افزایش مقدار کاتالیزور، مولکول‌های ازن بیش‌تری می‌توانند به مکان‌های فعال سطح کاتالیزور برسند و در نتیجه رادیکال‌های OH° بیش‌تری تولید نمایند.



شکل ۲- (الف) و (ب) تصویر FE-SEM، (ج) طیف EDS و (د) تصویر نقطه به نقطه EDS

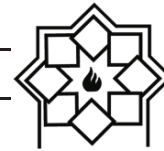
شکل ۳- نمودار VSM (الف) Fe_3O_4 و (ب) $\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$

همچنین با افزایش مقدار کاتالیزور و در نتیجه افزایش مساحت سطح آن به دلیل حضور زئولیت کلینوپتیلولیت، گونه‌های آلاینده بیش‌تری می‌توانند بر سطح کاتالیزور جذب شده و از این طریق راندمان حذف COD پساب افزایش می‌یابد.

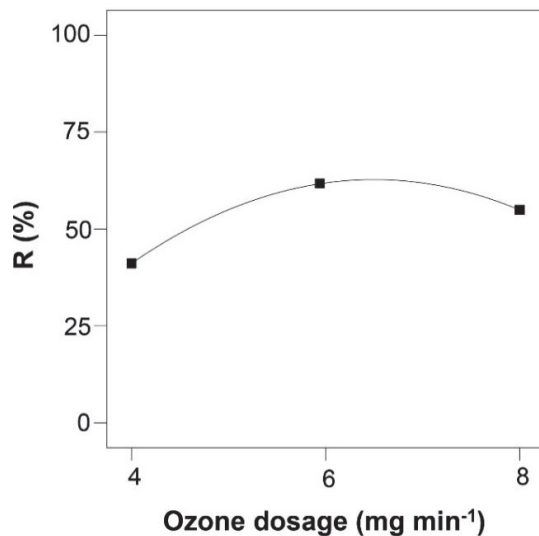
شکل ۴- تأثیر مقدار کاتالیزور بر فرآیند ازناسیون کاتالیزوری در $\text{pH}=7$ ، مقدار ازن 6 mg min^{-1} و مدت زمان ۲۰ دقیقه

از جمله متغیرهای تأثیرگذار بر فرآیند ازناسیون کاتالیزوری،

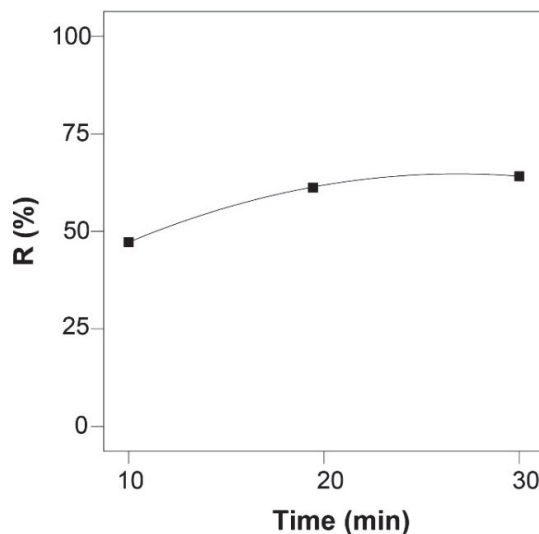
pH محلول است، به طوری که کنترل آن نقش مهمی در افزایش راندمان حذف آلاینده‌ها دارد. بر اساس گزارش‌های مختلف، مولکول‌های O_3 می‌توانند در محیط‌های اسیدی به‌طور مستقیم وارد عمل شده و به گونه‌های آلاینده حمله کنند. این در حالی است که در محیط‌های خنثی و قلیایی، مولکول‌های O_3 طی فرآیندهای پیچیده تجزیه شده و رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}^\bullet$) تولید می‌نمایند. با توجه به اینکه پتانسیل اکسیداسیون رادیکال‌های $\text{OH}^\bullet$ بیش از مولکول‌های O_3 است ($2/8$ الکترون‌ولت در مقایسه با $2/07$ الکترون‌ولت)، لذا انتظار می‌رود میزان حذف آلاینده‌ها در محیط‌های قلیایی به مراتب بیش‌تر از محیط‌های اسیدی باشد [۲۸]. مطابق شکل ۵، راندمان حذف COD پساب لبنی در فرآیند ازناسیون کاتالیزوری با $\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ در محلول‌های قلیایی بیش‌تر از محلول‌های اسیدی است که دلیل آن را می‌توان به حضور رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط‌های قلیایی و قدرت اکسیدکنندگی بالای آن‌ها نسبت داد که این نتایج در توافق خوبی با یافته‌های لی و همکارانش است. مطالعات آن‌ها نشان داد که کاهش مقدار COD پساب لبنی در محلول‌های اسیدی به خاطر حمله مستقیم O_3 است.



کرده و تخریب آلاینده‌ها را بهبود می بخشد. محققان دیگر نیز چنین مشاهداتی را گزارش کردند [۳۰، ۳۱].



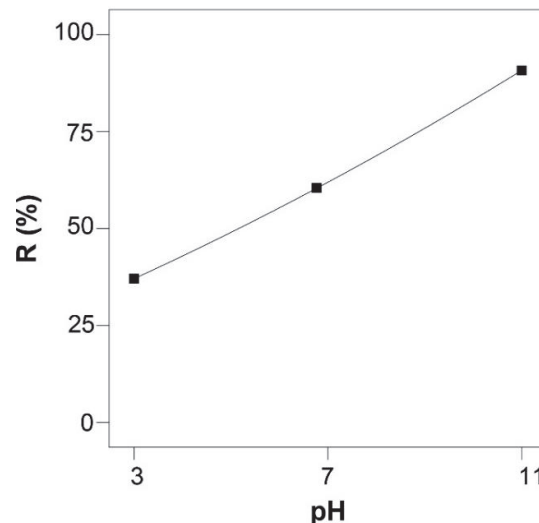
شکل ۶- تأثیر مقدار ازن بر فرآیند از ناسیون کاتالیزوری در مقدار کاتالیزور $2/5 \text{ g L}^{-1}$ ، $\text{pH}=7$ و مدت زمان ۲۰ دقیقه



شکل ۷- تأثیر زمان بر فرآیند از ناسیون کاتالیزوری در مقدار کاتالیزور $2/5 \text{ g L}^{-1}$ ، $\text{pH}=7$ و مقدار ازن 6 mg min^{-1}

۳-۳- سینتیک فرآیند از ناسیون کاتالیزوری

در حالی که تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط‌های قلیایی بیش‌تر صورت گرفته و از این طریق با حمله رادیکال‌ها میزان حذف آلاینده‌ها افزایش می‌یابد [۲۹].

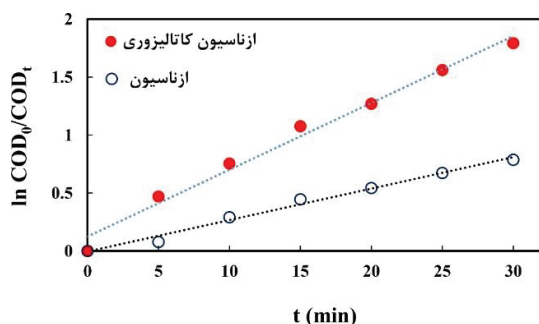


شکل ۵- تأثیر مقدار pH بر فرآیند از ناسیون کاتالیزوری در مقدار کاتالیزور $2/5 \text{ g L}^{-1}$ ، مقدار ازن 6 mg min^{-1} و مدت زمان ۲۰ دقیقه

شکل ۶ و ۷ به ترتیب، تأثیر مقدار ازن و مدت زمان را بر فرآیند از ناسیون کاتالیزوری نشان می‌دهند. به طور کلی، مقدار ازن و مدت زمان از ناسیون نقش محوری در فرآیندهای از ناسیون کاتالیزوری دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود غلظت ورودی بالاتر ازن با زمان ماند بیش‌تر، باعث افزایش راندمان حذف COD پساب می‌شود. در واقع، مقدار زیاد ازن در مدت زمان طولانی باعث افزایش تولید گونه‌های فعال حاصل از تجزیه مولکول‌های ازن می‌شود و از این طریق، غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل به بالاترین مقدار خود می‌رسد. علاوه بر این، افزایش محتوای ازن، انتقال مولکول‌های آلاینده از فاز مایع به سطح کاتالیزور را تسهیل



برای بررسی سینتیک فرآیند مورد مطالعه، آزمایش‌ها در مدت زمان ۳۰ دقیقه در غیاب و حضور کاتالیزور انجام شدند. مطابق شکل ۸ داده‌های تجربی به خوبی در مدل سنتیکی شبه مرتبه اول شبه صدق می‌کنند و ثابت سرعت فرآیند ازناسیون و ازناسیون کاتالیزوری به ترتیب برابر 0.27 min^{-1} و 0.57 min^{-1} است. در واقع، حضور کامپوزیت سه‌تایی $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ در نقش کاتالیزور منجر به افزایش قابل توجه سرعت واکنش ازناسیون کاتالیزوری نسبت به ازناسیون تنها می‌شود.



شکل ۸- مقایسه سرعت فرآیند ازناسیون و ازناسیون کاتالیزوری

۴- نتیجه‌گیری

هدف از انجام این تحقیق، سنتز و شناسایی کامپوزیت سه‌تایی $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ و ارزیابی نقش کاتالیزوری آن در تخریب ازناسیون کاتالیزوری پساب لبنی بود. ابتدا $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4$ به روش رسوب‌دهی شیمیایی سنتز شد و سپس کامپوزیت سه‌تایی $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ از طریق توزیع ذرات $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4$ بر روی سطح ژئولیت کلینوپتیلولیت تهیه شد. بررسی ساختار و ریخت‌شناسی نمونه‌ها با آنالیزهای XRD، FE-SEM و EDS حاکی از سنتز موفقیت‌آمیز کامپوزیت سه‌تایی بود. همچنین بررسی خاصیت مغناطیسی نمونه با آنالیز VSM نشان داد که کامپوزیت $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ از

از مطالعه سینتیک فرآیند ازناسیون کاتالیزوری می‌توان برای ارزیابی عملکرد کاتالیزور و دستیابی به طراحی منطقی و دقیق سیستم تصفیه استفاده کرد. همان‌طور که قبلاً گفته شد، واکنش بین ازن و آلاینده‌ها را می‌توان با واکنش مستقیم (واکنش ۴) یا غیرمستقیم (واکنش ۵) تشریح کرد:



به طور معمول، ترکیبی از دو واکنش (۴) و (۵) برای توصیف سینتیک فرآیند ازناسیون کاتالیزوری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۲]:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = (k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + k_{\text{OH}^\circ}[\text{OH}^\circ])[\text{M}] \quad (6)$$

که در آن k_{O_3} و k_{OH° به ترتیب، ثابت سرعت واکنش آلاینده با O_3 و OH° است.

براساس نتایج حاصل، فرآیند مورد مطالعه عمدتاً توسط مکانیسم واکنش غیرمستقیم و از طریق تولید رادیکال‌های هیدروکسیل پیش می‌رود. بنابراین نقش مولکول‌های ازن در فرآیند ناچیز است. با این حال، به دلیل طول عمر بسیار کوتاه رادیکال‌های هیدروکسیل، تعیین غلظت این رادیکال‌ها دشوار است. الویتر و گوتنر پیشنهاد کردند که در چنین شرایطی، عبارت $(k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + k_{\text{OH}^\circ}[\text{OH}^\circ])$ در رابطه (۶) را می‌توان با یک ثابت سرعت جدید (ثابت سرعت ظاهری، k_{obs}) جایگزین کرد [۳۳]:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{M}] \quad (7)$$

این دیدگاه در مطالعات سینتیک فرآیندهای ازناسیون کاتالیزوری کاملاً پذیرفته شده است و رابطه (۷) پس از انتگرال‌گیری به صورت یک رابطه سینتیک شبه مرتبه اول به صورت زیر نوشته می‌شود:

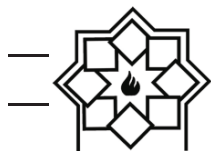
$$\ln \frac{\text{COD}_0}{\text{COD}_t} = k_{\text{obs}} t \quad \text{یا} \quad \ln \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]_t} = k_{\text{obs}} t \quad (8)$$



- surface method. Journal of Urban & Environmental Engineering. 2019 Jan 1; 13(1).
- [5]. Sharma P, Gaur VK, Kim SH, Pandey A. Microbial strategies for bio-transforming food waste into resources. Bioresource technology. 2020 Mar 1; 299:122580.
- [6]. Varga L, Szigeti J. Use of ozone in the dairy industry: A review. International Journal of Dairy Technology. 2016 May; 69(2):157-68.
- [7]. Kaya Y, Gönder ZB, Vergili I, Ongen A. Application of experimental design method for advanced treatment of dairy wastewater by ozonation. Environmental Progress & Sustainable Energy. 2019 May; 38(3):e13025.
- [8]. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. Applied Catalysis B: Environmental. 2010 Aug 31; 99(1-2):27-42.
- [9]. Nawrocki J. Catalytic ozonation in water: controversies and questions. Discussion paper. Applied Catalysis B: Environmental. 2013 Oct 1; 142:465-71.
- [10]. Lv A, Hu C, Nie Y, Qu J. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Applied Catalysis B: Environmental. 2010 Oct 11; 100(1-2):62-7.
- [11]. Bai Z, Yang Q, Wang J. Catalytic ozonation of sulfamethazine antibiotics using $\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{OOH}$: catalyst preparation and performance. Chemosphere. 2016 Oct 1; 161:174-80.
- [12]. Wang Q, Yang Z, Chai B, Cheng S, Lu X, Bai X. Heterogeneous catalytic ozonation of natural organic matter with goethite, cerium oxide and magnesium oxide. RSC advances. 2016; 6(18):14730-40.
- [13]. Ghuge SP, Saroha AK. Ozonation of Reactive Orange 4 dye aqueous solution using mesoporous Cu/SBA-15 catalytic material. Journal of Water Process Engineering. 2018 Jun 1; 23:217-29.
- [14]. Bagheri F, Chaibakhsh N. Efficient surface method. Journal of Urban & Environmental Engineering. 2019 Jan 1; 13(1).
- خاصیت مغناطیسی برخوردار است که امکان جداسازی و بازیافت کاتالیزور از محیط‌های آبی در حضور میدان مغناطیسی خارجی را فراهم می‌نماید. مطالعه متغیرهای عملیاتی مؤثر بر فرآیند نشان داد که افزایش مقدار کاتالیزور، مقدار ازن و مدت زمان واکنش منجر به افزایش راندمان حذف COD پساب می‌شود. از بررسی نقش pH نیز معلوم شد که راندمان حذف COD پساب در محلول‌های قلیایی بیش‌تر از محلول‌های اسیدی است که دلیل آن را می‌توان به حضور رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط‌های قلیایی و قدرت اکسیدکنندگی بالای آن‌ها نسبت داد. بر اساس مطالعات سینتیکی، حضور کامپوزیت سه‌تایی $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ در نقش کاتالیزور منجر به افزایش قابل توجه سرعت واکنش ازناسیون کاتالیزوری نسبت به ازناسیون تنها می‌شود.

مراجع

- [1]. Singh NB, Singh R, Imam MM. Waste water management in dairy industry: pollution abatement and preventive attitudes. International Journal of Science, Environment and Technology. 2014; 3(2):672-83.
- [2]. Jindal T, Sinha S, Srivastava A, Mehrotra T, Singh R. A review on the dairy industry waste water characteristics, its impact on environment and treatment possibilities. Emerging Issues in Ecology and Environmental Science: Case Studies from India. 2019:73-84.
- [3]. Pathak U, Das P, Banerjee P, Datta S. Treatment of wastewater from a dairy industry using rice husk as adsorbent: treatment efficiency, isotherm, thermodynamics, and kinetics modelling. Journal of Thermodynamics. 2016; 2016.
- [4]. Madjdoub R, Moulai-Mostefa N. Optimization of coagulation pretreatment of a real dairy effluent using a response



- ozonation of ammonia with CTAB-NiO catalyst. *Journal of Water Process Engineering*. 2021 Apr 1; 40:101837.
- [22]. Hajipour A, Derakhshanfard F, Mehrizad A, Amirkhani L. Application of Catalytic Ozonation Process Using a Novel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2/4\text{A-Zeolite}$ Catalyst for Swift Treatment of Dairy Effluent. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021 Jul; 31:2818-30.
- [23]. Su W, Li Y, Hong X, Lin KY, Tong S. Catalytic ozonation of N, N-dimethylacetamide in aqueous solution by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{MgO}$ composite: Optimization, degradation pathways and mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2022 Jun 1; 135:104380.
- [24]. Tian J, Wei J, Liang Y, Guo R, Li B, Qu R, Zhou D, Wang Z, Sun P. Catalytic ozonation of an imidazole ionic liquid via $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites: Performance, products and reaction mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022 Dec 1; 10(6):108726.
- [25]. Azimi S, Nezamzadeh-Ejhieh A. Enhanced activity of clinoptilolite-supported hybridized PbS-CdS semiconductors for the photocatalytic degradation of a mixture of tetracycline and cephalexin aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015 Nov 1; 408:152-60.
- [26]. Mahmoudi E, Behnajady MA. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NiO}$ core-shell nanocomposite by the precipitation method and investigation of Cr (VI) adsorption efficiency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018 Feb 5; 538:287-96.
- [27]. Ataei A, Mehrizad A, Zare K. Photocatalytic degradation of cefazoline antibiotic using zeolite-supported $\text{CdS}/\text{CaFe}_2\text{O}_4$ Z-scheme photocatalyst: Optimization and modeling of process by RSM and ANN. *Journal of Molecular*
- visible-light photocatalytic ozonation for dye degradation using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ nanocomposite. *Separation Science and Technology*. 2021 Nov 22; 56(17):3022-32.
- [15]. Zhou J, Wang D, Xu W, Hu Z, Xu T. Enantioselective C (sp³)-C (sp³) Reductive Cross-Electrophile Coupling of Unactivated Alkyl Halides with α -Chloroboronates via Dual Nickel/Photoredox Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*. 2023 Jan 23; 145(4):2081-7.
- [16]. Aguilar CM, Chairez I, Rodríguez JL, Tiznado H, Santillán R, Arrieta D, Poznyak T. Inhibition effect of ethanol in naproxen degradation by catalytic ozonation with NiO. *RSC advances*. 2019; 9(26):14822-33.
- [17]. Aguilar CM, Vazquez-Arenas J, Castillo-Araiza OO, Rodríguez JL, Chairez I, Salinas E, Poznyak T. Improving ozonation to remove carbamazepine through ozone-assisted catalysis using different NiO concentrations. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020 Jun; 27:22184-94.
- [18]. Aguilar-Melo CM, Rodríguez JL, Chairez I, Salgado I, Andraca Adame JA, Galaviz-Pérez JA, Vazquez-Arenas J, Poznyak T. Enhanced naproxen elimination in water by catalytic ozonation based on NiO films. *Catalysts*. 2020 Aug 5; 10(8):884.
- [19]. Zhang X, Li X, Qin W. Investigation of the catalytic activity for ozonation on the surface of NiO nanoparticles. *Chemical Physics Letters*. 2009 Sep 17; 479(4-6):310-5.
- [20]. Rodríguez JL, Valenzuela MA, Tiznado H, Poznyak T, Flores E. Synthesis of nickel oxide nanoparticles supported on SiO_2 by sensitized liquid phase photodeposition for applications in catalytic ozonation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014 Oct 1; 392:39-49.
- [21]. Liu C, Chen Y, Yin R, He C, Qiu T. Nitrogen selectivity upon catalytic



- Liquids. 2021 Apr 15; 328:115476.
- [28]. Benitez FJ, Beltrán-Heredia J, Acero JL, Rubio FJ. Rate constants for the reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*. 2000 Dec 15; 79(3):271-85.
- [29]. Li J, Song W, Yu Z, Li Q. Preparation of the Mn-Fe-Ce/ γ - Al_2O_3 ternary catalyst and its catalytic performance in ozone treatment of dairy farming wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020 Feb 1; 13(2):3724-34.
- [30]. Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Jokandan SF, Badi MY. Removal of catechol from aqueous solutions using catalytic ozonation by magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide: a kinetic study. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016; 26(142):139-54.
- [31]. Pourmoheb Hosseini SM, Chaibakhsh N. Application of plant-based coagulant with a novel MnO_2 . MoS_2 nanocatalyst in coagulation/photocatalytic ozonation process for wastewater treatment. *Separation Science and Technology*. 2023 Mar 24; 58(5):961-83.
- [32]. Crousier C, Pic JS, Albet J, Baig S, Roustan M. Urban wastewater treatment by catalytic ozonation. *Ozone: Science & Engineering*. 2016 Jan 2; 38(1):3-13.
- [33]. Kermani M, Kakavandi B, Farzadkia M, Esrafil A, Jokandan SF, Shahsavani A. Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic core-shell nanocatalyst: optimization, toxicity and degradation pathway studies. *Journal of Cleaner Production*. 2018 Aug 10; 192:597-607.

Synthesis of NiO/Fe₃O₄ Supported onto Clinoptilolite Zeolite and Evaluating its Performance in the Catalytic Ozonation of Dairy Effluents

Ali Mehrizad

Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

* mehrizad@iaut.ac.ir

Abstract: In this research, NiO/Fe₃O₄ magnetic composite supported onto clinoptilolite zeolite (NiO/Fe₃O₄/CP) was synthesized and characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) and vibrating-sample magnetometer (VSM). The feasibility of employing NiO/Fe₃O₄/CP as a catalyst in the catalytic ozonation of dairy effluent was investigated. The effect of four effective operational parameters (catalyst dosage, pH, ozone dosage and time) was investigated. Based on the obtained results, increasing the catalyst and ozone dosage play a vital role in increasing the COD removal efficiency of effluent. The effect of solution pH also showed that the COD removal efficiency of dairy effluent in alkaline solutions is higher than acidic solutions, which can be attributed to the presence of hydroxyl radicals in alkaline environments and their high oxidizing power. The kinetic studies demonstrated that the presence of the NiO/Fe₃O₄/CP ternary composite in the catalytic ozonation process leads to a doubling of the reaction rate compared to the ozonation process.

Keywords: NiO/Fe₃O₄, Clinoptilolite, Catalytic ozonation, Effluent.