

## Investigation of Steel/Pb/PbO<sub>2</sub> Electrode Efficiency to Remove Reactive Blue 29 and Reactive Red 198 Azo Dyes from Aqueous Solutions Using Electrochemical Process

Rahmani AR<sup>1</sup>, Azarian Gh<sup>2</sup>, Valadbeigi S<sup>3</sup>, Shanesaz S\*<sup>4</sup>

1. Professor of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
  2. Ph.D. Student of Environmental Health Engineering, Students Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
  3. BSc of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
  4. MSc of Environmental Health Engineering, Students Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
- \* *Corresponding author.* Tel: +989186073651, Fax: +988138381641, E-mail: shanesaz.samane@yahoo.com

Received: Apr 30, 2016 Accepted: Mar 12, 2017

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Dyes are one of the most important existing pollutants of textile industry wastewater. They are often toxic, carcinogenic, teratogenic, and non-biodegradable. This study was conducted to evaluate efficiency of Steel/Pb/PbO<sub>2</sub> electrode in the removal of Reactive Blue 29 and Reactive Red 198 Azo dyes from aqueous solutions using Electrochemical Process.

**Methods:** Concentration of colors was measured before and after Electrochemical Process. Moreover, the intensity of the electric current, the reaction time, the pH, and the initial dye concentration were measured on the efficiency of the removal process and the amount of electrical energy consumed.

**Results:** The results of the experiments showed that the process efficiency increased by increasing reaction time and electrical current intensity. It was also decreased by increasing pH and initial concentration of color. Under constant operating conditions (pH=4, electric current intensity of 0.5 mA cm<sup>2</sup>, reaction time of 60 minutes and color concentration of 150 mg/l), the efficiency of this process were 94% and 88% in the removal of Reactive Red 198 and Reactive Blue 29, respectively.

**Conclusion:** According to our findings, the Electrochemical Process with Steel/Pb/PbO<sub>2</sub> was very efficient and economic process in removing color from wastewater.

**Keywords:** Electrochemical Process; PbO<sub>2</sub> Electrode; Color Removal; Aqueous Solutions

## بررسی کارایی الکتروود Steel/Pb/PbO<sub>2</sub> در حذف رنگ‌های راکتیو آبی ۲۹ و راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی

علیرضا رحمانی<sup>۱</sup>؛ قاسم آذریان<sup>۲</sup>؛ سارا ولدبیگی<sup>۳</sup>؛ سمانه شانه ساز<sup>۴</sup>\*

۱. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. کارشناس مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۶۰۷۳۶۵۱. فکس: ۰۸۱ ۳۸۲۸۱۶۴۱. ایمیل: shanesaz.samane@yahoo.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** رنگ‌ها یکی از مهمترین آلاینده‌های موجود در فاضلاب صنایع نساجی و رنگرزی هستند که غالباً سمی، سرطان زا، جهش زا و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی می‌باشند. از این رو مطالعه حاضر در جهت بررسی کارایی الکتروود Steel/Pb/PbO<sub>2</sub> در حذف رنگ‌های راکتیو آبی ۲۹ و راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی انجام گرفت.

**روش کار:** مطالعه تجربی حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت منقطع انجام گرفت. با اندازه گیری غلظت رنگ موجود در نمونه‌ها قبل و بعد از انجام فرایند، کارایی فرایند الکتروشیمیایی در حذف رنگ مشخص گردید. تأثیر پارامترهای مؤثر مانند شدت جریان الکتریکی، زمان واکنش، pH و غلظت اولیه رنگ را بر کارایی فرایند حذف و میزان انرژی الکتریکی مصرفی نیز مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج به دست آمده از انجام آزمایشات نشان داد که کارایی فرایند با افزایش زمان واکنش و شدت جریان الکتریکی افزایش و با افزایش pH و غلظت اولیه رنگ، کاهش می‌یابد. در شرایط عملیاتی ثابت (pH برابر با ۴، شدت جریان الکتریکی ۰/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، زمان ۶۰ دقیقه و غلظت رنگ ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) کارایی این فرایند در حذف رنگ‌های راکتیو قرمز ۱۹۸ و راکتیو آبی ۲۹ به ترتیب ۹۴ و ۸۸ درصد به دست آمد.

**نتیجه گیری:** با توجه به نتایج به دست آمده، فرایند الکتروشیمیایی با الکتروود Steel/Pb/PbO<sub>2</sub> می‌تواند به عنوان یک روش مؤثر و اقتصادی در حذف رنگ از فاضلاب باشد.

**واژه‌های کلیدی:** فرایند الکتروشیمیایی، الکتروود دی اکسید سرب، حذف رنگ، محلول‌های آبی

پذیرش: ۹۵/۱۲/۲۲

دریافت: ۹۵/۲/۱۱

### مقدمه

بر ایجاد پدیده اتریفیکاسیون، در اکولوژی آب‌ها تداخل ایجاد می‌نمایند (۲). رنگ‌ها بر اساس نوع کاربردشان، به انواع رنگ‌های آنیونی (مستقیم، اسیدی و راکتیو)، کاتیونی (رنگ‌های بازی) و رنگ‌های غیریونی (متفرق کننده نور) طبقه‌بندی می‌شوند (۳). رنگ‌های راکتیو، بخش مهمی از رنگ‌های سنتتیک تجاری بوده و جزء پر مصرف‌ترین رنگ‌های گروه

گسترش صنایع بخصوص صنایع نساجی، با مصرف هزاران نوع ماده شیمیایی رنگزا، یکی از عوامل آلودگی محیط زیست می‌باشند (۱). رنگ‌ها مواد آلی با ساختار پیچیده، سمی، سرطانزا، جهش زا، غیرقابل تجزیه بیولوژیکی و پایدار در محیط زیست هستند که اگر بدون تصفیه وارد آب‌های پذیرنده گردند، علاوه

محدودیت‌های از جمله نیاز به تلفیق چند روش برای تصفیه کامل فاضلاب‌های رنگی، نیاز به استفاده از مواد شیمیایی و عدم تصفیه کامل می‌باشند (۱۳). محققان همواره به دنبال روش‌های مناسب و دوستدار محیط زیست هستند تا بدون ایجاد آلاینده ثانویه، آلاینده‌های مورد نظر را به طور کامل حذف کنند. در بین روش‌های نوین، استفاده از روش الکتروشیمیایی از روش‌هایی است که برای حذف رنگ مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. روش الکتروشیمیایی، روشی که تحت عنوان شیمی سبز شناخته شده است (۱۴)، از مقبولیت خاصی برخوردار است. علی‌رغم انجام مطالعات گسترده در زمینه کاربرد فرآیندهای مختلف الکتروشیمیایی در تصفیه فاضلاب‌های رنگی، کاربردی نمودن این مطالعات به دلیل استفاده از الکترودهای گران قیمتی مانند الکترودهای پلاتین، تیتانیوم و آلیاژهای مختلف الماس و... با محدودیت روبرو بوده است. استفاده از آندهای  $PbO_2$  به دلیل هدایت الکتریکی و قدرت اکسیداسیون بالا و نیز ارزان قیمت بودن، برای استفاده‌های کاربردی جالب به نظر می‌رسد (۱۱). لذا در این مطالعه به بررسی کاربرد آند  $PbO_2$  جهت تجزیه و تخریب دو نوع رنگ راکتیو آبی ۲۹<sup>۴</sup> و راکتیو قرمز ۱۹۸<sup>۵</sup> (شکل ۱) از محلول‌های آبی پرداخته شد. مکانیسم‌های تخریب رنگ با استفاده از این الکترودها، واکنش‌های تخریب مستقیم در سطح الکترودها بواسطه انتقال الکترودها و نیز واکنش‌های تخریب غیرمستقیم توسط رادیکال هیدروکسیل تولید شده بواسطه واکنش‌های الکتروشیمیایی (واکنش‌های ۳-۱) نسبت داده می‌شود. به طور قطع به یقین ادامه واکنش‌های الکتروشیمیایی در مدت زمان‌های بالاتر از زمان مورد نیاز برای حذف رنگ، پساب رنگی را تصفیه و معدنی می‌نماید (۱۵).

آزو می‌باشند که به طور گسترده ای در صنایع رنگرزی جهت رنگ آمیزی نخ، پشم و الیاف پلی‌آمید به کار می‌روند و به دلیل حلالیت بالایی که در آب دارند، در محیط پخش شده و خسارات اقتصادی و زیست محیطی جبران ناپذیری را وارد می‌نمایند (۵، ۶). رنگ‌های راکتیو بدلیل دارا بودن ترکیبات سولفاته و خاصیت هیدروفیلیک، دارای وزن مولکولی بالا و حلقه آروماتیک می‌باشند. حلالیت بالای این رنگ‌ها در محیط‌های آبی، امکان حذف آن‌ها را توسط فرایندهای متداول مانند انعقاد و ته نشینی مشکل می‌سازد. همچنین رنگ‌های راکتیو آبدوست بوده و بنابراین تمایل کمی به جذب بر روی توده زیستی در روش تجزیه بیولوژیکی متداول دارند. این رنگ‌ها اغلب به دلیل وزن مولکولی بالا و دارا بودن حلقه‌های آروماتیک، برای میکروارگانیسم‌ها سمی می‌باشند، بنابراین تجزیه بیولوژیکی آنها دشوار است (۷، ۶). جهت تصفیه فاضلاب رنگی صنایع، روش‌های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است که از جمله آن‌ها می‌توان به مطالعه دهقانی و همکاران با استفاده از فرایند فنتون با کسب راندمان ۹۲ درصد (۸)، جفرسون<sup>۱</sup> و همکاران با استفاده از فرایند  $UV/H_2O_2$  (۹)، سرمین<sup>۲</sup> و همکاران با استفاده از فرآیند ازن زنی در حضور کربن فعال و  $UV(10)$  و مطالعه گوئیگ و همکاران با استفاده از الکترودها  $PbO_2$  با پوشش نانوذرات تیتانیوم جهت تجزیه رنگ اسید اورنج (۱۱)، اشاره نمود. همچنین چانگ-حیسن<sup>۳</sup> و همکاران به مقایسه بین چهار فرایند  $UV/H_2O_2$ ،  $UV/US/H_2O_2$ ،  $US/H_2O_2$  و  $US$  در حذف رنگ راکتیورد ۱۹ پرداخته و دریافتند که تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان، فرایند  $UV/US/H_2O_2$  بیشترین کارایی و فرایند  $US/H_2O_2$  کمترین کارایی را نسبت به فرایندهای دیگر دارند (۱۲). هر کدام از روش‌های فوق دارای

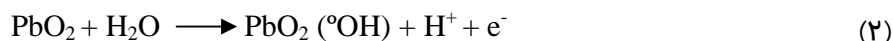
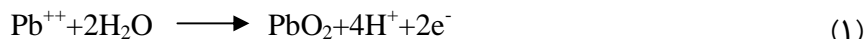
<sup>1</sup> Jefferson

<sup>2</sup> Sermin

<sup>3</sup> Chung-Hsin

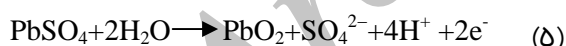
<sup>4</sup> Reactive Blue 29; RB29

<sup>5</sup> Reactive Red 198; RR198



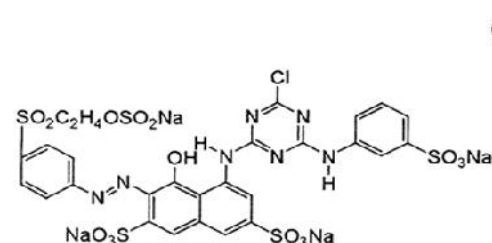
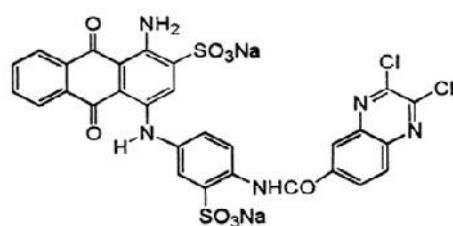
سرب به اندازه ۲۵ سانتی مترمربع بود. الکتروودها به صورت عمودی و با فاصله ۱ سانتی متر در داخل سل با حجم مؤثر ۸۰ میلی لیتر قرار گرفت و در هنگام واکنش، اختلاطی با سرعت ۳۰۰ rpm توسط همزن مغناطیسی حاصل گردید. از یک منبع جریان برق مستقیم (Adak, ps\_405 ساخت کشور ایران) جهت تأمین انرژی الکتریکی و از یک ولت متر و آمپر متر نیز جهت اندازه گیری ولتاژ و جریان الکتریکی استفاده گردید.

برای تهیه الکتروود Pb/PbO<sub>2</sub> میله‌های دست ساز Pb پس از صیقل دادن با کاغذ سمباده و چربی گیری توسط اسید اگزالیک، در اسید سولفوریک ۱۰٪ قرار داده شد و به ازای هر سانتی متر مربع سطح الکتروود آند، در درجه حرارت آزمایشگاهی به مدت ۹۰ دقیقه، شدت جریان الکتریکی ۱۰ mA/cm<sup>2</sup> اعمال گردید و لایه دی اکسید سرب، طبق واکنش‌های (۴) و (۵) به صورت الکتروشیمیایی بر سطح الکتروود تشکیل گردید (۱۶).



کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این طرح از شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹٪ تهیه گردید. از هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک برای تنظیم pH و از آب مقطر برای تهیه محلول‌ها استفاده گردید. تصفیه فاضلاب در راکتور الکتروشیمیایی با شدت جریان الکتریکی بین ۰/۱ تا ۱ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، pH=۲-۱۱، غلظت رنگ بین ۲۰۰-۲۰ میلی گرم در لیتر و زمان ماند ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه انجام و متغیرها بهینه گردیدند. برای اندازه گیری pH از دستگاه Orion 250A pH meter استفاده شده و

با عنایت به خصوصیات منحصر به فرد فرآیند الکتروشیمیایی، از جمله راندمان بالا در حذف آلاینده‌ها، هزینه‌های پایین سرمایه‌گذاری و عملیاتی و سادگی فرآیند (۱۴)، در این مطالعه از فرآیند الکترواکسیداسیون در حذف و معدنی‌سازی رنگ‌های RR198 و RB29 استفاده گردید و نسبت به تعیین تأثیر و بهینه سازی متغیرهای pH محلول، شدت جریان الکتریکی، مقدار اولیه رنگ و زمان تماس، به صورت منقطع و در فاضلاب سنتتیک اقدام گردید.

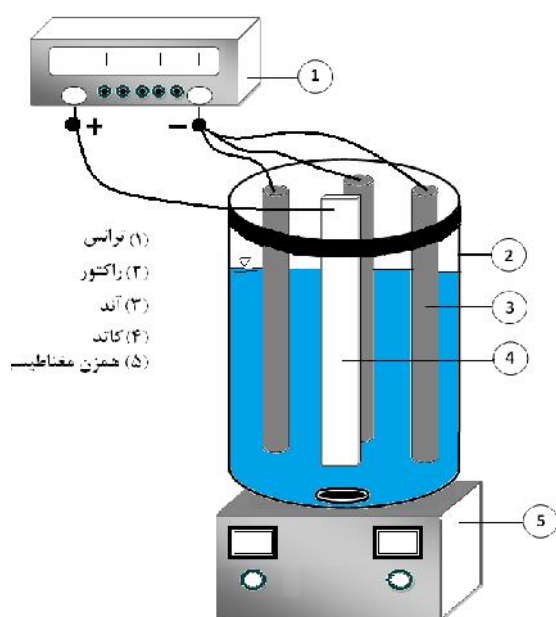


شکل ۱. ساختار شیمیایی (الف): رنگ راکتو بلو ۲۹ و (ب): رنگ راکتو ۱۹۸

## روش کار

مطالعه تجربی حاضر به صورت مقطعی، با ایجاد یک پایلوت (شکل ۲) در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گرفت. جهت انجام آزمایشات، از الکتروودهای Pb/PbO<sub>2</sub> استیل زنگ نزن به ترتیب به عنوان آند و کاتد استفاده گردید. هنگام قرار گرفتن الکتروود در داخل محلول‌های رنگی، سطح مؤثر الکتروود دی اکسید

ولتاژ ورودی (V) به سل الکتروشیمیایی و t زمان الکترولیز است (۱۹).



شکل ۲. فرآیند الکتروشیمیایی در یک سیستم ناپیوسته

### یافته‌ها

یافته‌های به دست آمده از آزمایشات تعیین تأثیر pH در شرایط ثابت ذکر شده در شکل ۳ نشان داد که به طور کلی کارایی فرآیند تجزیه و تخریب هر دو نوع رنگ RR198 و RB29 تحت تأثیر pH محلول بوده و در شرایط اسیدی (۲ و pH=۴) نسبت به شرایط قلیایی و خنثی از توانایی تخریب بالاتری برخوردار است. به طوری که راندمان حذف در ۲، ۴، ۷، ۱۰ و ۱۱ pH تحت شرایط یکسان و ثابت شدت جریان الکتریکی برابر با ۰/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت رنگ برابر با ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۳۰ دقیقه، برای رنگ RR198 به ترتیب برابر با ۸۶، ۸۵، ۷۰، ۶۴، ۶۳ درصد و برای رنگ RB29 برابر با ۷۰، ۶۸، ۶۰، ۵۴ و ۵۲ درصد می‌باشد. در نتیجه pH بهینه برابر با ۴ در نظر گرفته شد.

همچنین یافته‌های حاصل از بررسی تأثیر شدت جریان الکتریکی بر روند انجام فرآیند بیانگر این است که این فرآیند با شدت جریان الکتریکی رابطه مستقیم داشته (شکل ۴) و با افزایش شدت جریان الکتریکی از ۰/۱ به

برای اندازه‌گیری رنگ‌های RR198 و RB29 از دستگاه اسپکتروفوتومتری مدل DR5000 شرکت HACH آلمان و به ترتیب در طول موج‌های ۵۱۸ (۱۷) و ۵۸۹ (۱۸) نانومتر ( $\lambda_{max}$ ) استفاده گردید. جهت رسم منحنی کالیبراسیون هر دو رنگ، محلول‌هایی با غلظت مشخص ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از رنگ‌ها تهیه، میزان جذب آنها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت و سپس با استفاده از نرم افزار Excel منحنی کالیبراسیون هر دو رنگ با  $R^2$  بالای ۰/۹۹۹ ترسیم گردید.

از شاخص اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) برای تعیین میزان معدنی سازی استفاده شد. به گونه ای که پس از انجام تمامی آزمایشات و تعیین شرایط بهینه، آزمایش تعیین کارایی فرآیند مورد مطالعه در حذف COD تحت شرایط بهینه به دست آمده (pH برابر با ۴، غلظت رنگ ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، شدت جریان ۰/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، زمان ۱۲۰ دقیقه) به روش رفلکس باز بر اساس روش استاندارد کتاب استاندارد متد مورد اندازه‌گیری قرار گرفت و برای تعیین میزان حذف رنگ و درصد کاهش COD از فرمول زیر استفاده گردید.

$$E (\%) = \left( \frac{X_i - X_t}{X_i} \right) \times 100 \quad (۶)$$

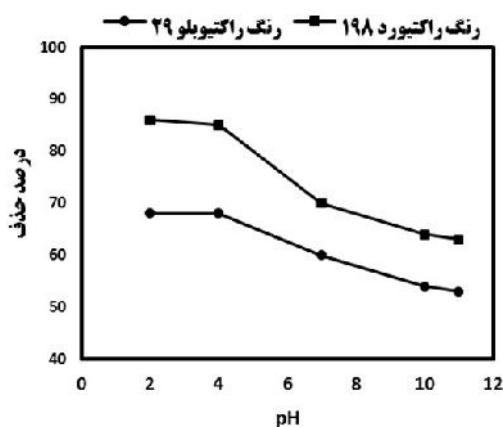
در اینجا  $X_t$  و  $X_i$  به ترتیب COD و رنگ فاضلاب خام و فاضلاب تصفیه شده در زمان t می‌باشد. هزینه انرژی الکتریکی<sup>۱</sup> به ترتیب توسط معادله (۷) و (۸) محاسبه گردید (۱۹).

$$EEC = \frac{VIt}{3600 \times 10^3} \times \frac{1}{\Delta C \times V_R \times 10^{-6}} \quad (۷)$$

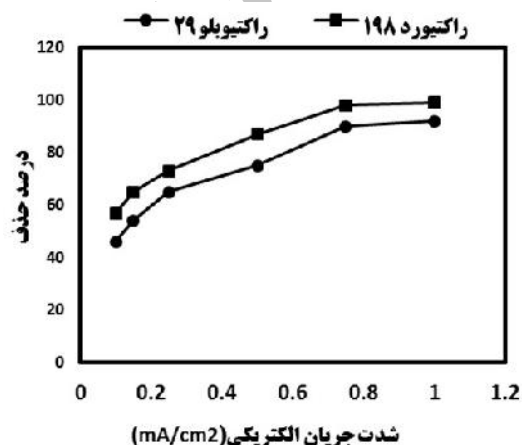
در اینجا F ثابت فارادی (۹۶۴۸۵/۳) کلون بر مول،  $V_R$  حجم محلول (لیتر)، C اختلاف COD در فاضلاب خام و فاضلاب تصفیه شده (میلی گرم بر لیتر)، I شدت جریان الکتریکی کاربردی (آمپر)، V متوسط

<sup>۱</sup> Electrochemical Energy Consumption (EEC)

غیررنگی می‌باشد. ادامه الکترولیز تا مدت زمان ۱۲۰ دقیقه باعث کاهش ارتفاع این پیک‌ها شده که نشان می‌دهد ادامه الکترولیز باعث تخریب و معدنی‌شدن می‌گردد. برای اثبات این موضوع نتایج آزمایشات COD نشان می‌دهد که میزان COD پس از گذشت مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، به ترتیب برای رنگ‌های RB29 و RR198 از مقدار ۱۸۰ میلی گرم بر لیتر به ۷۰ و ۶۰ میلی گرم بر لیتر کاهش می‌یابد. در نتیجه می‌توان گفت که فرایند مورد مطالعه همزمان با حذف رنگ‌های RB29 و RR198 به ترتیب قابلیت حذف ۳۸ و ۳۳ درصد از COD را دارا می‌باشد.



شکل ۳. نمودار تأثیر تغییرات pH در حذف رنگ‌های راکتیو ۱۹۸ و راکتیو ۲۹ به روش الکتروشیمی (شدت جریان الکتریکی  $50 \text{ mA/cm}^2$ ، غلظت اولیه محلول  $150 \text{ mg/l}$ ، مدت زمان  $30 \text{ min}$ )



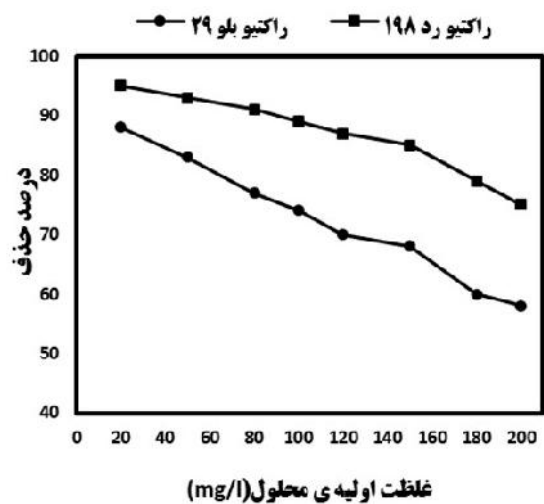
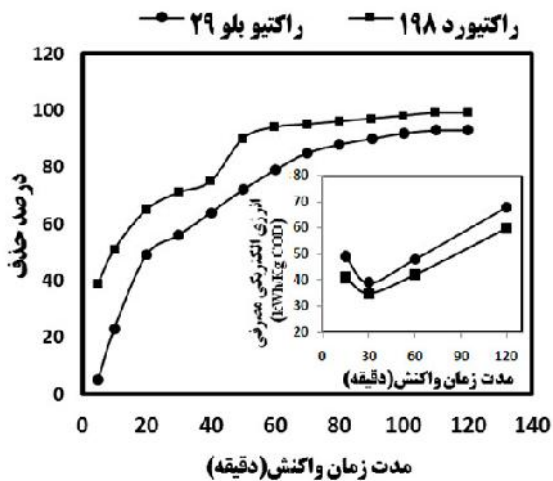
شکل ۴. نمودار تأثیر تغییرات شدت جریان الکتریکی در حذف رنگ‌های راکتیو ۱۹۸ و راکتیو ۲۹ به روش الکتروشیمی ( $\text{pH}=4$ ، غلظت اولیه محلول  $150 \text{ mg/l}$ ، مدت زمان  $30 \text{ min}$ )

۱ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع، کارایی حذف رنگ‌های RB29 و RR198 به ترتیب از ۵۰ به ۹۹ درصد و از ۴۶ به ۹۲ درصد افزایش می‌یابد. شدت جریان بهینه جهت کاربری راحت تر،  $0.5$  میلی آمپر بر سانتی متر مربع انتخاب گشت.

طبق یافته‌های ارائه شده در شکل ۵، غلظت اولیه رنگ بر روند انجام فرایند اثر معکوس داشته و با افزایش غلظت از ۲۰ به ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر تحت شرایط بهینه، کارایی حذف رنگ RR198 از ۹۵ به ۷۵ درصد و کارایی حذف رنگ RB29 از ۹۲ به ۵۸ درصد کاهش می‌یابد.

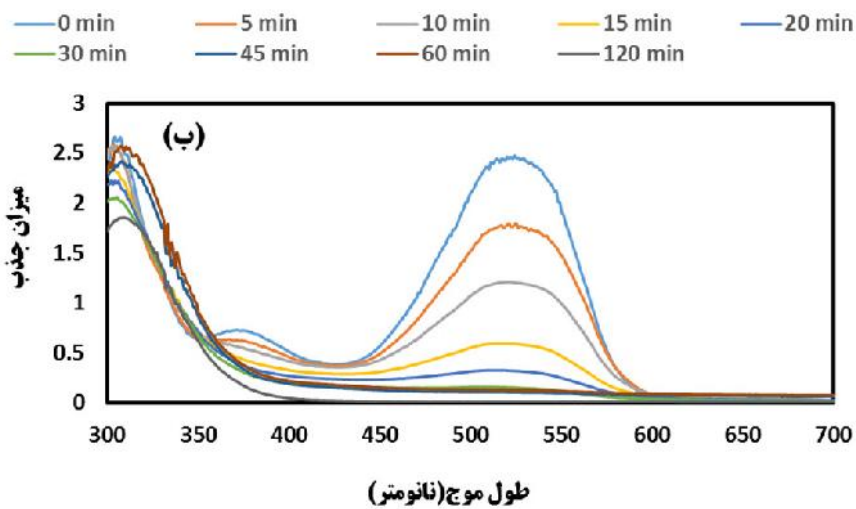
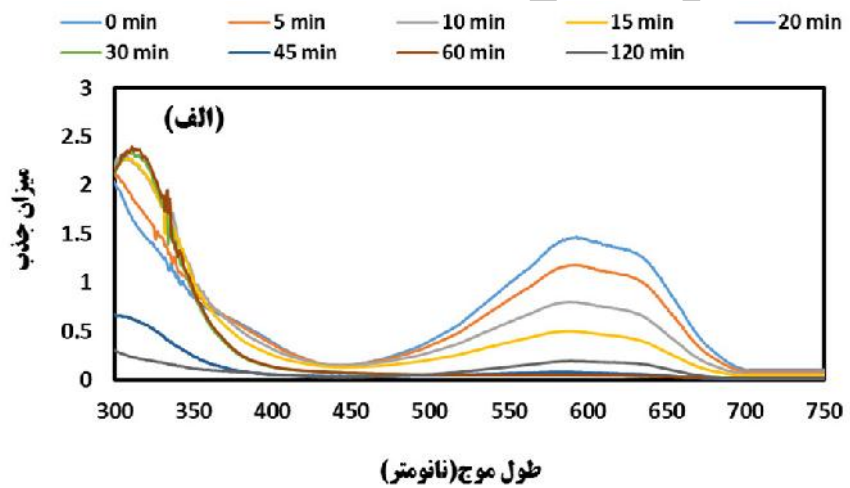
همچنین نمودار شکل ۶ که داده‌های به دست آمده از بررسی تأثیر مدت زمان واکنش بر کارایی فرایند می‌باشد، نشان می‌دهد که با گذشت زمان از ۲ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف RB29 و RR198 به ترتیب از ۳۹ به ۹۹ درصد و از ۵ به ۹۸ درصد افزایش می‌یابد. همچنین انرژی الکتریکی مصرفی در بازه زمانی بین ۱۲۰-۱۵ دقیقه برای حذف RR198 و RB29 به ترتیب بین ۶۰-۳۵ و ۶۸-۳۹ کیلووات ساعت به ازای هر کیلوگرم COD متغیر بوده اما با افزایش زمان الکترولیز بعد از ۳۰ دقیقه، روند مصرف انرژی افزایشی می‌باشد و در زمان ماند ۱۲۰ دقیقه به حداکثر میزان خود می‌رسد. در کل بهینه‌سازی پارامترهای بهره‌برداری نشان می‌دهد که به طور کلی کارایی فرایند الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروود  $\text{Steel/Pb/PbO}_2$  در حذف رنگ راکتیو ۱۹۸ بیشتر از رنگ راکتیو ۲۹ می‌باشد.

از شروع واکنش الکتروشیمیایی تا مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به فواصل مختلف از محلول حاوی رنگ در حال الکترولیز، طیف جذبی گرفته شد. که نتایج آن در شکل ۷ الف و ب مشخص گردیده است. قسمت عمده رنگ در ۶۰ دقیقه اول کاملاً تخریب شده و تا ۱۲۰ دقیقه هیچ رنگی در محلول باقی نمی‌ماند. اما در طول موج بین ۳۵۰-۳۰۰ نانومتر، پیک‌های جدیدی ایجاد می‌گردد که نشان‌دهنده ایجاد محصولات جدید



شکل ۶. نمودار تأثیر تغییرات مدت زمان واکنش در حذف رنگ‌های راکتیپورد ۱۹۸ و راکتیپو بلو ۲۹ به روش الکتروشیمی و انرژی الکتریکی مصرفی (شدت جریان الکتریکی  $(\text{mA}/\text{cm}^2)$ ،  $\text{pH}=4$ ، غلظت اولیه محلول  $(150 \text{ mg/l})$ )

شکل ۵. نمودار تأثیر تغییرات غلظت اولیه محلول در حذف رنگ‌های راکتیپورد ۱۹۸ و راکتیپو بلو ۲۹ به روش الکتروشیمی (شدت جریان الکتریکی  $(\text{mA}/\text{cm}^2)$ ،  $\text{pH}=4$ ، مدت زمان  $(30 \text{ min})$ )



شکل ۷. طیف جذبی رنگ‌های مورد مطالعه با گذشت زمان الکترولیز از ۰ تا ۱۲۰ دقیقه، الف) رنگ راکتیپوبلو ۲۹، ب) رنگ راکتیپورد ۱۹۸

## بحث

یکی از مهمترین پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند الکتروشیمیایی pH می‌باشد. تأثیر pH در کارایی فرآیند الکتروشیمی از طریق اثرگذاری آن بر روی میزان تولید هیدروکسیل‌های فلزی به طریق الکتریکی می‌باشد (۲۰). نتایج بررسی تأثیر pH اولیه محلول در طول فرایند الکتروشیمیایی هر دو نوع رنگ RR198 و RB29 (شکل ۳) نشان داد که راندمان حذف رنگ‌های مورد مطالعه با افزایش pH رابطه عکس دارد. الکترولیت‌ها نقش مهمی را در فرایند تصفیه الکتروشیمی ایفا می‌کنند. حضور الکترولیت‌ها هدایت الکتریکی محلول را افزایش و مقاومت محلول را کاهش می‌دهند. در شرایط اسیدی غلظت الکترولیت‌ها در محلول واکنش افزایش می‌یابد. در نتیجه فرایند الکتروشیمی عملکرد بهتری را در تجزیه و تخریب آلاینده‌ها خواهد داشت (۲۱). از طرفی دیگر با کاهش pH محلول، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی افزایش یافته که این رادیکال‌ها در محیط اسیدی از توانایی تخریب بالاتری برخوردار بوده و بنابراین اکسیداسیون مواد آلی با سرعت بالاتری صورت می‌گیرد. تحقیق انجام گرفته جهت حذف آنیلین و فنل با استفاده از فرایند الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش pH سرعت تجزیه به طور چشمگیری کاهش می‌یابد و pH بهینه در حدود ۴ به دست آمد (۲۲، ۲۳).

از دیگر پارامترهای مؤثر در فرایند الکتروشیمی تغییرات شدت جریان الکتریکی ورودی به راکتور می‌باشد. با افزایش شدت جریان الکتریکی راندمان فرایند نیز افزایش می‌یابد که دلیل افزایش راندمان را می‌توان به تولید مقدار بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل نسبت داد (۱۴). به نحوی که طبق واکنش‌های ۱-۳ با افزایش شدت جریان الکتریکی واکنش‌ها به سمت تولید بیشتر اکسیدان‌های مسئول تخریب و تجزیه سریع رنگ می‌روند. تکرار آزمایشات با الکتروود Steel/Pb/PbO<sub>2</sub> نشان می‌دهد که پایداری

لایه PbO<sub>2</sub> ساخته شده بر روی سطح الکتروود Pb و نیز ثبات راندمان، بستگی کامل به آماده‌سازی اولیه سطح الکتروود داشته به نحوی که سطح الکتروود باید کاملاً صاف و صیقلی و عاری از مواد آلاینده و چربی باشد در غیراین صورت در طول آزمایشات حذف رنگ و در شدت جریان‌های الکتریکی بالا لایه PbO<sub>2</sub> از سطح الکتروود کنده شده و وارد محلول می‌گردد. همچنین نتایج نشان می‌دهد استفاده از شدت جریان الکتریکی بالا علی‌رغم راندمان بالا در حذف رنگ برای این گونه الکتروودها مناسب نبوده و باعث کاهش پایداری الکتروود می‌گردد. یافته‌های ارائه شده در نمودار شکل ۴ که داده‌های حاصل از بررسی تأثیر شدت جریان الکتریکی در این مطالعه می‌باشد نیز گواه این ادعا است. رحمانی و همکاران مطالعات متعددی در این زمینه انجام داده اند که یافته‌های این بخش را تأیید می‌نماید (۱۴).

تأثیر غلظت آلاینده (رنگ‌های RR198 و RB29) در کارایی فرآیند الکتروشیمی در شکل ۵ نمایش داده شده است، با یک نگاه کلی مشخص می‌گردد که کارایی فرآیند، دارای رابطه غیرمستقیم با غلظت رنگ می‌باشد. نتایج سایر مطالعات انجام شده نیز نشان داده است که در فرایند الکتروشیمی در شرایط ثابت از نظر شدت جریان الکتریکی و مدت زمان واکنش، زمانی که غلظت اولیه آلاینده افزایش می‌یابد، راندمان حذف آن کاهش یافته است که دلیل آن این گونه قابل تفسیر است که با ثابت بودن زمان ماند و مقدار شدت جریان الکتریکی که عامل اصلی تولیدکننده رادیکال هیدروکسیل در فرایند الکتروشیمی می‌باشند، مقدار مشخص و ثابتی رادیکال هیدروکسیل در محیط تولید می‌گردد که می‌تواند مقدار مشخصی از مولکول‌های آلاینده را حذف نماید. در غلظت‌های پایین رنگ رادیکال‌های هیدروکسیل به راحتی قادرند درصد بالایی از آلاینده موجود در محفظه واکنش را حذف نمایند، اما با افزایش غلظت



می‌نماید که در ابتدای الکترولیز محلول رنگ‌زدایی شده و با ادامه واکنش در زمان‌های طولانی‌تر رنگ تخریب شده و ترکیبات حاصل از آن کاملاً به مواد معدنی تبدیل می‌گردند.

گرچه عملکرد فرآیند الکتروشیمیایی در این مطالعه برای حذف هر دو رنگ RR198 و RB29 بسیار خوب می‌باشد اما عملکرد مطلوب فرآیند و ادامه واکنش در زمان‌های طولانی‌تر نیازمند تهیه و سنتز لایه یکنواخت و پایدار  $PbO_2$  می‌باشد. در غیر این صورت هم عملکرد سیستم در معدنی‌سازی آلاینده پایین می‌آید و هم اینکه تخریب لایه  $PbO_2$  تشکیل شده بر روی سطح الکتروود باعث آزاد شدن سرب فلزی به داخل محلول می‌گردد، این در صورتی است که وجود یک لایه یکنواخت و عاری از هرگونه خلل و فرج  $PbO_2$  بر روی الکتروود Pb، مانع از ورود سرب فلزی به داخل محلول می‌گردد. به این دلیل که با مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده بر روی لایه  $PbO_2$  طبق واکنش ۲ ( $PbO_2(OH)^\ominus$ ) مجدداً تولید می‌گردد و لایه  $PbO_2$  بخصوص در شدت جریان‌های پایین بسیار پایدار می‌باشد (۲۴).

### نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که پارامترهای بهره‌برداری نقش اساسی در تخریب الکتروشیمیایی رنگ‌های RR198 و RB29 ایفاء می‌نمایند و تعیین حالت اپتیمم و کنترل دقیق آنها باعث افزایش راندمان می‌گردد. برای رنگ‌های RR198 و RB29 حالت بهینه شدت جریان الکتریکی ۰/۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، pH=۴ و زمان ماند به ترتیب ۶۰ و ۷۰ دقیقه بدست آمد. برای هر دو آلاینده حذف رنگ سریعتر از حذف COD اتفاق می‌افتد به نحوی که با ادامه الکترولیز در زمان ماندهای طولانی‌تر علاوه بر حذف کامل رنگ، COD نیز تا حد مطلوبی کاهش می‌یابد. استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی جهت رنگ‌زدایی فاضلاب‌های رنگی و معدنی کردن ترکیبات آلی گزینه مؤثر و

آلاینده مقدار یون هیدروکسیل تولیدی برای تخریب کامل رنگ کافی نمی‌باشد (۲۴).

یافته‌های به دست آمده نشان می‌دهد که افزایش زمان الکترولیز نیز تأثیر مستقیمی بر راندمان حذف دارد، زیرا با افزایش زمان الکترولیز، مقدار رادیکال هیدروکسیل تولید شده بیشتر بوده و در نتیجه کارایی حذف رنگ افزایش می‌یابد. در ابتدای واکنش الکترولیز به دلیل حضور غلظت بالایی از رنگ در محلول، تعداد مولکول‌هایی که به سطح الکتروود می‌رسند بیشتر بوده لذا در ۶۰ دقیقه اول واکنش، تخریب رنگ با سرعت بیشتری به پیش می‌رود. با افزایش زمان ماند و کاهش مولکول‌های رنگ در محلول واکنش، تخریب با سرعت کمتری به پیش می‌رود. محاسبه انرژی مصرفی نشان می‌دهد که در ابتدای واکنش و در ۶۰ دقیقه اول مقدار انرژی الکتریکی مصرفی به ازای هر کیلوگرم COD کمتر از ۶۰ دقیقه دوم الکترولیز می‌باشد (شکل ۶). دلیل این امر حضور تعداد مولکول‌های بیشتر رنگ در محلول و مصرف کامل انرژی الکتریکی برای تخریب این مولکول‌ها می‌باشد، این در حالی است که با افزایش زمان ماند و کاهش مولکول‌های رنگ در محلول، انرژی الکتریکی مصرفی بجای حذف مولکول‌های رنگ صرف واکنش‌های جانبی همچون تولید گرما، الکترولیز مولکول آب و... می‌گردد (۱۹). گرچه تخریب رنگ به سهولت صورت می‌پذیرد و طبق شکل ۷ در زمان‌های کوتاه (زیر ۶۰ دقیقه) قسمت عمده رنگ محلول تقریباً به طور کامل از بین می‌رود، اما برای معدنی شدن و از بین رفتن ترکیبات جانبی به زمان‌های طولانی‌تری در حدود ۱۲۰ دقیقه و بیشتر نیاز بوده و مزیت فرآیندهای الکتروشیمیایی توانایی آن در معدنی‌سازی کامل ترکیبات آلی با ادامه الکترولیز می‌باشد به نحوی که ساختار رنگ را کاملاً شکسته و به مواد معدنی تبدیل می‌نماید. مطالعات اخیر در زمینه حذف رنگ راکتور ۱۹۸ با استفاده از فرآیند الکترواکسیداسیون این موضوع را تأیید

### تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از طرح تحقیقاتی تصویب شده در معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به شماره ۹۳۱۲۱۸۲۹۶ می‌باشد. نویسندگان این مقاله از کارکنان دانشکده بهداشت و آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی همدان که این طرح را مورد حمایت قرار دادند، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

جالبی است به نحوی که برخلاف فرآیندهای متداول (انعقاد شیمیایی، ترسیب، روش‌های بیولوژیکی و...) با این روش می‌توان با حداقل هزینه سرمایه‌گذاری، کارایی بالایی را در حذف رنگ و COD بدست آورد، به طوری که تصفیه تقریباً کاملاً حاصل شده و نیازی به روش تکمیلی دیگری نمی‌باشد. گرچه الکتروود  $PbO_2$  با خاصیت اکسیدکنندگی بالا از راندمان بسیار مناسبی برخوردار است، اما بهبود عملکرد این الکتروود برای کاربردهای صنعتی نیاز به تحقیقات بیشتری دارد.

### References

- 1-Rubin E, Rodriguez P, Herrero R, Cremades J, Barbara I, de Vicente S. Removal of methylene blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005;8 (3):291-298.
- 2-Yilmaz AE, Boncukcuoglu R, Kocakerim M, Karakasi H. Waste utilization: The removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. *Desalination*. 2011;277 (1):156-63.
- 3-3 Ozer A, Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;146 (1):262-9.
- 4-Karcher S, Kornmuller A, Jekel M. Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*. 2001; 51 (2-3):111-125.
- 5-Hosseini Koupaie E, Alavi Moghaddam M, Hashemi S. Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: Enhanced removal of aromatic amines. *Journal of hazardous materials*. 2011;195:147-54.
- 6-Ceron-Rivera M, Davila-Jimenez M, Elizalde-Gonzalez M. Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes. *Chemosphere*. 2004;55 (1):1-10.
- 7-Song S, He Z, Qiu J, Xu L, Chen J. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters. *Separation and purification technology*. 2007;55 (2):238-45.
- 8-Dehghani M, Ghadami M, Gholami T, Ansari Shiri M, Elhameyan Z0, Javaheri M.R, N shamsedini, Shahsavani S. Optimization of the Parameters Affecting the Fenton Process for Decolorization of Reactive Red 198 (RR-198) from the Aqueous Phase. *Journal of Health Scienci Surveillance System*. 2015; 3 (4):139-145.
- 9-Jefferson P. Ribeiro, Juliene T. Oliveira, Andre G. Oliveira, Francisco W. Sousa, Eliezer F. Abdala Neto, Carla B. Vidal, Denis de Keukeleire, Andre B. dos Santos, Ronaldo F. Treatment of Sulfonated Azo Dye Reactive Red 198 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Chemistry*. 2014; (2014):1-11.
- 10-Gul S, Ozcan-Yildirim O. Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 Azo dyes by O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C processes. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 155 (3):684-90.
- 11-Guoting L, Jiuhi Q, Xiwang Z, Jiantuan G. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with -PbO<sub>2</sub> electrodes modified by TiO<sub>2</sub>. *Water research*. 2006;40 (2):213-20.
- 12-Chung-Hsin Wu. Sonocatalytic Degradation of C.I. Reactive Red 198 IN H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Based Systems. *Journal of RKCL5179*. 2007;92 (2):377-384.
- 13-Janssen L, Koene L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chemical Engineering Journal*. 2002;85 (2):137-46.

- 14- Kazem G, Ghasem A, Davood N, Reza RA, Hassan Z. Electrochemical treatment of Poultry Slaughterhouse Wastewater using Iron and Aluminium Electrodes. *Research Journal of Chemistry and Environment*. 2012;16 (3):98-103.
- 15- Rahmani AR, Godini K, Nematollahi D, Azarian G. Electrochemical oxidation of activated sludge by using direct and indirect anodic oxidation. *Desalination and Water Treatment*. 2015;56 (8):2234-45.
- 16- Rahmani AR, Nematollahi D, Godini K, Azarian G. Continuous thickening of activated sludge by electro-flotation. *Separation and Purification Technology*. 2013;107:166-71.
- 17- Catanho M, Malpass GR, Motheo AJ. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;62 (3):193-200.
- 18- Ahmed Basha C, Soloman P, Velan M, Miranda LR, Balasubramanian N, Siva R. Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent. *Journal of hazardous materials*. 2010;176 (1):154-64.
- 19- Rahmani AR, Nematollahi D, Azarian G, Godini K, Berizi Z. Activated sludge treatment by electro-Fenton process: Parameter optimization and degradation mechanism. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015;32 (8):1570-7.
- 20- Azarian G, Nematollahi D, Rahmani AR, Godini K, Bazdar M, Zolghadrnasab H. Monopolar Electro-Coagulation Process for Azo Dye CI Acid Red 18 Removal from Aqueous Solutions. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*. 2014;1 (1):33-38.
- 21- Ma H, Zhang X, Ma Q, Wang B. Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165 (1):475-80.
- 22- Daneshvar N, Khataee A, Ghadim AA, Rasoulifard M. Decolorization of CI Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of hazardous materials*. 2007;148 (3):566-72.
- 23- Arqiani M, Jonidi Jafari A, Rezaeei Kalantary R, Gholami M. Study of the Aniline removal from industrial wastewater by Electrochemical process *Iran Occupational Health*, 2013;10 (1):70-78.
- 24- Rahmani A, Shanesaz S, Godini K, Azarian G. Electro-oxidation process performance in treatment of the effluent from a raisin cleaning factory in Malayer city. *Pajouhan Scientific Journal*. 2015;14 (1):30-8.

Archive