

استفاده از فرایند انعقاد الکتروشیمیایی با الکتروده آهن و آلومینیوم اصلاح شده با نانوذرات زینک اکسید به روش ولتامتری چرخه‌یی در حذف رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹

محمد دنناز* (دانشیار)

داود بهرامی (دانشجوی کارشناسی ارشد)

دانشکده‌ی مهندسی عمران، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی

مهندسی عمران شریف، بهار (۱۴۰۰)
دوره‌ی ۲ - ۳۷، شماره‌ی ۱/۲، ص. ۹۳-۸۷

هدف از مطالعه‌ی حاضر، ارزیابی حذف رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ با استفاده از فرایند انعقاد الکتروشیمیایی توسط الکتروده‌های آهن و آلومینیوم است. پارامترهای اصلی بررسی شده در پژوهش حاضر، شامل: فاصله‌ی الکتروده، نوع آرایش الکتروده، جنس الکتروده (آهن و آلومینیوم)، پوشش‌دار کردن الکتروده آلومینیوم با نانوذرات زینک اکسید به روش لایه‌نشانی تبخیر فیزیکی است. برای ارزیابی عملکرد پوشش از سیستم ولتامتری چرخه‌یی با سرعت اسکن و بازه‌های ولتاژ متفاوت استفاده شده است. در بهترین حالت در حذف آلاینده‌ی سنتزی، شامل: فاصله‌ی الکتروده ۳ سانتی‌متر، آرایش الکتروده تک قطبی موازی، استفاده از جفت الکتروده آند آهن و کاتد آلومینیوم با پوشش نانوذرات ZnO، مدت زمان ۳۲/۶۶ دقیقه، چگالی جریان ۱۴/۳۴ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و pH اولیه‌ی ۴، درصد حذف رنگ به میزان ۹۳/۸ تعیین شد. استفاده از پوشش نانوذرات زینک اکسید به روش لایه‌نشانی تبخیر فیزیکی نیز باعث بهبود ۱۷۳/۱۲٪ جریان الکتریکی شده است.

واژگان کلیدی: انعقاد الکتروشیمیایی، رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹، لایه‌نشانی تبخیر فیزیکی، ولتامتری چرخه‌یی، نانوذرات زینک اکسید.

delnavaz@khu.ac.ir
davod128.bahrami@yahoo.com

۱. مقدمه

پراکندگی گسترده‌ی مواد سمی و سایر آلاینده‌های غیرقابل تجزیه‌ی بیولوژیکی ناشی از فاضلاب برخی صنایع، برای انسان و محیط زیست مضر هستند و در حال حاضر روش‌های مختلفی برای حذف آن‌ها استفاده می‌شود، که هر یک به دلایلی راندمان مناسبی ندارند. تصفیه‌ی بیولوژیکی مواد رنگ‌زای آلی به دلیل ساختار شیمیایی، حاوی حلقه‌های آروماتیک اغلب رنگ‌زاهای معمولاً با مشکلات زیادی همراه است [۱] و همیشه عملکرد مناسب و رضایت‌بخشی نخواهد داشت. همچنین فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مرسوم، نسبتاً گران و غیرمؤثر هستند یا ممکن است منجر به تولید آلاینده‌های ثانویه شوند. [۲] لذا نحوه‌ی حذف آلاینده‌های مذکور به صورت مناسب و کارا، یک چالش است. تکنولوژی‌های الکتروشیمیایی قبلاً به منظور سنتز ترکیب‌ها یا برای تصفیه و بازیابی فلزات استفاده می‌شدند. در سال‌های اخیر، موارد استفاده‌ی دیگری چون کاربرد در اهداف تصفیه، پیشنهاد و بررسی شده است. [۳] در حال حاضر، روش‌های الکتروشیمیایی نه فقط از نظر هزینه با سایر فناوری‌های

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۹/۲/۲۸، اصلاحیه ۱۳۹۹/۴/۲۴، پذیرش ۱۳۹۹/۵/۲۷

DOI:10.24200/J30.2020.55687.2764

تصفیه‌ی فاضلاب قابل مقایسه هستند، بلکه حتی کارآمدتر و مناسب‌تر نیز هستند. در برخی شرایط، فن‌آوری‌های الکتروشیمیایی، یک مرحله‌ی ضروری در تصفیه‌ی فاضلاب‌های حاوی آلاینده‌های مقاوم هستند. [۴]

در فرایند انعقاد الکتروشیمیایی، مکانیزم ناپایدارسازی آلاینده‌ها، سوسپانسیون ذرات و شکستن امولسیون‌ها به این صورت خلاصه می‌شود:

۱. تولید یون‌های فلزی از طریق اکسیداسیون آند قربانی.

۲. خنثی‌سازی بار الکتریکی گونه‌های یونی موجود در فاضلاب به وسیله‌ی یون‌های کمکی تولید شده‌ی ناشی از انحلال الکتروشیمیایی آند قربانی. یون‌های کمکی ذکر شده، نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی درون‌ذره‌یی را به اندازه‌ی کاهش می‌دهند، که نیروی جاذبه‌ی واندروالس غالب و منجر به انعقاد شود. همچنین گاز هیدروژن تولید شده در فرایند به حرکت فلوک‌ها به سمت سطح محلول و تشکیل لجن کمک می‌کند. [۵]

۳. در نتیجه‌ی انعقاد، لخته تشکیل می‌شود و لایه‌یی ایجاد می‌کند که ذرات کلوئیدی که هنوز در محیط آبی باقی مانده‌اند، در آن به دام می‌افتند و تبدیل به توده

می‌شوند و به همین دلیل با گذشت زمان از آغاز فرایند، رفته‌رفته اندازه‌ی فلوک‌ها افزایش پیدا می‌کند و بسته به چگالی توده، فلوک‌ها ته‌نشین یا بر روی سطح محلول شناور می‌شوند.^[۸]

مهم‌ترین منبع تولید فاضلاب‌های رنگی، صنایع نساجی هستند، که فاضلاب شدیداً رنگی با غلظت ۱۰-۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تولید می‌کنند،^[۹] که به دلیل مصرف زیاد آب در مراحل مختلف تولید، حجم بالای فاضلاب از صنایع نساجی ناشی می‌شود. تخلیه‌ی پساب‌های ذکر شده در منابع آبی موجب اثرهای زیان‌آور زیست‌محیطی زیادی، از جمله نابودی موجودات زنده و کاهش کیفیت آب منابع پذیرنده می‌شود. رنگ‌زاهای راکتیو^۱، دسته‌ی از رنگ‌زاهای هستند، که به‌طور گسترده‌ی جهت رنگ‌رزی الیاف سلولزی، به‌ویژه پارچه‌های کتان، استفاده می‌شوند. رنگ‌های آتراکوتینون بعد از رنگ‌های آزو، دومین گروه از رنگ‌های مصرفی صنایع نساجی هستند. رنگ راکتیو آبی ۱۹ از نظر عامل رنگی، جزء رنگ‌های آتراکوتینون است.^[۱۰] به دلیل تمایل بیشتر رنگ‌زاهای مذکور به واکنش نسبت به آب، در مقایسه با هیدروکسیل موجود در الیاف کتان، تثبیت رنگ‌زاهای راکتیو روی الیاف کم است و مقدار زیادی از رنگ‌زاهای راکتیو وارد فاضلاب می‌شوند.^[۱۱] رنگ‌های اشاره شده، روش‌های کاربردی آسان و مصرف انرژی پایین دارند و به میزان زیادی در صنایع نساجی مصرف می‌شوند، بنابراین، حذف آن‌ها اهمیت زیادی دارد. همچنین آن‌ها از طریق پساب خروجی صنایع نساجی دفع می‌شوند و مقدار رنگ ورودی به پساب خروجی از ۰.۲٪ برای رنگ‌های پایه تا ۵۰٪ برای رنگ‌های راکتیو متغیر است.^[۱۲]

روش‌های گوناگونی جهت تصفیه‌ی پساب خروجی به‌کار می‌رود، که از جمله می‌توان به روش‌های مختلف تصفیه‌ی فیزیکی و شیمیایی (مانند: فیلتراسیون، ته‌نشینی، ازن‌زنی) اشاره کرد، که هر کدام معایب مخصوص به خود مانند: راندمان پایین، هزینه‌ی بالا، زمان زیاد، استفاده از مواد شیمیایی و ایجاد آلودگی ثانویه را دارند. بر این اساس، تصفیه به روش انعقاد الکتروشیمیایی جهت حذف آلودگی از پساب صنایع نساجی به علت راندمان بالا و زمان مناسب توسط برخی از پژوهش‌گران بررسی شده است.^[۱۳،۱۴]

یکی از نوآوری‌های صورت گرفته در فناوری الکتروشیمیایی لایه‌نشانی به روش تبخیر فیزیکی^۲ بر روی الکترودها برای افزایش راندمان سیستم است. کندوپاش^۳ فرایندی است که در آن‌ها یا مولکول‌های یک ماده توسط بمباران ذرات پلانرزی، از هدف یا تارگت^۴ جدا می‌شوند. پوشش‌دهی با روش اخیر از فرایندهای مستلزم خلأ محسوب می‌شود. متداول‌ترین شیوه برای فراهم کردن یون و تولید پلاسما، عبور مداوم گازی مانند آرگون در محفظه است، که موجب می‌شود کمی خلأ شکسته شود. با برخورد الکترون به اتم‌های گاز آرگون، اتم‌های مذکور به الکترون‌هایی با بار منفی و یون‌هایی با بار مثبت تجزیه می‌شوند، که به همین ترتیب الکترون‌های اولیه و الکترون‌های ثانویه‌ی که در اثر یونیزاسیون تولید شده‌اند، دوباره در یونیزه کردن سایر اتم‌های گاز شرکت می‌کنند و پلاسما یا قوس درخشان شکل می‌گیرد. پلاسما با منبع تغذیه‌ی DC یا RF^۵ ایجاد می‌شود. چنانچه ولتاژ منبع تغذیه DC باشد، کندوپاش مستقیم نام دارد، که ولتاژ اعمال شده به قطب‌ها ثابت است و تغییر نمی‌کند، که از این مد، برای لایه‌نشانی فلزات استفاده می‌شود. مد RF نیز برای لایه‌نشانی تارگت غیرفلزی استفاده می‌شود. در روش ذکر شده، یک بسامد متناوب روی آند اعمال می‌شود و با حرکت الکترون‌ها به آند و نزدیک شدن به آن، جای قطب‌ها عوض می‌شود و الکترون‌ها دوباره در جهت عکس حرکت می‌کنند و با این روش، احتمال برخورد الکترون با اتم‌های آرگون و در نهایت تولید الکترون‌های ثانویه بیشتر می‌شود.^[۱۵،۱۶]

ولتامتری شاخه‌ی از علم الکتروشیمی است، که در آن اطلاعات مورد نیاز یک آنالیت از بررسی پتانسیل ایجاد شده در هنگام اعمال جریان به سل الکتروشیمیایی به دست می‌آید. خروجی به دست آمده از روش اخیر، عموماً نمودارهای V-I هستند و با مطالعه‌ی نمودارها و بررسی نحوه‌ی تغییر پتانسیل، شدت پیک‌ها، میزان جابه‌جایی پتانسیل اکسایش - احیا و دیگر شاخص‌ها، می‌توان به پارامترهایی همچون مقدار گونه‌ی واکنش کرده، مکانیسم انجام واکنش‌ها و موارد بسیار دیگری پی برد. در ولتامتری چرخه‌ی، پتانسیل الکتروده به صورت خطی بر حسب زمان در فازهای چرخه‌ی تغییر می‌کند. سرعت تغییر ولتاژ بر حسب زمان در طول هر یک از فازهای چرخه‌ی با عنوان سرعت روبش شناخته می‌شود. پتانسیل بین الکتروده مرجع و الکتروده کارگر اعمال می‌شود، در حالی که جریان بین الکتروده کارگر و الکتروده کمکی اندازه‌گیری می‌شود. این داده‌ها به صورت جریان در مقابل پتانسیل اعمال شده رسم می‌شوند.^[۱۷]

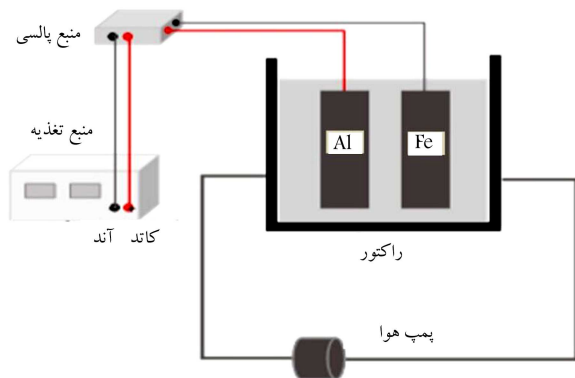
جعفرزاده و همکاران (۲۰۱۲)، با به‌کارگیری الکتروده کاند کربن پارچه‌ی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی در فرایند الکتروشیمیایی فنتون، تحت شدت جریان الکتریکی ۳۰۰ میلی‌آمپر و زمان الکترولیز ۲۱۰ دقیقه برای حذف مخلوط رنگ‌زاهای با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، توانستند با برقراری بیشترین جریان مؤثر و کمترین انرژی الکتریکی، ۷۸٪ COD^۶ از پساب حاوی رنگ را کاهش دهند.^[۱۸] در پژوهش جیانگ^۷ و همکاران (۲۰۰۲)، در مقایسه‌ی صورت گرفته برای درصد حذف رنگ و DOC^۸ بر روی آب دو دریاچه به روش انعقاد الکتریکی، دو چینش تک قطبی موازی و دو قطبی سری، عملکرد کاملاً یکسانی در حذف رنگ داشتند و در حذف DOC، چینش تک قطبی ۵۹٫۴٪ و چینش دو قطبی ۶۲٫۱٪ حذف نشان دادند (مقادیر حذف DOC در دوز آلاینده‌ی بالاتر در هر دو حالت یکسان بوده و این اختلاف فقط در دوز پایین آلاینده وجود داشته است).^[۱۹] در پژوهش صورت گرفته توسط بوزیلا^۹ و همکاران (۲۰۱۱) بر روی تصفیه‌ی الکتروشیمیایی شیرابه‌ی محل دفن، برای بررسی تأثیر فاصله‌ی الکترودها، فاصله‌های ۰٫۵ و ۲٫۸ سانتی‌متری را آزمایش کردند و دریافتند در زمانی که فاصله‌ی بین الکتروده از ۰٫۵ تا ۲٫۸ سانتی متر افزایش یافته است، پس از ۱۵ دقیقه از زمان شروع تصفیه، حذف COD حدود ۱۰٪ افزایش یافته است. با این حال، برای کدورت و حذف رنگ، هیچ تفاوت قابل توجهی مشاهده نشده است.^[۲۰] طبق نتایج به دست آمده توسط چن^{۱۰} و همکاران (۲۰۱۶)، که بر روی حذف COD از پساب کارخانه‌ی تولید چپیس سبب‌زمینی انجام شد، اثر نوع الکتروده نشان داد که الکترودهای آلومینیوم ۶۲٪ و الکترودهای آهن ۵۱٪ توانایی حذف COD را دارند.^[۲۱]

در پژوهش حاضر، برای بهبود کارایی الکتروده، آثار نوع الکتروده، آرایش الکتروده، فاصله‌ی الکتروده و پوشش الکتروده برای بهبود انجام فرایند انعقاد الکتروشیمیایی (کاهش جریان الکتریکی و در نتیجه کاهش مصرف انرژی) بررسی شد. برای پوشش نانوذرات زینک اکسید بر روی الکتروده آلومینیوم از روش لایه‌نشانی تبخیر فیزیکی و برای بررسی عملکرد الکتروده اصلاح شده در قسمت احیا و آزاد شدن هیدروژن، از روش الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ی استفاده شده است.

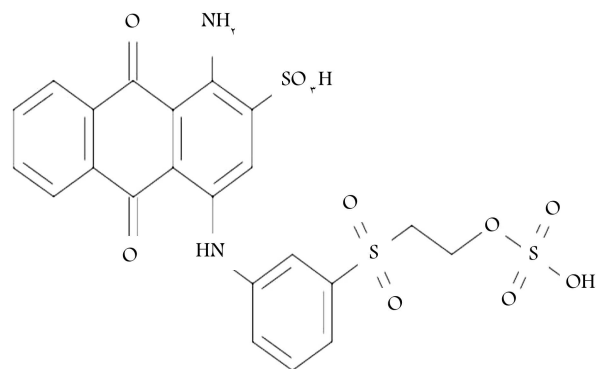
۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. نوع آلاینده

رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ از شرکت تولید رنگ و مواد شیمیایی الوان ثابت با ساختار



شکل ۲. تصویر شماتیک از راکتور استفاده شده.



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگ راکتیو آبی ۱۹.

جدول ۱. مشخصات شیمیایی رنگ راکتیو آبی ۱۹ [۲۲]

نام تجاری	Remazol Brilliant Blue R
فرمول شیمیایی	$C_{22}H_{16}O_{11}N_2S_2Na_2$
وزن مولکولی	۶۲۶/۵ g.mol
طول موج بیشینه جذب	۵۹۲ nm

شیمیایی مطابق شکل ۱ و خصوصیات شیمیایی مطابق جدول ۱ خریداری شد.

۲.۲. مشخصات پایلوت

به دلیل مشکلات ناشی از غیرفعال شدن الکترود، راهبری فرایند به صورت ناپیوسته انجام شد، که در آن از یک راکتور از جنس پلکسی گلاس در ابعاد $10 \times 10 \times 17$ سانتی متر، با حجم $1/7$ لیتر، که به صورت لیزری برش خورده بود، استفاده شد. حجم پساب استفاده شده در هر آزمایش ۱ لیتر بود و برای نگهداری الکترودها و همچنین قابلیت انجام آزمایش‌های مربوط به فاصله‌ی الکترود، محفظه‌ی الکترودها با فاصله‌ی مرکز به مرکز ۱ سانتی متر در نظر گرفته شد. همچنین در سیستم مذکور به جهت بهبود اختلاط محلول از یک دستگاه پمپ هوادهی مدل AP-500 ساخت شرکت SOBO استفاده شد.

فاضلاب مصنوعی با حل کردن رنگ نساجی راکتیو آبی ۱۹ (RB19)، ساخت کارخانه‌ی الوان ثابت، در آب مقطر (دو بار تقطیر) تهیه شد. برای تعیین میزان جذب نور در محدوده‌ی مرئی، محلول ۵۰ میلی گرم در لیتر رنگ راکتیو آبی ۱۹ با حل کردن رنگ در آب مقطر تهیه و طیف جذب رنگ موردنظر در محدوده‌ی 350 تا 800 نانومتر با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل DR3900 ساخت شرکت HACH رسم شد. با توجه به طیف به دست آمده، طول موج 590 نانومتر، به عنوان طول موجی که بیشینه‌ی جذب در آن صورت می‌گیرد، در نظر گرفته شد. پس از تعیین طول موج بیشینه‌ی جذب ($\lambda_{max} = 590 \text{ nm}$) با استفاده از محلول رنگ با غلظت 50 میلی گرم در لیتر، محلول‌های با غلظت‌های 5 ، 10 ، 15 ، 20 ، 25 ، 30 ، 40 و 50 میلی گرم در لیتر تهیه و میزان جذب نور در طول موج 590 نانومتر اندازه‌گیری شد. سپس منحنی کالیبراسیون بر اساس قانون بیرلامبرت و با توجه به رابطه‌ی میان جذب و غلظت رسم شد. در طی مراحل پژوهش، برای تعیین درصد حذف رنگ از رابطه‌ی ۱ استفاده شده است:

$$C = C_0 (1 - C/C_0) \times 100 \quad (1)$$

که در آن، C : غلظت اولیه‌ی رنگ (mg/l) و C_0 : غلظت رنگ در فاضلاب تصفیه

شده در زمان‌های مختلف (mg/l) هستند. شکل ۲، تصویر شماتیک از راکتور استفاده شده را نشان می‌دهد.

برای تهیه‌ی الکترودهای آهن و آلومینیوم، ورق‌های به ضخامت ۲ میلی متر تهیه و به وسیله‌ی دستگاه گیوتین هیدرولیک در ابعاد 17×8 سانتی متر با سطح مؤثر 80 سانتی متر مربع برش خورد.

تکنولوژی انعقاد الکتروشیمیایی با جریان مستقیم DCE^{۱۱} همراه با تشکیل یک لایه‌ی اکسید نفوذناپذیر بر روی کاتد و همچنین زوال آند به دلیل اکسیداسیون است. این امر منجر به افت کارایی فرایند انعقاد الکتریکی می‌شود. محدودیت‌های ذکر شده‌ی فرایند DCE با اضافه کردن صفحات موازی الکترودهای قربانی شونده^{۱۲} در پیل به میزان کمیته می‌رسند. البته بسیاری استفاده از انعقاد الکتروشیمیایی با جریان متناوب ACE^{۱۳} را به نوع با جریان مستقیم ترجیح می‌دهند. اعتقاد بر این است که چرخه‌ی تخریبی جریان AC، سازوکارهای نرمال کم اثر شدن الکترود، که در سیستم DCE قابل انتظار است، را به تأخیر می‌اندازد و طول عمر منطقی الکترود را تضمین می‌کند. هر چند میدان‌های الکتریکی AC ممکن است پایداری دوقطبی متعادل ساختارهای موجود در سیستم مذکور را از بین ببرد. این امر در یک جداساز DCE با استفاده از میدان‌های الکتریکی DC ممکن است^[۲۲] به همین دلیل جهت انجام فرایند از یک منبع تغذیه‌ی جریان مستقیم مدل DC POWER SUPPLY PS-605D با توان ایجاد جریان $5-0$ آمپر، ولتاژ $60-0$ ولت و محافظ در برابر اتصال کوتاه، ساخت شرکت DAZHENG استفاده شد.

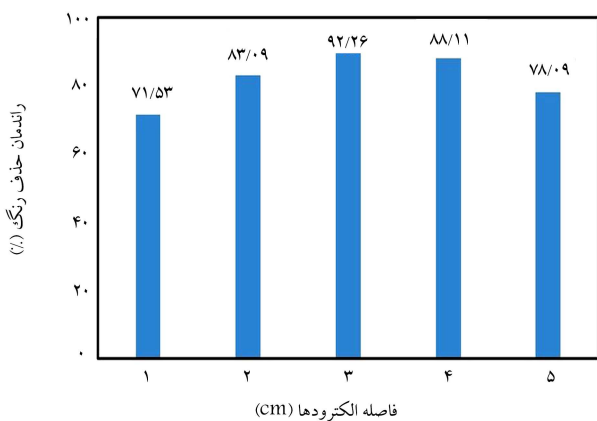
۳.۲. نانوذرات زینک اکسید

زینک اکسید، یک نیمه‌هادی اکسید فلزی گروه II-VI با گاف نواری مستقیم^{۱۴} در $E_g + = 3/37 \text{ eV}$ (دمای اتاق) و انرژی پیوندی نسبتاً بزرگ (60 meV) است، که کاربردهای متنوعی در الکترونیک و فوتونیک دارد.^[۲۳] در پژوهش حاضر از نانوذرات زینک اکسید با خلوص 99.99% با اندازه‌ی کمتر از 100 نانومتر شرکت Merck استفاده شده است.

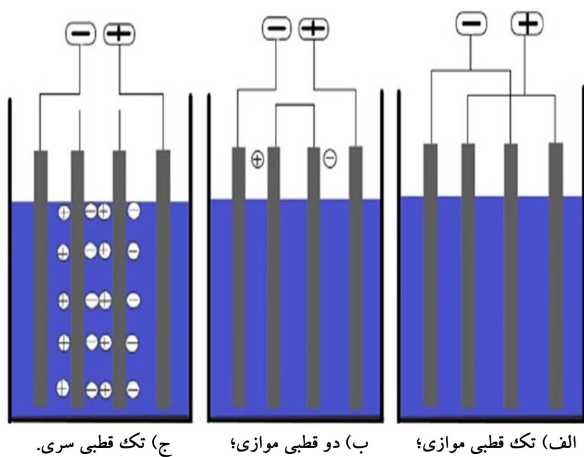
۴.۲. پوشش نانوذرات زینک اکسید بر روی الکترود آلومینیوم به

روش لایه‌نشانی تبخیر فیزیکی

برای انجام فرایند لایه‌نشانی به روش تبخیر فیزیکی، از دستگاه صنعتی مدل DS1600 ساخت شرکت یار نیکان صالح استفاده شد. برای انجام فرایند، تارگت زینک اکسید بر روی یک دیسک به قطر ۲ میلی متر قرار داده شد، که دیسک مذکور نقش کاتد را ایفا می‌کرد و محفظه‌ی الکترود موردنظر بر روی آن قرار گرفت، نقش آند را



شکل ۳. اثر فاصله بین الکترودها در راندمان حذف رنگ.



شکل ۴. تصویر شماتیک آرایش الکترودها.

فاصله‌ی بهینه‌ی آن‌ها، به دلیل کاهش اثر الکترواستاتیکی و در نتیجه جابه‌جایی آهسته‌تر یون‌های تولید شده، کارایی حذف آلاینده کاهش می‌یابد. همچنین در اثر افزایش فاصله بین الکترودها، زمان انتقال یون‌ها افزایش می‌یابد، که منجر به کاهش جاذبه‌ی الکترواستاتیکی و در نتیجه لخته‌های کمتری تشکیل می‌شوند، که همگی این موارد در مجموع منجر به کاهش راندمان حذف آلاینده خواهند شد.^[۲۵] با توجه به شکل ۳، فاصله‌ی بهینه‌ی الکترودها برای حذف رنگ، ۳ سانتی‌متر است. در پژوهش انجام شده توسط ورما^[۱۷] (۲۰۱۷)، برای تصفیه‌ی فاضلاب نساجی به روش انعقاد الکتریکی،^[۲۶] فاصله‌ی بهینه بین دو الکتروود نیز ۳ سانتی‌متر به دست آمده است، که با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارد.

۲.۳. آرایش الکتروود

برای نوع آرایش الکتروود، سه آرایش تک قطبی موازی، تک قطبی سری و دو قطبی سری بررسی شد، که شکل‌های شماتیک آن (به ترتیب از راست به چپ) در شکل ۴ مشاهده می‌شوند.

۱. الکترودهای تک قطبی در اتصال‌های موازی (MP-P):^{۲۰} اتصال آندها و کاتدها به صورت موازی است و جریان بین تمام الکترودها تقسیم می‌شود. اتصال موازی نیاز به اختلاف پتانسیل پایین‌تر نسبت به اتصال‌های سری دارد؛
۲. الکترودهای دو قطبی در اتصال‌های موازی (BP-P):^{۲۱} الکترودهای قربانی بین دو الکتروود موازی بدون اتصال برق قرار می‌گیرند. دو الکتروود به منبع انرژی

جدول ۲. شرایط لایه‌نشانی فرایند اسپاتینگ.

فشار پایه	۰/۰۰۰۰۱ torr
فشار لایه‌نشانی	۸ m.torr
توان منبع RF	۱۰۰ W
ضخامت لایه‌نشانی	۳۵ n.m
ماده‌ی تارگت	ZnO
چگالی تارگت	۵/۶۱ g/cc
نرخ لایه‌نشانی	۴۰ A/sec

داشت. پس از رسیدن دستگاه به خلأ کافی، میدان الکتریکی از طریق منبع RF اعمال (برای مواد نیمه‌هادی و عایق از منبع RF استفاده شد) و سپس گاز آرگون آزاد شد و با توجه به این‌که گاز آرگون بی‌اثر است، تحت میدان الکتریکی یونیزه شد و یون‌های پرانرژی آن، به شدت به سطح تارگت برخورد کردند و در اثر این برخورد، یک انتقال مومنتوم انجام و باعث کنده شدن اتم‌های سطح تارگت شد و با توجه به اینکه محیط تحت خلأ بود، اتم‌های اشاره شده بر روی سطح فلزی انباشت شدند و تشکیل لایه دادند. همچنین در جدول ۲، شرایط و مشخصات لایه‌نشانی نشان داده شده است.

۵.۲. بررسی تأثیر پوشش الکتروود آلومینیوم به روش ولتامتری

چرخه‌ی

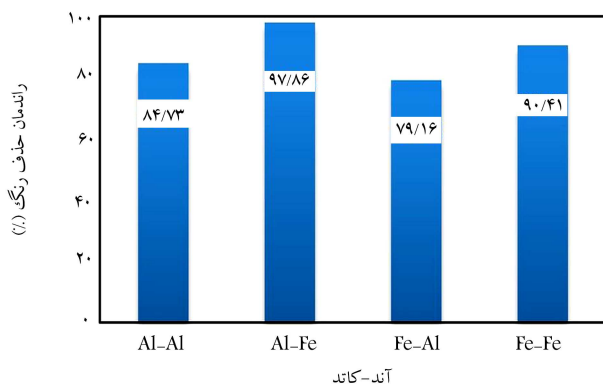
مطالعات الکتروشیمیایی برای انجام آزمون ولتامتری چرخه‌ی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل SI ۱۲۸۷ انجام گرفت. سل، آزمایش سه الکتروود است، که شامل الکترودهای: کارگر،^{۱۵} مرجع^{۱۶} و کمکی^{۱۷} است. جنس الکتروود مرجع: کالومل اشباع^{۱۸} و جنس الکتروود کمکی پلاتین است. روش استفاده شده برای بررسی ولتامتری، چرخه‌ی بوده است. الکتروود آلومینیوم ساده و الکتروود آلومینیوم اصلاح شده به وسیله‌ی نانوذرات ZnO، در ابعاد ۲ × ۲ سانتی‌متر برش خورد و یک طرف آن عایق شد، تا آثار آن در یک سمت الکتروود با دقت بیشتری مشاهده شود. هدف از انجام آزمایش ذکر شده، بررسی اثر پوشش در روند احیا و آزاد شدن هیدروژن در هر یک از الکترودهای موردنظر است.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. فاصله‌ی الکتروود

پارامتر فاصله‌ی الکتروود با الکتروود آند آهن و کاتد آلومینیوم به صورت تک متغیر بررسی شد و تمام عوامل مؤثر برای انجام آزمایش یکسان بودند (زمان آزمایش ۳۰ دقیقه، چگالی جریان ۶/۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، pH برابر ۴) و فقط فاصله‌ی بین الکتروود تغییر کرد، که نتایج آن مطابق شکل ۳ است.

فاصله‌ی بین الکترودها نقش مهمی در فرایند انعقاد الکتریکی ایفا می‌کند، زیرا میدان الکترواستاتیکی به فاصله‌ی بین آند و کاتد بستگی دارد. بیشترین راندمان حذف آلاینده به وسیله‌ی حفظ فاصله‌ی بهینه بین الکترودها حاصل می‌شود. در کمترین فاصله‌ی بین الکترودها از هم، راندمان حذف آلاینده، پایین خواهد بود؛ زیرا هیدروکسیدهای فلزی تولید شده است، که به عنوان لخته عمل می‌کنند و آلاینده را به وسیله‌ی ته‌نشینی حذف می‌کنند و در اثر برخورد با یکدیگر ناشی از جاذبه‌ی الکترواستاتیکی بالا از بین می‌روند. با افزایش فاصله بین الکترودها به بیش از



شکل ۶. اثر نوع الکترود در راندمان حذف رنگ.

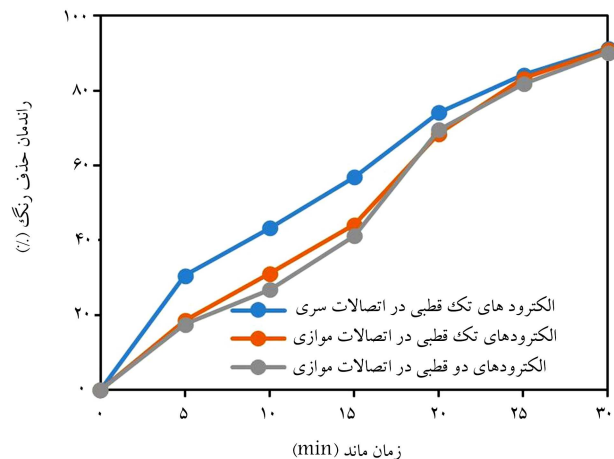
است که از Al به عنوان آند استفاده می‌شود. علت این امر را می‌توان با واکنش‌هایی که در Al و Fe به عنوان آند استفاده می‌شود، مطابق روابط ۲ و ۳ توضیح داد:



از دو واکنش اخیر می‌توان جرم معادل الکتروشیمیایی Al و Fe را تخمین زد. مول معادل الکتروشیمیایی برای آهن 17.041 گرم و برای آلومینیوم 8.335 گرم است، در نتیجه انعقاد بیشتری به وسیله یون آهن با همان مصرف انرژی ایجاد می‌شود و بدین ترتیب راندمان حذف آن نیز بیشتر است. البته باید به این نکته توجه داشت که از لحاظ اقتصادی، الکترود آهن به صرفه‌تر از الکترود آلومینیوم است (هزینه ی آلومینیوم تقریباً ۶ برابر آهن است). طبق پژوهش صورت گرفته توسط هوانگ ^[۲۳] و همکاران (۲۰۱۵)، برای حذف دی‌متیل فتالات به روش انعقاد الکتروشیمیایی، جفت الکترود آند آهن و کاتد آلومینیوم مانند پژوهش حاضر، راندمان حذف بیشتری (۹۴/۷۱٪) نسبت به سایر حالت‌ها داشتند.

۴.۳. بررسی صحت پوشش نانوذرات زینک اکسید بر روی الکترود آلومینیوم

برای مطالعه ی توپوگرافی نمونه‌ها و شکل و اندازه‌ی ذرات از تصاویر SEM استفاده شده است. در شکل ۷، تصویر SEM با بزرگ‌نمایی ۱ و ۵ میکرومتر، برای الکترود آلومینیوم بدون پوشش و تصویر SEM و EDX برای الکترود آلومینیوم پوشش داده شده به وسیله ی نانوذرات زینک اکسید مشاهده می‌شود، که مطابق آن سطح آلومینیوم بدون پوشش، سطحی صاف با شکاف‌ها و ناخالصی‌های بیشتر و پستی بلندی‌های فقط در ابعاد بزرگ وجود دارد و برای الکترود آلومینیوم پوشش داده شده مشاهده می‌شود که پوشش به روش PVD، باعث نشست نانوذرات با تراکم بسیار بالا بر روی الکترود و نیز ایجاد زبری و سطوح ناهموار در ابعاد نانو شده است، در نتیجه، باعث افزایش سطح الکترود و عملکرد بهتر در فرایند الکتروشیمیایی شده است. همچنین تصویر نشان می‌دهد که ساختارهای مرتبه‌ی مشاهده شده، مرکب از شمار زیادی از نانولایه‌هایی با سطوح مختلف هستند که رفتار الکتروکاتالیزوری مناسبی برای ذرات مذکور به دلیل احتمال تسریع در سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی قابل انتظار است. علاوه بر تجزیه و تحلیل ظاهری، تجزیه و تحلیل ساختاری و خصوصیات شیمیایی الکترود پوشش داده شده با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ی ایکس (EDX) بررسی شد. پیک‌های با ارتفاع بیشتر به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است.



شکل ۵. اثر نوع آرایش الکترود در راندمان حذف رنگ.

الکتروشیمیایی متصل نیستند و هیچ ارتباطی بین آن‌ها وجود ندارد. هنگامی که جریان الکتروشیمیایی از بین دو الکترود عبور می‌کند، طرف‌های خنثی الکترود، به طرف‌های شار تبدیل می‌شوند، که شبیه شار طرف موازی کنار آن است؛

۳. الکترودهای تک قطبی در اتصالات سری (MP-S): ^[۲۲] هر جفت الکترود قربانی به صورت داخلی در ارتباط است، زیرا نیاز به اختلاف پتانسیل بالاتری برای جریان داده شده است. ^[۱۹]

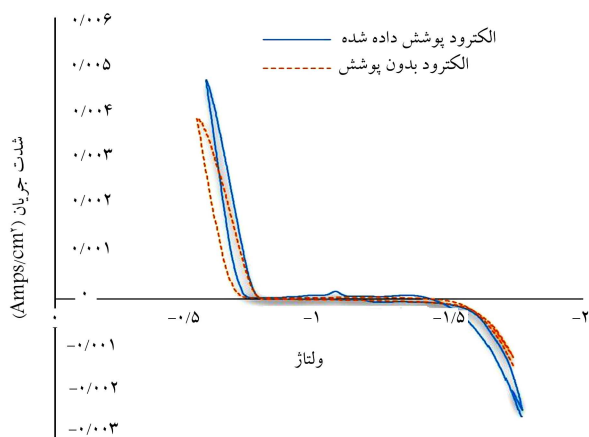
آزمایش ذکر شده با جفت الکترود آند آهن و کاتد آلومینیوم، به منظور اطلاع از توانایی حذف رنگ به صورت سه آزمایش مجزا انجام شد. در شکل ۵، راندمان حذف رنگ برای نوع آرایش الکترود با شرایط یکسان (زمان آزمایش ۳۰ دقیقه، چگالی جریان $12/5$ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، pH اولیه برابر ۴، فاصله ی الکترود ۳ سانتی‌متر) مشاهده می‌شود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، حالت تک‌قطبی سری (MP-S) در ۱۵ دقیقه ی اول، آزمایش عملکرد بهتری داشته است (۱۰٪ اختلاف راندمان)، ولی در انتها هر سه آرایش الکترود تقریباً راندمان برابری داشته‌اند. همچنین مشاهده می‌شود که مقادیر ولتاژ به شدت در نوع اتصال‌های الکترود برای مصرف انرژی تأثیر می‌گذارد و راکتور BP-P، ولتاژ بالاتری در طول فرایند کنترل‌شده دارد، بنابراین هزینه ی مصرف انرژی بالاتر است. همچنین راکتور MP-P، ولتاژ پایین‌تری دارد و در نتیجه ارزان‌ترین حالت برای هر دو الکترود آلومینیوم و آهن و نیز حالت بهینه ی آرایش الکترودها در پژوهش حاضر بوده است.

۳.۳. نوع الکترود

نوع الکترود، یکی از مهم‌ترین عوامل در فرایند انعقاد الکتروشیمیایی است. در بخش کنونی، اثر نوع الکترود آهن و آلومینیوم در فرایند از طریق چهار آزمایش بررسی شد. در آزمایش‌های انجام شده، همه ی عوامل مؤثر یکسان بودند (آرایش الکترودها تک قطبی موازی، زمان آزمایش ۳۰ دقیقه، چگالی جریان $12/5$ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و pH اولیه برابر ۵، فاصله ی الکترود ۳ سانتی‌متر) و فقط جنس الکترود بین آلومینیوم و آهن تغییر کرد، که به صورت تک‌پارامتر بررسی شد، که نتایج آن در شکل ۶ مشاهده می‌شود.

همان‌طور که در شکل اخیر مشاهده می‌شود، جفت الکترود $Al-Fe$ (آند آهن و کاتد آلومینیوم)، بیشترین راندمان حذف را دارد. همچنین مشاهده می‌شود در مواردی که از Fe به عنوان آند استفاده می‌شود، راندمان حذف بیشتر از حالتی



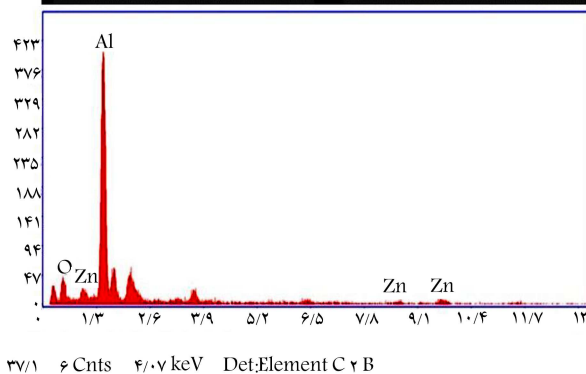
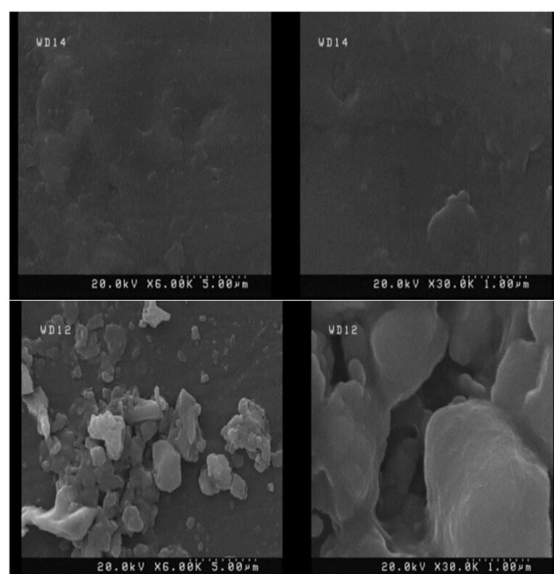
شکل ۸. بررسی تأثیر پوشش نانوذرات ZnO در الکتروکود آلومینیوم به روش ولتامتری چرخه‌یی.

زمانی که احیای هیدروژن بر روی الکترودها صورت گرفته و آغاز پیک نزولی بعدی، آزادسازی هیدروژن از روی سطح الکتروکود آغاز شده است. همان‌طور که در نمودار مشخص است، آلومینیوم ساده در $(V) -0.55$ و آلومینیوم پوشش داده شده در $(V) -0.57$ آزادسازی هیدروژن را آغاز کردند، که تقریباً عملکرد مشابهی داشتند، ولی الکتروکود پوشش داده شده روند نزولی سریع‌تری دارد. همچنین با توجه به شکل ۸ کاملاً مشخص است که در یک ولتاژ برابر، مقادیر شدت جریان به گونه‌ی است که نه فقط افزایش سطح و آزادسازی هیدروژن در نمونه‌ی پوشش داده شده زودتر اتفاق می‌افتد، بلکه با مصرف انرژی کمتر می‌توان شدت جریان بالاتری از سیستم دریافت کرد، که اهمیت پوشش نانوذرات بر روی الکتروکود را نشان می‌دهد. جدول ۳، مقادیر عددی عملکرد پوشش نانوذرات ZnO بر روی الکتروکود آلومینیوم و مقایسه‌ی آن با الکتروکود آلومینیوم ساده را نشان می‌دهد.

۴. نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، بهینه‌سازی فرایند انعقاد الکتروشیمیایی جهت حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ به صورت ناپیوسته مطالعه شد:

- پارامتر فاصله‌ی الکتروکود به صورت تک‌متغیر در فواصل ۱ تا ۵ سانتی‌متری بررسی و مشاهده شد که فاصله‌ی الکتروکود ۳ سانتی‌متر، بهینه‌ترین فاصله برای الکتروکودهاست و در فواصل کمتر و بیشتر از آن، کاهش راندمان مشاهده شد؛
- برای بررسی اثر نوع آرایش الکتروکود در راندمان حذف رنگ، سه نوع آرایش معمول تک‌قطبی موازی، تک‌قطبی سری و دوقطبی سری آزمایش شد. همان‌طور که مشاهده شد، هر ۳ نوع آرایش در آنها، راندمان تقریباً برابری داشتند، ولی حالت تک‌قطبی موازی در طول فرایند راندمان بهتری داشت و همچنین ارزان‌ترین نوع آرایش الکتروکود است؛
- برای بررسی اثر جنس الکتروکود، از الکتروکودهای آهن و آلومینیوم به عنوان اقتصادی‌ترین گزینه‌ها، که قابل استفاده در صنعت نیز هستند، استفاده شد. همچنین از نظر اقتصادی و هزینه‌های بهره‌برداری، تهیه‌ی الکتروکود آهن، هزینه‌ی کمتری داشت و اقتصادی‌تر است. جفت الکتروکود آند آهن و کاتد آلومینیوم، بیشترین راندمان حذف را نسبت به سایر جفت‌الکتروکودها داشتند؛



شکل ۷. تصویر SEM الکتروکود آلومینیوم ساده و اصلاح شده و تصویر EDX الکتروکود آلومینیوم اصلاح شده.

پیک‌های Al ، Zn ، و O کاملاً در آنالیز EDX مشخص بودند و به ترتیب درصد‌های وزنی $78/1$ ، $7/4$ و $14/5$ داشتند، که صحت لایه‌نشانی را تأیید می‌کند.

۵.۳. بررسی تأثیر پوشش نانوذرات زینک اکسید در الکتروکود آلومینیوم به روش ولتامتری چرخه‌یی

آزمایش ولتامتری چرخه‌یی جهت بررسی اثر پوشش در روند احیا و آزاد شدن هیدروژن انجام گرفت. شکل ۸ ولتاموگرام‌های تقاضلی برای محلول راکتیو آبی ۱۹ با غلظت 200 میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر ۴ را نشان می‌دهد. بررسی این موضوع در دو بخش انجام شد: بخش اول، مربوط به قسمت احیای هیدروژن است، که از روی محدوده‌ی شروع قوس نزولی نمودار خروجی ولتامتری چرخه‌یی قابل تشخیص است. با توجه به شکل ۸، می‌توان گفت آلومینیوم ساده در $(V) -1.52$ و آلومینیوم پوشش داده شده به روش PVD، در $(V) -1.28$ شروع پیک احیای هیدروژن را داشتند، که مقدار مذکور هر چه قدرمطلق کمتری داشته باشد، زودتر احیا را آغاز می‌کند، در نتیجه آلومینیوم پوشش داده شده عملکرد بهتری دارد، که با توجه به تراکم نانوذرات شکل گرفته روی سطح آن که در تصاویر SEM و EDX مشخص شد، امری قابل انتظار بود. در بخش دوم مطابق شکل ۸، در قسمت‌های با ولتاژ و شدت جریان بالاتر، یعنی

جدول ۳. مقادیر عددی عملکرد پوشش نانوذرات ZnO و مقایسه با آلومینیوم ساده.

الکتروود	آغاز عملیات احیاء هیدروژن	
	شدت جریان (Amps/cm ²)	پتانسیل (V)
الکتروود آلومینیوم ساده	-۰٫۰۰۰۰ ۱۳۳۳	-۱٫۵۲
آلومینیوم اصلاح شده	۰٫۰۰۰۰ ۲۷۴۹	-۱٫۲۸
الکتروود	آغاز عملیات آزادسازی هیدروژن	
	شدت جریان (Amps/cm ²)	پتانسیل (V)
الکتروود آلومینیوم ساده	-۰٫۰۰۰۰ ۳۷۷۳	-۰٫۵۵
آلومینیوم اصلاح شده	-۰٫۰۰۰۰ ۴۵۸۶	-۰٫۵۷
الکتروود	درصد بهبود شدت جریان	
	درصد بهبود شدت جریان	شدت جریان در -۰٫۵۷۵ (V)
الکتروود آلومینیوم ساده	۰	۰٫۰۰ ۲۶۰۸۸
آلومینیوم اصلاح شده	۱۷۳/۱۲	۰٫۰۰ ۴۵۱۶۶

می‌اندازد، بلکه با ولتاژهای پایین‌تر می‌توان شدت جریان‌های بالاتری از منبع تغذیه دریافت کرد (تا ۱۷۳٪ بهبود جریان به روش PVD).

-- با پوشش الکتروود آلومینیوم با استفاده از نانوذرات ZnO، افزایش سطح چشمگیری بر روی الکتروودها مشاهده شد، که نه فقط غیرفعال شدن الکتروود را به تعویق

پانویس‌ها

1. reactive dye
2. physical vapor deposition
3. sputtering
4. target
5. radio frequency
6. chemical oxygen demand
7. Jiang
8. dissolved organic carbon
9. Bouhezila
10. Chen
11. direct current electrocoagulation
12. sacrificial electrodes
13. alternating current electrocoagulation
14. band gap
15. working electrode
16. reference electrode
17. auxiliary electrode
18. saturated calomel
19. Verma
20. monopolar- parallel
21. bipolar- parallel
22. monopolar-serie
23. Huang

منابع (References)

1. Nga, N.K., Chau, N.T.T. and Viet, P.H. "Preparation and characterization of a chitosan/MgO composite for the effective removal of reactive blue 19 dye from aqueous

solution", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **5**(1), pp. 65-72 (2020).

2. Demirbas, E. and Nas, M.Z. "Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of reactive blue 21 by fly ash and sepiolite", *Desalination*, **243**(1-3), pp. 8-21 (2009).
3. Delnavaz, M., Ayati, B., Ganjidoust, H. and et al. "Kinetics study of photocatalytic process for the treatment of phenolic wastewater by TiO₂ nano powder immobilized on concrete surfaces", *Toxicological & Environmental Chemistry*, **94**(6), pp. 1086-1098 (2012).
4. Torres, N.H., Souza, B.S., Ferreira, L.F.R. and et al. "Real textile effluents treatment using coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment", *Chemosphere*, **236**, 124309 (2019).
5. Singh, S., Mahesh, S., Sahana, M. and et al. "Treatment of healthcare facility wastewaters by two dimensional (2D) electrochemical coagulation (ECC), settling and filterability aspects", *Journal of Water Process Engineering*, **26**, pp. 200-220 (2018).
6. Garcia-Segura, S., Eiband, M.M., de Mel, J.V. and et al. "Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: a general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **15**, pp. 267-299 (2017).
7. Larissa, F.S., Andreia, D.B., Heber, M.P. and et al. "Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: proposals for disposal and/or reuse of treated water", *Water Research*, **101**, pp. 467-475 (2016).

8. Fernandes, A., Pacheco, M.J., Ciriaco, L. and et al. "Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: present and future", *Applied Catalysis B: Environmental*, **176-177**, pp. 183-200 (2015).
9. Christie, R.M., *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Elsevier (2007).
10. Ghaneian, M.T., Ehrampoush, M.H., Ghanizadeh, G.H. and et al. "Application of solar irradiation/K₂S₂O₈ photochemical oxidation process for the removal of reactive blue 19 dye from aqueous solutions", *Iranian Journal of Health and Environment*, **3**(2), pp. 165-176 (2010).
11. Christie, R.M., *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Woodhead Publishing Series in Textiles (2007).
12. Bilal, M., Rasheed, T., Iqbal, H.M.N. and et al. "Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of C.I. reactive blue 19 dye", *Chemical Engineering Research and Design*, **129**, pp. 384-390 (2018).
13. Anjaneyulu, Y., Chary, N.S. and Raj, D.S. "Decolourization of industrial effluents-available methods and emerging technologies- a review", *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **4**, pp. 245-273 (2005).
14. Ren, X., Song, K., Xiao, Y. and et al. "Effective treatment of spacer tube reverse osmosis membrane concentrated leachate from an incineration power plant using coagulation coupled with electrochemical treatment processes", *Chemosphere*, **244**, 125479 (2020).
15. Colligon, J. and Vishnyakov, V. "Thin films: sputtering, PVD methods, and applications", *Surface and Interface Science*, **9**(1), pp. 1-55 (2020).
16. Liu, Z., Wang, R., Tang, X. and et al. "Inventors, applied materials inc., assignee. sputtering target for PVD chamber", *United States patent US*, **9**, 752, 228 (2017).
17. Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D. and et al. "A practical beginner's guide to cyclic voltammetry", *Journal of Chemical Education*, **95**(2), pp. 197-206 (2017).
18. Jafarzadeh, N., Khataee, A.R., Khosravi, M. and et al. "Comparative study of dye solution treatment by electro-fenton process using carbon paper and carbon paper modified with carbon nanotubes as cathode", *Fresenius Environmental Bulletin*, **21**(12), pp. 4022-4049 (2012).
19. Jiang, J.Q., Graham, N., André, C. and et al. "Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment", *Water Research*, **36**(16), pp. 4064-4078 (2002).
20. Bouhezila, F., Hariti, M., Lounici, H. and et al. "Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor", *Desalination*, **280**(1-3), pp. 347-353 (2011).
21. Chen, L., Si, Y., Zhu, H. and et al. "A study on the fabrication of porous PVDF membranes by in-situ elimination and their applications in separating oil/water mixtures and nano-emulsions", *Journal of Membrane Science*, **520**, pp. 760-768 (2016).
22. National Center for Biotechnology Information, PubChem. Database. "Reactive blue 19", CID=17409 (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Reactive-Blue-19>) (2020).
23. Fekete, É., Lengyel, B., Cserfalvi, T. and et al. "Electrochemical dissolution of aluminium in electrocoagulation experiments", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **20**, pp. 3107-3114 (2016).
24. Yi, G.C., Wang, C. and Park, W.I. "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications", *Semiconductor Science and Technology*, **20**(20), pp. 22-34 (2005).
25. Sahu, O., Rao, D.G., Gopal, R. and et al. "Treatment of wastewater from sugarcane process industry by electrochemical and chemical process: Aluminum (metal and salt)", *Journal of Water Process Engineering*, **17**, pp. 50-62 (2017).
26. Verma, A.K. "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode", *Journal of Water Process Engineering*, **20**, pp. 168-172 (2017).
27. Huang, K.Y., Chou, W.L., Wang, C.T. and et al. "Electrochemically assisted coagulation for the adsorptive removal of dimethyl phthalate from aqueous solutions using iron hydroxides", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **50**, pp. 236-241 (2015).