

بررسی کارایی فرآیند الکتروفتون و الکتروکواگولاسیون با الکترودهای آهن در حذف رنگ اسید بلک ۱ از محیط‌های آبی

علیرضا رحمانی^۱، جمال مهر علی پور^۲، یوسف پور عشق^۳، امیر شعبانلو^{۴*}، ایوب رستگار^۴، نادر شعبانلو^۵، فیروزه ظاهری^۶

۱. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانش آموزانه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. عضو هیئت علمی گروه بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

۵. دانشجوی کارشناسی شیمی محض، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا همدان، همدان، ایران

۶. دانش آموزانه کارشناسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۰۱۵۶۶۱۶۱۶، فکس: ۰۸۱۱۸۳۸۰۵۰۹، ایمیل: Shabanlo_a@yahoo.com

عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همدان

چکیده

زمینه و هدف: فرآیندهای الکتروشیمیایی به طور موثری برای حذف مواد آلی در محیط‌های آبی استفاده شده‌اند. در مطالعه حاضر کارایی فرآیند الکتروفتون و الکتروکواگولاسیون با الکترودهای آهن در حذف رنگ اسید بلک ۱ از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار: این مطالعه تجربی در یک راکتور منقطع انجام و تاثیر پارامترهایی نظیر pH، زمان، ولتاژ، غلظت رنگ و H_2O_2 و حذف COD مطالعه شد. در فرآیند الکتروفتون H_2O_2 به صورت شیمیایی اضافه شد، در صورتی که از الکترودهای آهن به عنوان منبع یون فروس استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد در فرآیند الکتروفتون، pH، ولتاژ و غلظت H_2O_2 پارامترهای اصلی بودند؛ شرایط بهینه، در pH ۳، غلظت $100 \text{ mg/L } H_2O_2$ و ولتاژ ۲۰ بدست آمد. با افزایش pH از ۳ به ۱۱ و ولتاژ از ۲۰ به ۴۰ کارایی حذف کاهش یافت، اما در فرآیند الکتروکواگولاسیون، حداکثر کارایی در pH ۷ بدست آمد.

نتیجه گیری: فرآیند الکتروفتون و الکتروکواگولاسیون با استفاده از الکترودهای آهن برای تجزیه رنگ و تصفیه فاضلاب‌های رنگی، فرآیندی مناسب است.

واژه‌های کلیدی: الکتروفتون، الکتروکواگولاسیون، اسید بلک ۱، آند آهن

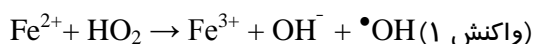
دریافت: ۹۳/۷/۱۰ پذیرش: ۹۳/۱۱/۱

مقدمه

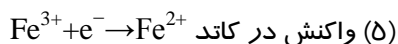
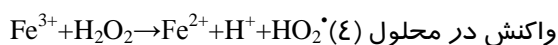
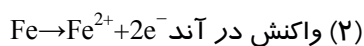
صورت گرفته، در جهان در حدود 7×10^5 تن رنگ در سال تولید می‌گردد که شامل بیش از ۱۰۰ هزار نوع ترکیب رنگی می‌باشد، همچنین برآوردها حاکی از آن است که در حدود ۱۰ الی ۱۵ درصد از کل رنگ تولیدی در جهان بدون هیچ فرآیند تصفیه‌ای، وارد محیط زیست خصوصاً منابع آبی می‌گردد (۳،۵). علاوه بر آن، نتایج تحقیقات بیشتر حاکی از آن است که ۷۰

توسعه روزافزون صنایع نساجی، رنگ‌های سنتتیک را به یکی از آلودگی‌های اصلی منابع آبی تبدیل کرده است (۴-۱). رنگ‌های سنتتیک در صنایعی چون: نساجی، چرم، تهیه مواد آرایشی بهداشتی، چاپ و پرینت، تهیه مواد غذایی، ساخت کاغذ و پلاستیک و ساخت رنگدانه مصرف و یا تولید می‌شود (۴،۳). طبق مطالعات

پیشرفته، فرآیند معروف فنتون می‌باشد (۱۴، ۱۵). در این فرآیند یون‌های آهن فرو (Fe^{2+}) و پراکسید هیدروژن (H_2O_2) هر دو به صورت شیمیایی به راکتوری با pH اسیدی اضافه می‌شود، انتقال الکترون بین H_2O_2 و Fe^{2+} باعث تولید رادیکال می‌گردد (واکنش ۱) (۱۶).



در ده سال اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی^۳، که بر مبنای فرآیند فنتون انجام می‌شوند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند (۲۰-۲۱). یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی، الکتروفنتون^۴ (EF) می‌باشد، در این فرآیند برای تولید معرف فنتون (H_2O_2/Fe^{2+}) از فرآیند الکتروشیمیایی استفاده می‌شود (۲۱، ۲۲). واکنش‌های اصلی این فرآیند در قالب واکنش‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده است: با ایجاد جریان الکتریکی، الکتروکاتد آهن، یون‌های فرو آزاد می‌کند (واکنش ۲)، همزمان در سطح الکتروکاتد مولکول‌های آب الکترولیز می‌شود (واکنش ۳)، در این حین با وارد کردن H_2O_2 به راکتور واکنش فنتون انجام می‌شود (واکنش ۱ و ۴)، همچنین احیاء مداوم یون‌های فریک در سطح کاتد، باعث دوباره سازی یون‌های فرو می‌شود (واکنش ۵) (۲۳). فرآیند EF از هیچ ماده سمی استفاده نمی‌کند، کم هزینه بوده و نیاز به زمان تماس کمی دارد، آلودگی ثانویه در آب ایجاد نمی‌کند و روش حذف نهایی به شمار می‌رود (۲۴). البته در این فرآیند نیاز به محیط اسیدی و تولید زیاد لجن نیاز به مطالعات بیشتر را لازم کرده است (۲۵).



درصد از کل رنگ‌های تولیدی در جهان، رنگ‌های گروه آزو هستند، اهمیت زیاد رنگ‌های گروه آزو به دلیل وجود یک یا چند گروه آزو ($-N=N-$)، حلقه‌های آروماتیک می‌باشد (۹-۶). روش‌های تصفیه فاضلاب‌های رنگی، در سه گروه روش‌های فیزیکی و فرآیندهای شیمیایی و بیولوژیکی طبقه‌بندی می‌شوند (۱۰). در بین این روش‌ها، جذب روی کربن فعال، ته نشینی، اکسیداسیون شیمیایی، تجزیه نوری و بیولوژیکی و انعقاد متداول هستند، جذب روی کربن فعال روشی گران و زمان‌بر است که در نهایت کارایی متناسب با هزینه‌های صورت گرفته ندارد، روش‌های اکسیداسیون با کلر و ازن مشکوک به تولید محصولات جانبی خطرناک هستند، روش‌هایی مانند شناورسازی و انعقاد هم تنها آلاینده را از فاز مایع به فاز جامد انتقال می‌دهند (۲). همچنین نسبت پایین BOD/COD (برابر ۰/۲۵) حاکی از امکان کم تصفیه بیولوژیکی فاضلاب صنایع نساجی است (۱۱). بنابراین حذف ماده رنگ‌زا، به خصوص رنگ‌های گروه آزو با روش‌های متداول بسیار مشکل است (۵). محدودیت‌ها و نواقص موجود در روش‌های تصفیه‌ی متداول را می‌توان با کاربرد روش‌های جایگزین بهبود بخشید، در این میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ با توجه به مزایا و ویژگی‌هایی که دارند در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند (۹). مبنای فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تولید در محل^۲ عوامل اکسیداسیون نظیر رادیکال هیدروکسیل ($\bullet OH$) می‌باشد، $\bullet OH$ قادر است سریع و غیر انتخابی طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی را تجزیه کند، پتانسیل اکسیداسیون $\bullet OH$ برابر $(E^0 = 2.80 \text{ V vs. NHE})$ بوده که تنها از پتانسیل اکسیداسیون فلئور کمتر می‌باشد (۷). البته با توجه به خاصیت فراریت و ناپایداری $\bullet OH$ ، باید آن را به طور دائم از طرق واکنش‌های شیمیایی و نوری در محلول تولید کرد (۱۲، ۱۳). متداول‌ترین فرآیند اکسیداسیون

³ Electrochemical AOPs (EAOPs)

⁴ Electro-Fenton (EF)

¹ Advanced Oxidation Processes (AOPs)

² In Situ Production

روش کار

مواد و وسایل

اسید بلک ۱ به عنوان یک رنگ دی آزو، از شرکت الوان ثابت همدان؛ سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک، سدیم سولفات، H_2O_2 مایع ۳۰ درصد، دی کرومات پتاسیم، سولفات نقره، سولفات آهن و $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ و ۱۰ و ۱- فنلانترویلین مونوهیدرات و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک؛ دستگاه دیجیتال منبع تغذیه برق مستقیم مدل PS-405، pH متر دیجیتالی ساخت شرکت HACH آلمان و اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت HACH آلمان تهیه شدند. ساختار شیمیایی و اسکن طول موج رنگ اسید بلک ۱ در شکل ۱ نشان داده شده است.

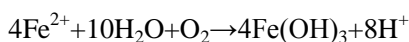
مشخصات پایلوت

این مطالعه تجربی در دو مرحله مجزا برای EF و EC انجام شد. راکتور جریان منقطع، شامل یک سلول الکتروشیمیایی به حجم ۱۲۵۰ میلی لیتر بود، که تا ۱۰۰۰ میلی لیتر با نمونه پر شد. ۴ الکتروود از جنس آهن؛ ۲ الکتروود به عنوان آند و ۲ الکتروود به عنوان کاتد، یک در میان با فاصله ۲۰ میلیمتر از هم به صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شد. ابعاد هر ۴ الکتروود با هم مساوی و برابر $20 \times 20 \times 2$ میلی متر بود. هر ۴ الکتروود با آرایش تک قطبی، توسط سیم‌های رابط به دستگاه دیجیتال منبع تغذیه برق مستقیم^۲ متصل بودند. این دستگاه توانایی ایجاد ولتاژ تا ۴۰ ولت و جریان الکتریکی تا ۵ آمپر را داشت. شمای راکتور مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است.

الکتروکواگولاسیون^۱ (EC) نیز یکی از روش‌های الکتروشیمیایی پر کاربرد می‌باشد (۲۶). این فرآیند بدون افزودن ماده منعقدکننده به محیط آبی، طی ۳ مرحله متوالی باعث حذف آلاینده می‌گردد: مرحله اول: تولید ماده منعقدکننده از طریق اکسیداسیون آند قربانی (که معمولاً از جنس آلومینیوم یا آهن است)؛ مرحله دوم: ناپایداری آلاینده‌ها؛ مرحله سوم: مترام کردن فاز ناپایدار شده و تولید لخته (۲۷، ۲۸). همچنین در این فرآیند در هر دو الکتروود حباب‌هایی تولید می‌شود که سبب شناورسازی آلاینده‌های قابل شناورسازی می‌گردد و از این طریق میزان حذف بیشتری از آلاینده‌ها اتفاق می‌افتد (۲۹). واکنش‌های اصلی این فرآیند با استفاده از الکتروودهای آهن در آند و کاتد به شرح زیر است (۳۰).

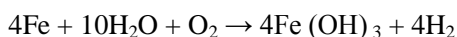
واکنش در آند (۶) $4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^-$

واکنش در آند (۷)



(۸) واکنش در کاتد $8H^+ + 8e^- \rightarrow 4H_2$

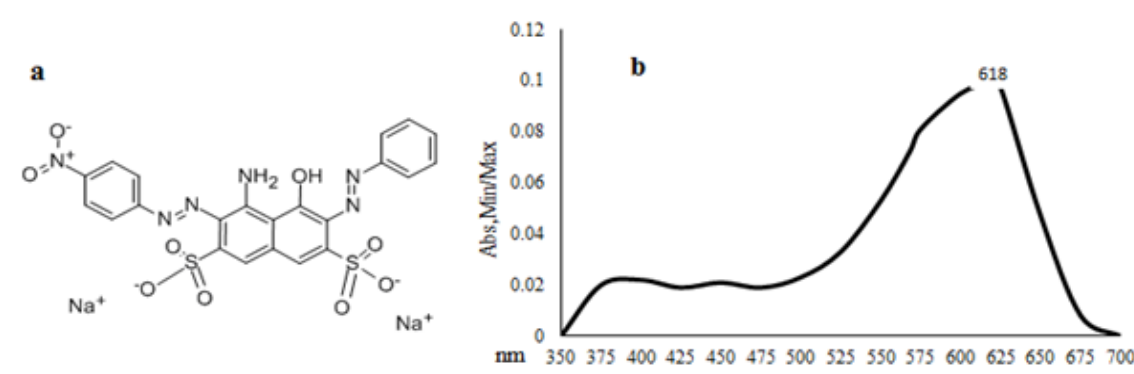
واکنش در محلول (۹)



فرآیند EC مزایای خاصی دارد که عبارتند از: راندمان بالا، شرایط بهره‌برداری وسیع و راحت، زمان راه‌اندازی سریع، اندازه کوچک تجهیزات، تولید لجن کم، عدم نیاز به افزودن ماده شیمیایی و آلودگی ثانویه کم (۳۱، ۳۲). با توجه به مکانیسم‌های مختلف این دو فرآیند در حذف آلاینده‌ها؛ هدف از این مطالعه مقایسه کارایی دو فرآیند الکتروشیمیایی؛ EF و EC با الکتروودهای آهن در حذف رنگ اسید بلک ۱ از محیط‌های آبی و بررسی فاکتورهای موثر در فرآیند نظیر pH، ولتاژ، غلظت H_2O_2 و رنگ بود. همچنین تاثیر این دو فرآیند در pH نهایی و حذف COD در شرایط بهینه مطالعه شد.

² DC Power Supply

1 Electrocoagulation (EC)



شکل (a.1) ساختار شیمیایی رنگ اسید بلک (b) نتیجه تست اسکن انتخاب طول موج بهینه

۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۵ دقیقه نمونه برداری انجام شد. حجم نمونه برداشتی ۱۰ میلی لیتر بود که قبل از آنالیز به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. مقادیر جذب باقی مانده از اسید بلک در طول موج ۶۱۸ nm و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 انجام گرفت، در نهایت منحنی استاندارد رسم و غلظت برحسب mg/l به دست آمد. برای انتخاب این طول موج غلظت ۵ mg/l از رنگ تهیه شد، سپس با استفاده از دستگاه DR5000 در محدوده ۳۵۰ تا ۷۰۰ nm عملیات اسکن طول موج انجام شد. داده‌ها در نرم افزار Excel وارد شد، نقطه‌ای که بیشترین مقدار جذب صورت گرفته بود، به عنوان بهترین طول موج انتخاب و استفاده شد. COD مطابق دستورالعمل C. 5220 کتاب استاندارد متد اندازه گیری شد (۳۳).

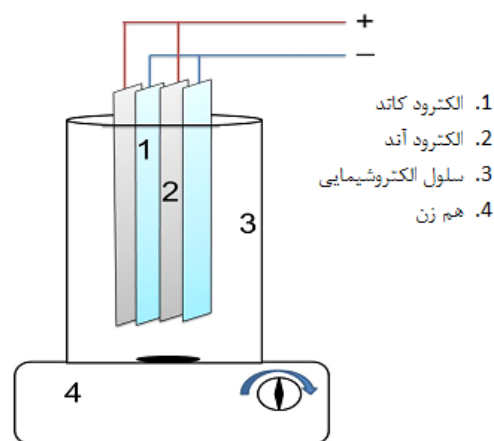
فرآیند الکتروکواگولاسیون

این فرآیند همانند فرآیند EF انجام شد، تنها تفاوت در نبود H_2O_2 در این فرآیند بود.

یافته‌ها

تأثیر pH محلول در کارایی فرآیند EF و EC

نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه (pH_i) در محدوده ۳ تا ۱۱، بر کارایی این دو فرآیند در قالب نمودار ۱ نشان داده شده است. نتایج حاکی از تأثیر زیاد pH در کارایی این دو فرآیند بود. در pH برابر ۳؛ حداکثر

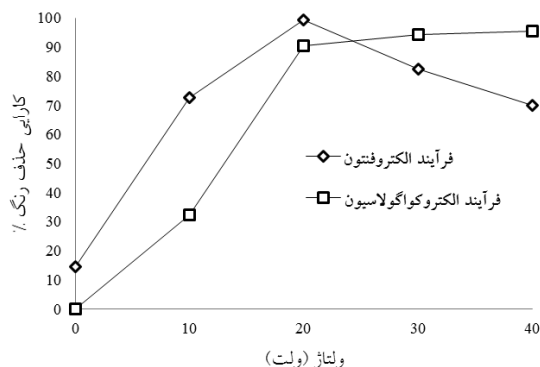


شکل ۲. شمای راکتور مورد مطالعه در دو فرآیند الکتروفتون و الکتروکواگولاسیون

فرآیند الکتروفتون

نمونه‌های حاوی غلظت‌های مورد نظر از رنگ با استفاده از محلول استوک رنگ (۱ گرم در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر) تهیه و استفاده شد، همچنین غلظت‌های مورد نیاز H_2O_2 (صفر تا ۱۰۰ mg/l) به صورت شیمیایی و جریان منقطع وارد راکتور شد. تنظیم pH توسط NaOH و H_2SO_4 با غلظت ۱ نرمال انجام گرفت. برای بهبود خاصیت یونی و ایجاد هدایت الکتریکی از Na_2SO_4 به مقدار ثابت ۱۰۰ mg/l در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. بعد از راه‌اندازی راکتور، محتویات توسط مگنت مغناطیسی و هم‌زن با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده شد. مدت زمان انجام آزمایش‌ها ۴۵ دقیقه بود و در زمان‌های صفر، ۲، ۵،

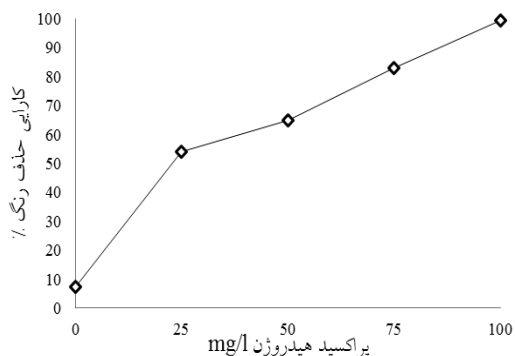
کارایی افزایش یافت؛ و بیشترین کارایی در بیشترین ولتاژ مشاهده شد، اما تغییرات کارایی از ولتاژ ۲۰ تا ۴۰ ملایم تر بود.



نمودار ۲. تأثیر ولتاژ اعمال شده در کارایی فرآیندهای EF و EC (در $\text{mg/l } 100 \text{ H}_2\text{O}_2$ و $\text{mg/l } 100 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ رنگ و pH برابر ۳؛ در EC رنگ و $\text{mg/l } 100 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH برابر ۷ و زمان ماند ۱۰ دقیقه)

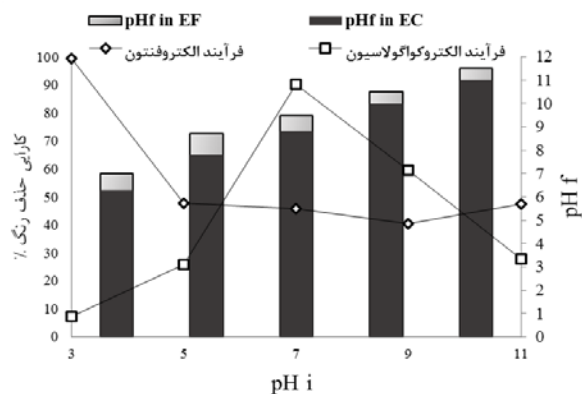
تأثیر غلظت H_2O_2 در کارایی فرآیند الکتروفنتون

نتایج این مرحله از انجام پژوهش در قالب نمودار ۳ نشان داده شده است. در این مطالعه H_2O_2 به صورت شیمیایی و جریان منقطع به راکتور اضافه شد. زمانی که غلظت H_2O_2 برابر صفر بود کارایی در حدود ۷ درصد بود. با افزایش غلظت H_2O_2 از صفر تا ۱۰۰ mg/l کارایی فرآیند به صورت صعودی افزایش داشت، به طوری که حداکثر کارایی در حداکثر غلظت H_2O_2 دست آمد.



نمودار ۳. تأثیر H_2O_2 در کارایی فرآیند EF (رنگ و $\text{mg/l } 100 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH برابر ۳، ولتاژ ۲۰، زمان ماند ۱۰ دقیقه)

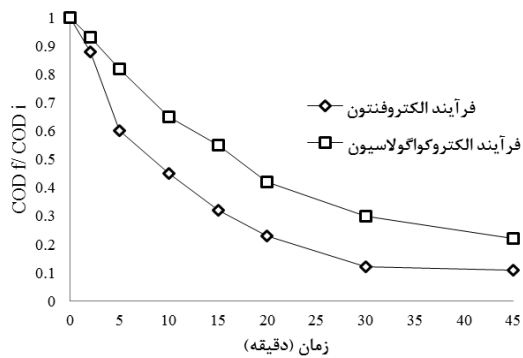
کارایی حذف رنگ به ترتیب ۹۹/۴ و ۷/۳ درصد برای EF و EC مشاهده شد. با افزایش pH کارایی EF کاهش چشمگیری داشت، به طوری که در pH برابر ۱۱ حداکثر کارایی ۴۷/۴ درصد به دست آمد. برای EC این تغییرات کاملاً متفاوت بود؛ به طوری که حداکثر کارایی در pH برابر ۷ و به میزان ۹۰/۳ درصد مشاهده شد و با افزایش pH به ۹ کارایی کاهش یافت. در پایان ۴۵ دقیقه، pH نهایی محلول (pH_f) اندازه‌گیری شد، نتایج حاکی از افزایش pH نهایی در همه آزمایش‌ها بود. تغییر pH برای نمونه‌های اسیدی بیشتر و برای نمونه‌های قلیایی کمتر بود. همچنین در EF تغییر pH نسبت به EC بیشتر بود.



نمودار ۱. تأثیر pH محلول در کارایی فرآیندهای EF و EC (در $\text{mg/l } 100 \text{ H}_2\text{O}_2$ و $\text{mg/l } 100 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ رنگ و pH برابر ۳؛ در EC رنگ و $\text{mg/l } 100 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH برابر ۷ و زمان ماند ۱۰ دقیقه)

تأثیر ولتاژ اعمال شده در کارایی فرآیندهای EF و EC

تأثیر تغییرات ولتاژ در محدوده ۰ تا ۴۰ ولت در تجزیه رنگ، مطالعه و نتایج آن در نمودار ۲ نشان داده شده است. زمانی که ولتاژ اعمال شده به راکتور صفر بود، کارایی فرآیند ۱۴/۵ درصد بود. افزایش ولتاژ از صفر به ۲۰ ولت کارایی را به ۹۹ درصد رساند، اما افزایش ولتاژ از ۲۰ به ۴۰ ولت، کارایی را کاهش و به میزان ۷۰ درصد رساند. اما در فرآیند EC زمانی که ولتاژ اعمال شده صفر بود، کارایی حذف رنگ صفر بدست آمد. با افزایش ولتاژ،



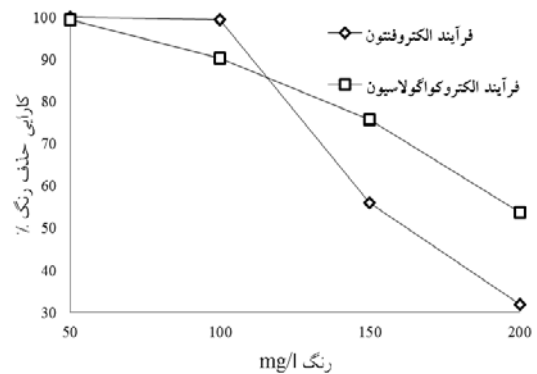
نمودار ۵. کاهش COD در شرایط بهینه در دو فرآیند EF و EC (رنگ نمودار ۵. کاهش غلظت رنگ در مقادیر ۵۰ تا ۲۰۰ mg/l در کارایی حذف ۴ نشان داده شده است. در این مرحله برای EF نمونه‌هایی با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر H_2O_2 و سولفات سدیم در pH برابر ۳ و ولتاژ ۲۰ تهیه و برای EC نمونه‌هایی با غلظت ۱۰۰ mg/l سولفات سدیم در pH برابر ۳ و ولتاژ ۲۰ تهیه شد. نمونه‌برداری در پایان ۱۰ دقیقه انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که، افزایش غلظت رنگ از ۵۰ به ۲۰۰ mg/l کارایی هر دو فرآیند را کاهش می‌دهد.

بحث

تاثیر گذارترین پارامتر در کارایی فرآیندهای الکتروشیمیایی، pH می‌باشد. در فرآیند EF، pH تاثیر مستقیم در مدت پایداری H_2O_2 اضافه شده به راکتور، میزان تولید OH^\bullet و تعیین گونه و حالت آهن موجود در محلول دارد (۱۲). در فرآیند EF، در pH های بالای ۵ کارایی به شدت کاهش پیدا می‌کند، چرا که H_2O_2 در چنین شرایطی به دلیل ناپایداری شیمیایی، سریع به آب و اکسیژن تجزیه می‌شود، همچنین افزایش pH باعث کاهش پتانسیل اکسیداسیون OH^\bullet می‌گردد، به عبارت دیگر، با اینکه OH^\bullet در سیستم موجود است، ولی توانایی اکسیداسیون آن کم می‌شود (۱۹، ۳۷-۳۴). همچنین در فرآیند EF، در ارتباط با تاثیر pH در تعیین گونه و حالت آهن موجود در راکتور، با افزایش pH به بیشتر از ۴ یون‌های فرو، به گونه فریک تبدیل می‌شود، آهن فریک قابلیت انجام واکنش با H_2O_2 و تولید OH^\bullet را نداشته و همین امر سبب کاهش کارایی فرآیند در pH های بالای ۳ می‌گردد، با افزایش بیشتر pH یون-های فریک به صورت هیدروکسید فریک ($Fe(OH)_3$) و اوکسی هیدروکسید فریک ($FeOO^{2+}$) رسوب کرده و تولید مقدار زیادی لجن می‌کند، با افزایش بیشتر pH به بالای ۷ الی ۹ فرآیند EC جایگزین فرآیند EF می‌گردد، و در این شرایط کارایی حذف آلاینده

تاثیر غلظت رنگ در کارایی فرآیند EF و EC

تاثیر غلظت رنگ در مقادیر ۵۰ تا ۲۰۰ mg/l در کارایی حذف ۴ نشان داده شده است. در این مرحله برای EF نمونه‌هایی با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر H_2O_2 و سولفات سدیم در pH برابر ۳ و ولتاژ ۲۰ تهیه و برای EC نمونه‌هایی با غلظت ۱۰۰ mg/l سولفات سدیم در pH برابر ۳ و ولتاژ ۲۰ تهیه شد. نمونه‌برداری در پایان ۱۰ دقیقه انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که، افزایش غلظت رنگ از ۵۰ به ۲۰۰ mg/l کارایی هر دو فرآیند را کاهش می‌دهد.

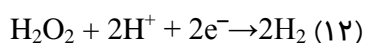
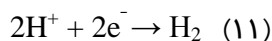
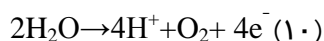


نمودار ۴. تاثیر غلظت رنگ در کارایی فرآیند EF و EC (در H_2O_2 و Na_2SO_4 ۱۰۰ mg/l، pH برابر ۳، ولتاژ ۲۰، در EC، Na_2SO_4 ۱۰۰ mg/l و ولتاژ ۲۰، pH برابر ۳، زمان ماند ۱۰ دقیقه)

کاهش COD در شرایط بهینه در EF و EC

در پایان جهت مشخص شدن توانایی این دو فرآیند در کاهش COD حاصل از تجزیه رنگ اسید بلک ۱، شرایط بهینه این دو فرآیند لحاظ گردید و در بازه زمانی ۰ تا ۴۵ دقیقه نمونه‌برداری صورت و اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از تاثیر گذاری بیشتر EF نسبت به EC در کاهش COD بود. برای EF در زمان ۱۰ دقیقه تقریباً ۵۵ درصد COD حذف شد و در EC کارایی ۳۵ درصد بود. در پایان ۴۵ دقیقه، به ترتیب ۹۰ و ۸۰ درصد COD در EF و EC حذف شد.

الکتروود آند آهن بود، تغییرات ولتاژ اعمال شده در سطح الکتروود آند قربانی، فاکتور اصلی در تولید الکتریکی Fe^{2+} در فرآیند EF بود، در فرآیند EF تعیین میزان و غلظت یون‌های آهن آزادشده از الکتروود آند آهن (واکنش ۲)، انجام فرآیند دوباره‌سازی یون‌های فرو از طریق احیاء مداوم یون‌های فریک در سطح الکتروود کاتد (واکنش ۵) و در نهایت میزان غلظت تولیدی از OH^{\bullet} با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل می‌شود (۳۵، ۴۳). اهمیت Fe^{2+} به قدری است که در فقدان H_2O_2 ، Fe^{2+} به تنهایی قادر نیست مولکول‌های بزرگ نظیر رنگ‌ها را اکسید کند (۴۴). در فرآیند EF افزایش بیش از حد ولتاژ و جریان الکتریکی وقوع واکنش‌های جانبی و مداخله‌گر در راکتور را افزایش می‌دهد، این واکنش‌ها باعث کاهش کارایی فرآیند خواهند شد (واکنش‌های ۱۰ و ۱۱)، همچنین H_2O_2 اضافه شده به راکتور الکتروشیمیایی در ولتاژهای بالا به آب تجزیه می‌شود، که به نوبه خود کارایی را کاهش می‌دهد (واکنش ۱۲) (۵، ۳۷).



در فرآیند EC نیز جریان الکتریکی اعمال شده به راکتور، در تعیین مقدار تولید کواگولانت و نرخ تولید و اندازه حباب‌های هیدروژن (واکنش ۸) تاثیرگذار است، با افزایش ولتاژ اعمال شده به راکتور میزان کواگولانت افزایش و همچنین تولید حباب افزایش می‌یابد، افزایش مقدار این دو ماده با افزایش کارایی فرآیند EC تاثیر مستقیم دارد (۳۹، ۴۰). تنها منبع تولید OH^{\bullet} در فرآیند EF، H_2O_2 است. H_2O_2 به عنوان اکسیدکننده در فرآیند فنتون و EF، یا به صورت شیمیایی به راکتور اضافه می‌شود و یا از طریق انتشار اکسیژن در سطح الکتروود کاتد تولید می‌شود. افزایش مقدار این ماده تا حد خاصی، باعث افزایش غلظت OH^{\bullet} و در نتیجه افزایش کارایی فرآیند

تنها از طریق لخته‌سازی و انعقاد است (۳۸). همچنین یون‌های آهن تنها در حالت محلول توانایی شرکت در واکنش فنتون را دارد و با افزایش pH آهن به فرم کلوئیدی در می‌آید و از واکنش فنتون خارج می‌شود، به عبارت دیگر آهن تنها در شکل Fe^{2+} و حالت محلول می‌تواند در فرآیند فنتون شرکت کند (۳۴). در این مطالعه pH بهینه برای فرآیند EF، ۳ به دست آمد، که با مطالعات مشابه خود هم‌خوانی دارد، چرا که بیشتر گزارشات pH بین ۲ تا ۴ را به عنوان pH بهینه انتخاب کرده‌اند (۲۲). اما در فرآیند EC روند تاثیر تغییرات pH بر کارایی فرآیند، با فرآیند EF کاملاً متفاوت است. به طور کلی در EC با الکترودهای آند آهن، در pH ۶/۵ تا ۷ مقادیر زیادی از کمپلکس آهن به عنوان کواگولانت تولید می‌شود، با برقراردن جریان الکتریکی در سطح الکتروود آند آهن، آهن محلول (واکنش ۶) تولید می‌شود، در ادامه مقادیر زیادی از فلاک‌های $Fe(OH)_3$ طبق واکنش ۹ تولید و مولکول‌های بزرگ رنگ از طریق کمپلکس‌سازی و جاذبه الکترواستاتیکی حذف می‌گردد. در مقابل، زمانی که pH راکتور EC زیر ۲/۵ تا ۳ باشد، آهن تنها به شکل محلول حضور خواهد داشت و به این دلیل که یون‌های OH^- تولیدی از الکتروود کاتد توسط یون‌های H^+ تولیدی از الکتروود آند، خنثی می‌شود، کارایی EC کاهش می‌یابد. زمانی که راکتور EC دارای pH بالای ۹ باشد، مقادیری از فلاک‌های $Fe(OH)_3$ به $Fe(OH)_4^-$ تبدیل می‌شود، که به دلیل عدم توانایی در ایجاد خاصیت کواگولانت، کارایی کاهش می‌یابد (۴۱-۳۹). در خلال فرآیندهای EF و EC افزایش pH گزارش شده است، در فرآیند EF احیاء شدن آب در سطح الکتروود کاتد (واکنش ۳) و تشکیل یون OH^- (واکنش ۱) عامل این تغییر pH است (۴۲). ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی یکی دیگر از پارامترهای اساسی در بهره‌برداری از فرآیندهای EF و EC می‌باشد، از آنجایی که در این پژوهش، تنها منبع یون‌های Fe^{2+} در راکتور برای انجام واکنش،

خواهد شد (۴۵). افزایش بیش از حد این ماده کارایی را کاهش می‌دهد؛ چرا که H_2O_2 در غلظت‌های زیاد نقش رباینده رادیکال^۱ دارد، این خاصیت باعث مصرف رادیکال‌ها خواهد شد، این پدیده در قالب واکنش‌های ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده است، واکنش ۱۳ اثر مستقیم افزایش H_2O_2 می‌باشد، محصول این واکنش تولید رادیکال هیدروپراکسید است، این رادیکال به طور غیر مستقیم در واکنش ۱۴ مصرف کننده OH^\bullet خواهد بود، در نتیجه کارایی کاهش بیشتری پیدا خواهد کرد. گزارشات سایر مطالعات همسو، حاکی از همین نتایج بوده است (۳۴).

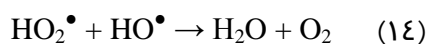
فرآیند EF در واقع ترکیب فرآیند EC و فرآیند فنتون در جهت افزایش توانایی فرآیند در حذف ترکیبات آلی مقاوم از طریق اکسیداسیون و معدنی‌سازی می‌باشد، با وارد کردن H_2O_2 به راکتور EC و تنظیم pH در شرایط اسیدی، می‌توان کارایی فرآیند در تجزیه ترکیبات آلی را افزایش داد، چرا که در EC فرآیند غالب حذف شامل انعقاد و ایجاد کمپلکس مواد منعقدکننده با ترکیبات آلی سمی است، ولی در فرآیند EF فرآیند غالب حذف، اکسیداسیون با رادیکال‌های تولیدی نظیر OH^\bullet می‌باشد، این فرآیند قادر است ترکیبات آلی را به مواد معدنی و در نهایت به آب و دی‌اکسید تجزیه کند (۲۱).

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد pH، غلظت H_2O_2 و ولتاژ تأثیر چشم‌گیری در کارایی فرآیند EF دارد. در فرآیند EC نیز pH بیشترین تأثیر در کارایی فرآیند را داشت. اگر چه از نظر کاربردی تنها تفاوت این دو فرآیند در حضور یا عدم حضور H_2O_2 است، ولی از نظر بهره‌برداری هر کدام از این فرآیندها شرایط خاص خود را داشتند. به طوری که در فرآیند EF بیشترین کارایی در pH اسیدی مشاهده شد، ولی در EC شرایط خنثی به عنوان محیط مناسب به دست آمد. از طرفی در EF تأثیر تغییرات ولتاژ در کارایی حذف دوگانه بود، به طوری که افزایش ولتاژ از صفر به ۲۰ ولت کارایی را افزایش داد، این در حالی بود که افزایش ولتاژ از ۲۰ به ۴۰ ولت، کارایی را کاهش داد، اما در EC افزایش ولتاژ کاربردی همواره باعث افزایش کارایی شد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان «مقایسه کارایی فرآیند الکتروفنتون متداول و الکتروفنتون با تولید الکتروکتریکی H_2O_2 در حذف اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳» مصوب معاونت تحقیقات و



افزایش غلظت رنگ در شرایط ثابت عملیاتی، به دو دلیل عمده کارایی را کاهش خواهد داد؛ در مقادیر ثابت OH^\bullet با افزایش غلظت آلاینده میزان تماس و مواجهه کاهش می‌یابد (۴۶). همچنین افزایش غلظت آلاینده باعث تولید بیشتر محصولات جانبی ناشی از اکسیداسیون خواهد شد که این ترکیبات مصرف‌کننده مقادیر بیشتری از رادیکال هیدروکسیل خواهند بود (۳۶، ۴۱). در مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی، به خصوص ترکیبات رنگ‌زا، توجه به کاهش شاخص ترکیبات آلی همواره مورد توجه محققان بوده است. در مطالعات صورت گرفته در زمینه اکسیداسیون مواد رنگ‌زا، کارایی حذف COD در مقایسه با کارایی حذف ماده رنگ‌زای ترکیب رنگی، از مقادیر کمتری برخوردار بوده است. در ساختار رنگ اسید بلک ۱، چهار حلقه آروماتیکی و دو باند آزو وجود دارد، معیار حذف رنگ که در طول موج ۶۱۸ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت، حذف باندهای آزو است که در مقایسه با حذف حلقه‌های آروماتیکی سریعتر انجام می‌شود. بدیهی است برای حذف این حلقه‌های مقاوم به زمان‌های طولانی‌تری نیاز خواهد بود (۴۷، ۱۰). در مقایسه بین فرآیندهای EF و EC،

¹ Radical Scavenger

حمایت این معاونت اجرا گردید.

فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات
بهداشتی، درمانی همدان در سال ۱۳۹۲ بود که با**References**

- 1- Wan N W, Teong LC, M H. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review. *Carbohydr Polym.* 2011; 83:1446–56.
- 2- Karimi A, Mahdizadeh F, Eskandarian M. Enzymatic in-situ generation of H₂O₂ for decolorization of Acid Blue 113 by fenton process. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly.* 2012;18(1): 89-94.
- 3- Ghodbane H, Hamdaoui O. Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride. *Ultrasonics sonochemistry.* 2009; 16(4): 455-61.
- 4- Li M, Li J-T, Sun H-W. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. *Ultrasonics sonochemistry.* 2008;15(1): 37-42.
- 5- Martínez SS, Uribe EV. Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the electroFenton process. *Ultrasonics sonochemistry.* 2012; 19(1): 174-8.
- 6- Cheng R, Jiang Z, Ou S, Li Y, Xiang B. Investigation of acid black 1 adsorption onto amino-polysaccharides. *Polymer Bulletin.* 2009; 62(1): 69-77.
- 7- Ruiz EJ, Arias C, Brillas E, Hernández-Ramírez A, Peralta-Hernández J. Mineralization of Acid Yellow 36azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere.* 2011; 82(4): 495-501.
- 8- Krishnakumar B, Swaminathan M. (2010). "Solar photocatalytic degradation of Acid Black 1 with ZnO." *Indian Journal of Chemistry,* 49, 1035-40.
- 9- Ghoneim MM, El-Desoky HS, Zidan NM. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination.* 2011; 274(1): 22-30.
- 10- Parsa JB, Vahidian HR, Soleymani A, Abbasi M. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. *Desalination.* 2011; 278(1): 295-302.
- 11- Oller I, Malato S, JA S-P. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. *Sci Total Environ.* 2011; 409: 4141-66.
- 12- Khataee AR, Vatanpour V, Amani Ghadim AR. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials.* 2009; 161(2–3): 1225-33.
- 13- Hao OJ, Kim H, Chiang P-C. Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 2000; 30(4): 449-505.
- 14- Fan Y, Ai Z, Zhang L. Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment. *Journal of hazardous materials.* 2010; 176(1): 678-84.
- 15- Ma J, Song W, Chen C, Ma W, Zhao J, Tang Y. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation. *Environmental science & technology.* 2005; 39(15): 5810-5.
- 16- Safarzadeh-Amiri A, Bolton JR, Cater SR. The use of iron in advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies.* 1996; 1: 18-26.
- 17- Brillas E, Casado J. Aniline degradation by Electro-Fenton[®] and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere.* 2002; 47(3): 241-8.
- 18- Brillas E, Calpe JC, Casado J. Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research.* 2000; 34(8): 2253-62.
- 19- Wang C-T, Hu J-L, Chou W-L, Kuo Y-M. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *Journal of hazardous materials.* 2008 152(2): 601-6.
- 20- Brillas E, Sirés I, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Rodríguez RM, et al. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere.* 2005; 58(4): 399-406.

- 21- Akyol A, Can OT, Demirbas E, Kobya M. A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant. *Separation and Purification Technology*. 2013; 112: 11–9.
- 22- Umar M, Aziz HA, Yusoff MS. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*. 2010; 30(11): 2113-21.
- 23- Guivarch E, Oturan N, Oturan M. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environmental Chemistry Letters*. 2003; 1(3): 165-8.
- 24- Rosales E, Pazos M, Sanromán M. Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds. *Chemical Engineering & Technology*. 2012; 35(4): 609-17.
- 25- Wang Y, Zhao H, Chai S, Wang Y, Zhao G, Li D. Electrosorption enhanced electro-Fenton process for efficient mineralization of imidacloprid based on mixed-valence iron oxide composite cathode at neutral pH. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 223: 524–35.
- 26- Emamjomeh MM, Sivakumar M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*. 2009; 90(5):1663-79.
- 27- Gomes JA, Daida P, Kesmez M, Weir M, Moreno H, Parga JR, et al. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 139(2):220-31.
- 28- Malakutian M, Mahvi AH, Heidari MR, Mostafavi A. Comparison of Polyaluminum Silicate Chloride And Electrocoagulation Process in Natural Organic Matter Removal from Surface Water. *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*. 2011; 19:26-37.
- 29- Behbahani M, Moghaddam A, Arami M. A Comparison between Aluminum and Iron Electrodes on Removal of Phosphate from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process. *International Journal of Environmental Research*. 2011; 5(2):403-12.
- 30- Yavuz Y, Koparal AS, Ögütveren ÜB. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*. 2010; 258(1):201-5.
- 31- Maghanga JK, Segor FK, Etiégni L, Lusweti J. Electrocoagulation method for color removal in tea effluent: a case study of Chemomitea factory in rift valley, Kenya. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 2009; 23(3).
- 32- Mook W, Chakrabarti M, Aroua M, Khan G, Ali B, Islam M, et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination*. 2012; 285:1-13
- 33- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, Washington DC, 2005.
- 34- Masomboon N, Ratanatamskul C, Lu M-C. Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*. 2010; 176(1-3): 92-8.
- 35- Wang C-T, Chou W-L, Chung M-H, Kuo Y-M. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. *Desalination*. 2010; 253(1–3): 129-34.
- 36- Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation and Purification Technology*. 2007; 57(2): 380-7.
- 37- Nidheesh PV, Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*. 2012; 299(0): 1-15.
- 38- Shemer H, Linden KG. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; 136(3): 553-9.
- 39- Mohan S, Nurani P, Sambhamurthy, Meenatchisundaram S. Treatment of Acid Blue 113 Dye Solution Using Iron Electrocoagulation. *CLEAN – Soil, Air, Water*. 2010; 38(5–6): 565–571.
- 40- Khataee A.R, Vatanpour V, Amani Ghadim A.R. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 161: 1225–1233.
- 41- Basiri Parsa J, Rezaei Vahidian H, Soleymani A.R, Abbasi M. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. *Desalination*. 2011; 278: 295–302.

- 42- Mollah MYA, Schennach R, Parga JR, Cocke DL. Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of hazardous materials*. 2001; 84(1): 29-41.
- 43- Li C-W, Chen Y-M, Chiou Y-C, Liu C-K. Dye wastewater treated by Fenton process with ferrous ions electrolytically generated from iron-containing sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 144(1–2): 570-6.
- 44- Daneshvar N, Aber S, Vatanpour V, Rasoulifard MH. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008; 615(2): 165-74.
- 45- Ting W-P, Lu M-C, Huang Y-H. Kinetics of 2, 6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process. *Journal of hazardous materials*. 2009; 161(2): 1484-90
- 46- Zazouli MA, Taghavi M. Phenol Removal from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Technology Using Iron Electrodes: Effect of Some Variables. *Journal of Water Resource and Protection*. 2012; 4(11): 980-3.
- 47- Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *Journal of Hazardous Materials*. 2012; 215–216(0):138-45.

Efficiency of Electro Fenton and Electrocoagulation with Iron Electrode Processes to Remove Acid Black 1 from Aqueous Environments

Rahmani A.R ¹, Mehralipour J ², Poureshgh Y ³, Shabanlo A ², Rastgar A ⁴, Shabanlo N ^{*5}, Zaheri F ⁶

1. Professor in Department of Environmental Health Engineering, Research Center for Health Sciences, Hamedan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

2. MSc of Environmental Health Engineering, Hamedan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

3. PhD Student of Environmental Health Engineering, Hamedan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

4. Department of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, IRAN

5. B.Sc of Chemistry, Bu-Ali-Sina University, Hamadan, IRAN

6. B.Sc Student of Environmental Health Engineering, Hamedan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

* *Corresponding author.* Tel: +9015661616 Fax: +98811880509 E-mail:Shabanlo_a@yahoo.com

Received: Oct 2, 2014 Accepted: Jan 21, 2015

ABSTRACT

Background & Objectives: Electrochemical processes have been applied effectively to remove organic compounds from aqueous solutions. In this work, the efficiencies of Electro Fenton (EF) process and Electrocoagulation (EC) using iron electrodes were investigated for removal of Acid Black 1.

Methods: This experimental study was performed in a batch reactor and the effects of parameters such as pH, time, voltage, H₂O₂ and dye concentrations, and COD removal were investigated. In Electro Fenton process H₂O₂ was chemically added to the reactor while iron anode electrode was used as a ferrous ion source.

Results: The results showed that pH, voltage and H₂O₂ concentration were the main parameters in EF process. The optimum conditions in EF process were obtained at pH 3, H₂O₂ concentration of 100 mg/l and 20 V. With increasing pH from 3 to 11 and voltage from 20 to 40 V the removal efficiency decreased, however, in the EC process the maximum efficiency was obtained at pH 7.

Conclusion: Electro Fenton and Electrocoagulation using iron electrodes are suitable processes for dye degradation and treatment of colored wastewater.

Keywords: Electro-Fenton; Electrocoagulation; Acid Black 1; Iron Anode.