

ارزیابی عملکرد فرایند الکتروفنتون در حذف COD و رنگ راکتیو بلو ۱۹ از محلول آبی

محمد ملکوتیان^۱، مهدی اسدی^۲، امیرحسین محوی^۳

نویسنده مسئول: کرمان، ابتدای بزرگراه هفت باغ علوی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط، m.malakootian@yahoo.com

چکیده

دریافت: ۹۰/۰۱/۱۷ پذیرش: ۹۰/۰۳/۲۸

زمینه و هدف: رنگ‌های سنتتیک از آلاینده‌های متداول در فاضلاب‌های صنایع رنگرزی هستند. تخلیه این فاضلاب‌ها به درون آب‌های پذیرنده علاوه بر جنبه‌های زیباشناختی، ایجاد مشکلات جدی زیست محیطی و کاهش فعالیت فتوسنتز محیط‌های آبی می‌نماید. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی از جمله فرایند الکتروفنتون بهره‌برداري ساده و قدرت بالایی در معدنی‌سازی آلاینده‌ها دارند. در این مطالعه، عوامل موثر بر عملکرد این فرایند با هدف تعیین شرایط بهینه جهت حذف رنگ و COD از محلول آبی حاوی رنگ Reactive Blue 19 مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی: نمونه‌های سنتتیک حاوی رنگ Reactive Blue 19 با استفاده از پودر رنگ و آب مقطر دوبار تقطیر تهیه و به سلول پایلوت الکتروشیمیایی که دارای دو الکترود آند و کاتد از جنس آهن و کربن بود منتقل گردید. با افزودن یون های Fe^{2+} به نمونه و برقراری اختلاف پتانسیل الکتریکی، فرایند الکتروفنتون آغاز گردید. پس از آن و در زمان‌های مشخص از سلول پایلوت الکتروشیمیایی نمونه برداری انجام و با اندازه‌گیری غلظت رنگ و میزان COD، کارایی فرایند بررسی گردید.

یافته‌ها: شرایط بهینه عملکرد فرایند الکتروفنتون در حذف رنگ و COD بر اساس نتایجی که حاصل شد شامل: اختلاف پتانسیل الکتریکی ۲۰v برای غلظت رنگ تا ۱۰۰ mg/L و اختلاف پتانسیل ۳۰v برای غلظت رنگ ۲۰۰ mg/L به بالا، زمان واکنش ۶۰ min، غلظت ۰/۵ mg/L یون آهن II و pH مناسب جهت بالاترین درصد حذف برابر ۴ به دست آمد. در این شرایط، حذف ۱۰۰٪ رنگ و ۹۵٪ COD حاصل شد.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج به دست آمده مشخص گردید که فرایند الکتروفنتون علاوه بر حذف رنگ، توانایی کاهش چشم‌گیر COD را دارد. براین اساس اختلاف پتانسیل الکتریکی، غلظت یون‌های آهن و زمان الکترولیز، پارامترهای موثر بر کارایی فرایند الکتروفنتون در حذف رنگ Reactive Blue 19 هستند.

واژگان کلیدی: فرایند الکتروفنتون، اکسیداسیون پیشرفته، رنگ Reactive Blue 19، اختلاف پتانسیل الکتریکی

۱- دکترای بهداشت محیط، استاد مرکز تحقیقات و بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

مقدمه

وجود رنگ در آب نتیجه وجود مواد رنگی طبیعی و یا ورود فاضلاب‌های رنگی صنعتی به آب‌هاست (۱). رنگ‌های سنتتیک از آلاینده‌های متداول موجود در فاضلاب‌های صنعتی است. صنایع نساجی و رنگرزی از مهم‌ترین مصرف‌کنندگان رنگ‌های سنتتیک و مواد شیمیایی جهت فرایندهای رنگرزی هستند (۲ و ۳). غلظت مواد رنگی در فاضلاب این صنایع نسبت به دیگر مواد شیمیایی کمتر است اما شدت رنگ این فاضلاب‌ها به دلیل وجود مواد رنگی باقی‌مانده در فاضلاب این صنایع به حدی بالاست که حتی در غلظت‌های بسیار پایین قابل رویت است (۴). از ویژگی‌های شاخص فاضلاب‌های رنگی تولید شده در صنعت نساجی، شدت رنگ بالا، درخشندگی، قابلیت رویت رنگ در غلظت‌های بسیار پایین، ساختار شیمیایی متنوع، مقاومت آنها در برابر نور و مواد شیمیایی و بعضاً غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بودن آنها و دامنه pH متغیر است که آنها را در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌سازد (۴ و ۵). برخی از انواع رنگ‌ها به ویژه رنگ‌های آزو ممکن است سرطان‌زا و جهش‌زا باشند (۵). در سال‌های اخیر استفاده وسیع از رنگ‌های راکتیو به ویژه رنگ‌های دارای گروه‌های آزو باعث تاثیر بر روی روش‌های متداول تصفیه فاضلاب‌های نساجی شده است (۶). رنگ‌های راکتیو سولفوناته، آنیونی و بسیار محلول در آب بوده نسبت به نور و عوامل شیمیایی مقاوم بوده و در محیط‌های طبیعی بسیار پایدارند و جذب آنها بر روی توده‌های بیولوژیکی ضعیف است و عمدتاً دارای قابلیت تجزیه بیولوژیکی ضعیف در شرایط هوایی هستند (۷). در ترکیب شیمیایی رنگ‌های راکتیو برای بالا بردن درجه تثبیت رنگ مقادیر زیادی نمک و اوره (به ترتیب 60 و 200 gt/L) وجود دارد به همین جهت، 50% - 10% رنگ با الیاف واکنش نمی‌دهد و به صورت هیدرولیز شده در فاز آب باقی می‌ماند. بنابراین هنگام استفاده از این رنگ‌ها پساب رنگی با شدت رنگ بالا ایجاد خواهد شد. (۶ و ۷). بنابراین دفع آنها به درون آب‌های پذیرنده نه تنها به روی جنبه‌های زیباشناختی تاثیر می‌گذارد بلکه ایجاد مشکلات جدی زیست محیطی از طریق جلوگیری از انتقال و جذب نور خورشید درون جریان‌های آبی و کاهش فعالیت فتوسنتز محیط‌های آبی می‌نماید (۷ و ۴). رنگ راکتیو بلو ۱۹ (RB19) از نظر نوع عامل

رنگی جزو رنگ‌های آنتراکوینون (Anthraquinone) بوده و در برابر فرایند اکسیداسیون شیمیایی بسیار مقاوم است (۷) تصفیه رضایت بخش فاضلاب‌های رنگرزی بدلیل تنوع زیاد در ترکیبشان، شدت رنگ و میزان COD بالا، نسبت به آب‌های رنگی طبیعی بسیار مشکل است (۸). روش‌های متداول فیزیکی و شیمیایی مانند جذب برای حذف رنگ از این فاضلاب‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند که اغلب غیر تخریب‌کننده، غیر موثر و گران هستند و اغلب منجر به تولید حجم زیاد لجن می‌شوند که خود مشکلات تصفیه و دفع لجن را در پی دارد (۳). از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فرایند فتون روشی بسیار موثر دارای گونه‌های با قدرت اکسیدکنندگی بسیار قوی است که شامل مخلوطی اسیدی از هیدروژن پراکساید و یون‌های Fe^{2+} است و به دلیل کارایی اکسیداسیون بالا اغلب آلاینده‌های آلی مقاوم را تخریب می‌نمایند (۸ و ۹). به دلیل مصرف مقادیر زیاد مواد شیمیایی، تشکیل مقادیر زیاد لجن آهن III و همچنین مشکلات ذخیره و حمل و نقل هیدروژن پراکساید غلیظ، کاربرد این روش با محدودیت مواجه شده است (۸). جهت حل این مشکلات، فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند که اکسیداسیون آندیک و فرایند الکتروفنتون متداول‌ترین این فرایندها هستند (۱۰). دلیل ترکیب نمودن فرایند تولید الکتروشیمیایی H_2O_2 و فرایند فتون، افزایش ظرفیت اکسیداسیون هر کدام از این دو فرایند درون یک سیستم که اثر تشدیدکنندگی بر روی همدیگر دارند و همچنین رفع مشکلات فرایند فتون متداول است (۲ و ۳). از جمله مزایای آنها هزینه بهره‌برداری پایین، پتانسیل بالا در تخریب و حذف کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آنها به ترکیبات بی‌ضرر مانند CO_2 ، آب و نمک‌های معدنی در مقایسه با فرایندهای شیمیایی و فتوشیمیایی است (۱۰ و ۱۱). فرایند الکتروفنتون بر مبنای تولید الکتروشیمیایی غیر مستقیم و در محل رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌نماید. رادیکال‌های هیدروکسیل دومین اکسیدکننده قوی ($E^0 = 2.87 V$) بعد از یون‌های فلوراید ($E^0 = 3.06 V$) هستند (۱۲). در این فرایند ابتدا اکسیژن به فاز محلول منتقل می‌شود سپس به سطح کاتد جذب و در نهایت در محیط اسیدی به طریق الکتروشیمیایی به

از روش‌های دیگر مورد مطالعه در حذف رنگ نیز می‌توان به حذف رنگ Methylene Blue از فاضلاب سنتتیک با استفاده از خاکستر استخوان (۱۹)، تجزیه فتوکاتالیستی رنگ به کمک نانوذرات اکسید روی (۲۰)، حذف رنگ از محیط آبی توسط جذب سطحی بر روی نانوتیوب‌های کربنی تک دیواره (۲۱) و فرایندهای فتولیز و التراسونولیز (۲۲) اشاره نمود. از جمله مطالعاتی که بر روی حذف رنگ RB19 انجام گردیده است می‌توان به تجزیه الکتروشیمیایی RB19 در محلول‌های حاوی کلراید (۱۵) و حذف رنگ RB19 از راکتور بسته متوالی به وسیله افزودن پلی آلومینیوم کلراید (۲۳) اشاره نمود. هدف از انجام این مطالعه، ارزیابی عملکرد فرایند الکتروفنتون در حذف رنگ و COD از محلول‌های آبی و یافتن شرایط بهینه حذف رنگ و COD به وسیله این فرایند است.

مواد و روش‌ها

وسایل و مواد آزمایش

سلول الکتروشیمیایی استوانه‌ای، دارای حجم ۵۰۰ mL و دارای دو الکتروده میله‌ای آند از جنس آهن و کاتد از جنس کربن گرافیت با قطر ۶ mm و طول ۱۳ cm و با فاصله ۶ cm از هم قرار داشتند که به دستگاه تولید الکتروسیته (DC power) متصل گردید. در شکل ۱ شماتیک پایلوت سلول الکتروشیمیایی فرایند الکتروفنتون نشان داده شده است. اندازه‌گیری جذب نور توسط دستگاه Spectrophotometer UV-Vis (Philips Model) PU 8740 و تنظیم pH نمونه‌ها توسط pH متر (متروم مدل ۶۹۱) انجام شد. جهت اندازه‌گیری COD نمونه‌ها از دستگاه پرتابل اندازه‌گیری COD مدل (Hunna instrument) استفاده گردید. کلیه نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار Excel رسم گردید. جهت تنظیم pH نمونه‌ها از H_2SO_4 و NaOH با غلظت ۰/۱ M استفاده گردید. از سولفات آهن هفت آبه و سولفات سدیم ساخت شرکت Merck آلمان جهت انجام آزمایشات استفاده گردید و پودر رنگ مورد استفاده نیز ساخت شرکت Dystar آلمان بود.

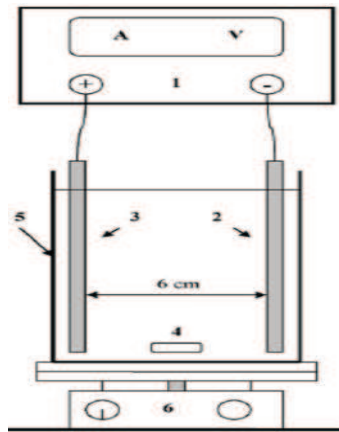
دامنه متغیرهای مورد بررسی

انجام آزمایشات در سه محدوده pH قلیایی (۱۰)، خنثی

H_2O_2 احیاء می‌شود (۸). در طی این فرایند هیدروژن پراکساید و یون‌های فرو (Fe^{2+}) در محیط واکنش به طور هم‌زمان به وسیله احیاء الکتروشیمیایی مولکول‌های اکسیژن محلول و یون‌های فریک (Fe^{3+}) افزوده شده به محیط واکنش در سطح کاتد تولید می‌شوند (۹ و ۱۳).



با شروع واکنش‌ها و الکترولیز آب در آند (واکنش ۱)، در کاتد واکنش‌های احیاء اکسیژن صورت می‌گیرد که طی آن H_2O_2 نیز تولید می‌شود (واکنش ۲). با افزودن یون‌های فرو به نمونه نیز در کاتد، یون‌های فریک تولید می‌شود (واکنش ۳) و به این ترتیب با واکنش H_2O_2 با یون‌های Fe^{2+} مطابق واکنش ۴، در کاتد رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل تولید می‌شود و اکسیداسیون شیمیایی آغاز می‌گردد (۱۴). احیاء الکتروشیمیایی اکسیژن به میزان زیادی به جنس ماده کاتد بستگی دارد. تاکنون از مواد مختلفی مانند کربن، گرافیت، mercury pool و الکترودهای منتشرکننده گاز (gas-diffusion electrode) استفاده شده است. الکترودهای پایه کربنی دارای کارایی مناسبی در تولید H_2O_2 هستند (۸). میزان تولید هیدروژن پراکساید با پتانسیل استاندارد اکسیداسیون برابر ۱/۸ V و ۰/۸۷ pHهای برابر صفر و ۱۴ نقش مهمی را در کارایی تصفیه با فرایند الکتروفنتون دارد. قدرت اکسیدکنندگی آن به میزان زیادی با اضافه نمودن یون‌های Fe^{2+} تولید شده از واکنش فتون افزایش می‌یابد (۳ و ۸). تاکنون مطالعات مختلفی بر روی فرایند الکتروفنتون انجام شده است که برخی از آنها شامل حذف رنگ از فاضلاب‌های رنگی واقعی تولیدی از صنایع رنگرزی (۸)، تصفیه فاضلاب‌های رنگی سنتتیک حاوی رنگ‌های (۲) Acid Yellow 36 (۳) Methyl Red (۳) Reactive black 5 (۱۷) و Acid red 14 (۱۸)، حذف علف‌کش کلروپرومورون (Chlobromuron) از محلول‌های آبی (۹)، حذف prophan از آب (۱۰)، حذف نیترات و TOC از سیستم‌های کشت آبی (۱۱)، حذف فنل و ۴-نیتروفنل از محیط‌های آبی (۱۲ و ۱۳) و مطالعه سمیت diuron (۱۴) هستند.



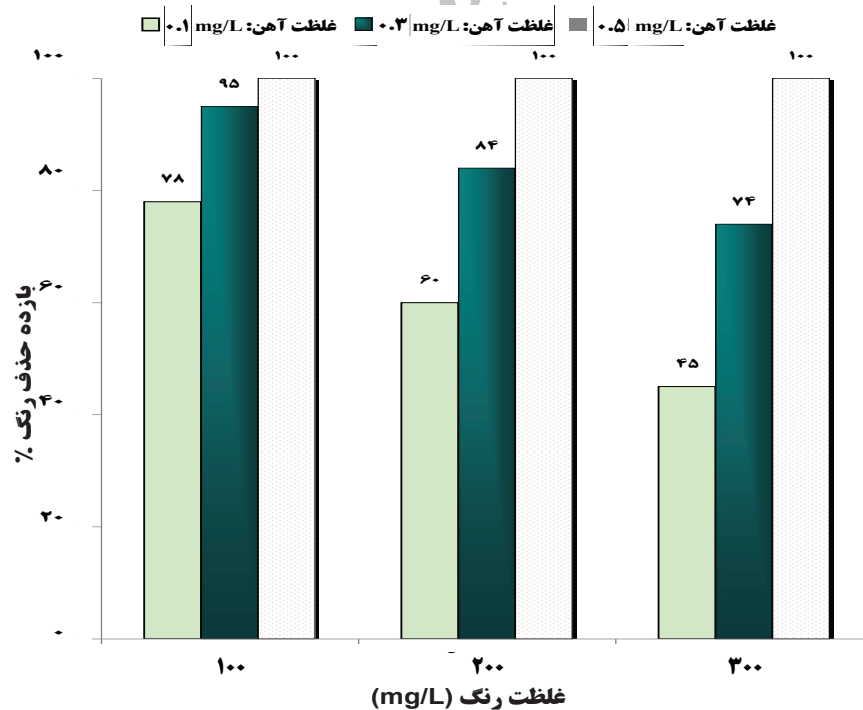
۱. منبع تولید انرژی الکتریکی
۲. الکترود کاتد (کربن)
۳. الکترود آند (آهن)
۴. آهنربای مغناطیسی
۵. سلول الکتروشیمیایی
۶. همزن مغناطیسی

شکل ۱: طرح شماتیک سلول الکتروشیمیایی فرایند الکتروفوتون

آماده سازی نمونه‌ها

نمونه‌های سنتتیک با استفاده از پودر رنگ راکتیو بلو ۱۹ (RB19) و با سه غلظت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر تهیه شد. سپس pH نمونه‌ها در یکی از سه محدوده مورد آزمایش، تنظیم گردید. برای رسم نمودار منحنی استاندارد ابتدا با استفاده از پودر رنگ غلظت‌های مختلف و مشخصی از محلول رنگی آماده و میزان جذب آنها با استفاده

(۷) و اسیدی (۴)، غلظت آهن مصرفی در سه محدوده ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ mg/L، زمان انجام واکنش در ۴ سطح ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ min اختلاف پتانسیل الکتریکی در سه محدوده متفاوت ۱۰ V، ۲۰ و ۳۰ و میزان رنگ نیز در سه غلظت متفاوت ۲۰۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ mg/L انجام شد که در این میان تاثیر پارامترهایی چون ولتاژ سلول، غلظت ماده اکسیدان، pH محلول، و زمان الکترولیز در راهبری فرایند تعیین گردید.



شکل ۲: تاثیر غلظت یون‌های آهن بر کارایی حذف رنگ

(شرایط آزمایش: زمان ۶۰ min، pH=۴، اختلاف پتانسیل ۷ v و غلظت‌های رنگ ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L)

هیچ تعویضی صورت نگرفت. COD نمونه‌ها نیز قبل و بعد از انجام فرایند به وسیله دستگاه اندازه‌گیری COD پرتابل اندازه‌گیری و میزان حذف COD نیز محاسبه گردید.

روش اندازه‌گیری غلظت یون آهن

غلظت یون آهن با استفاده از روش رنگ‌سنجی فنانترولین مطابق با روش‌های استاندارد آزمایش‌های شیمیایی آب و فاضلاب تعیین گردید.

یافته‌ها

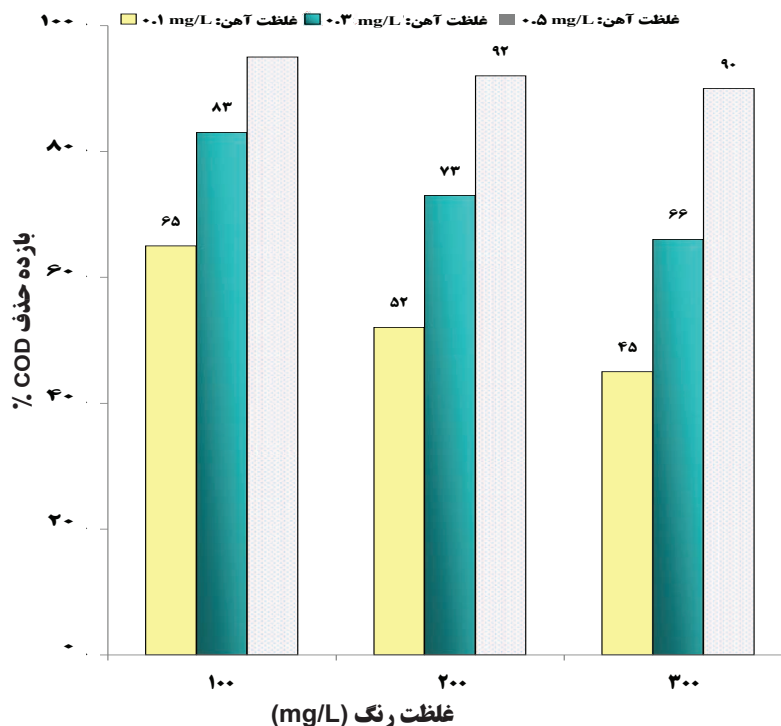
در بررسی نتایج به دست آمده از تاثیر هر کدام از پارامترهای موثر بر عملکرد فرایند، تنها تاثیر همان پارامتر در دامنه‌های مختلف ذکر گردیده و دامنه بقیه پارامترها به صورت ثابت در نظر گرفته شده است.

تاثیر غلظت یون‌های Fe^{2+}

شکل ۳ و ۲ تاثیر غلظت یون‌های آهن بر کارایی حذف رنگ و COD در زمان ۶۰ min، pH=۴، اختلاف پتانسیل ۳۰ V و غلظت‌های رنگ ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ mg/L را نشان می‌دهد.

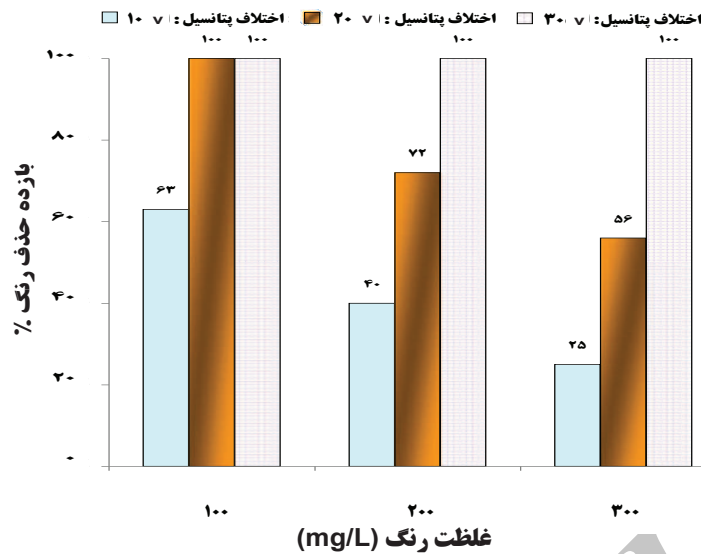
از دستگاه اسپکتروفتومتر و در طول موج ۵۵۰ nm خوانده و منحنی استاندارد جهت هر سه غلظت رنگ، رسم گردید.

روش انجام آزمایش: کلیه آزمایشات در دمای آزمایشگاه و بر اساس روش‌های استاندارد آزمایش‌های شیمیایی آب و فاضلاب چاپ بیستم انجام گردید (۲۴). ابتدا نمونه فاضلاب تهیه شده درون سلول الکتروشیمیایی منتقل و سپس جهت شروع واکنش‌های فرایند الکتروفتون، ماده کاتالیزور Fe^{2+} در محدوده تعیین شده به نمونه اضافه گردید. جهت بالا بردن قدرت یونی و افزایش هدایت الکتریکی محلول، ماده الکترولیت سولفات سدیم (Na_2SO_4) و به مقدار ثابت ۰/۰۵ mol به تمام نمونه‌ها افزوده شد. سپس با برقرار نمودن جریان الکتریکی، عمل الکترولیز محلول آغاز و به این ترتیب، واکنش اکسیداسیون الکتروفتون آغاز شد. بعد از آن در زمان‌های مشخص شده، از سلول الکتروشیمیایی نمونه لازم برداشت و حداکثر میزان جذب نور در نمونه‌ها در طول موج ۵۵۰ nm نیز اندازه‌گیری و با استفاده از منحنی استاندارد، غلظت رنگ در نمونه‌های تصفیه شده مشخص و درصد حذف رنگ محاسبه شد. هر دو الکتروود آهن و کربن در تمام آزمایشات ثابت و



شکل ۳: تاثیر غلظت یون‌های آهن بر کارایی حذف COD

(شرایط آزمایش: زمان ۶۰ min، pH=۴، اختلاف پتانسیل ۳۰ V و غلظت‌های رنگ ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ mg/L)



شکل ۴: تاثیر ولتاژ سلول بر کارایی حذف رنگ

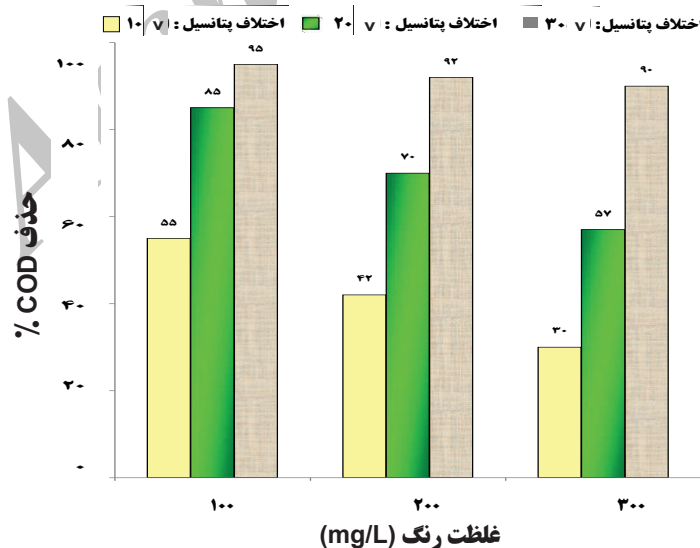
(شرایط آزمایش: زمان ۶۰ min، pH=۴، غلظت یون‌های آهن ۰/۵ mg/L و غلظت‌های رنگ ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ mg/L)

غلظت یون‌های آهن تا ۰/۵ mg/L، حداکثر حذف رنگ و COD برابر ۱۰۰٪ حاصل شد.

تاثیر ولتاژ سلول الکتروشیمیایی

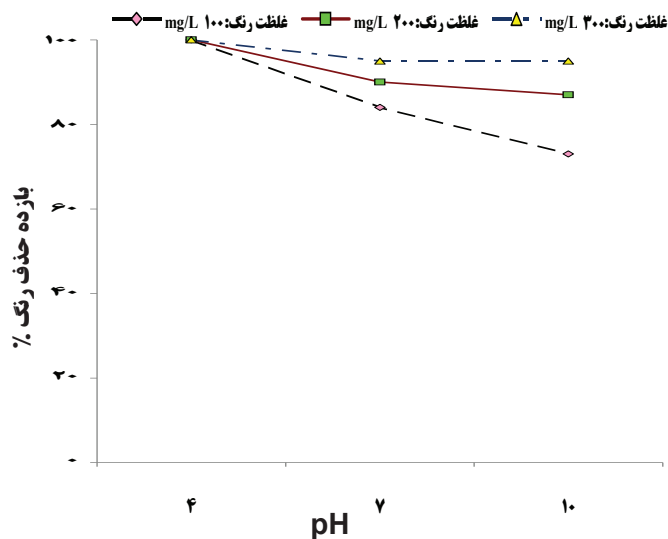
شکل ۵ و ۴ تاثیر ولتاژ سلول بر کارایی حذف رنگ و COD در زمان ۶۰ min، pH=۴، غلظت یون‌های آهن ۰/۵ mg/L و غلظت‌های رنگ ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش پتانسیل، میزان حذف رنگ به میزان چشم‌گیری افزایش می‌یابد. در اختلاف پتانسیل پایین (۱۰ V)، برای هیچ کدام از غلظت‌های

نتایج مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت یون‌های آهن، میزان حذف رنگ و COD افزایش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش غلظت رنگ و در غلظت ثابت یون‌های آهن، کارایی فرایند کاهش می‌یابد. در این مطالعه مشاهده گردید در غلظت یون‌های آهن ۰/۱ mg/L و تحت شرایط بهینه، میزان حذف رنگ و COD پایین است. در غلظت ۰/۳ mg/L یون‌های آهن و در غلظت‌های رنگ ۱۰۰ mg/L، حذف ۹۵٪ رنگ و ۸۳٪ COD و در غلظت رنگ ۳۰۰ و ۲۰۰ mg/L نیز حذف ۸۴ و ۷۴٪ رنگ و حذف ۷۳ و ۶۶٪ COD به دست آمد. با افزایش



شکل ۵: تاثیر ولتاژ سلول بر کارایی حذف COD

(شرایط آزمایش: زمان ۶۰ min، pH=۴، غلظت یون‌های آهن ۰/۵ mg/L و غلظت‌های رنگ ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ mg/L)



شکل ۶: تاثیر pH محلول بر کارایی حذف رنگ

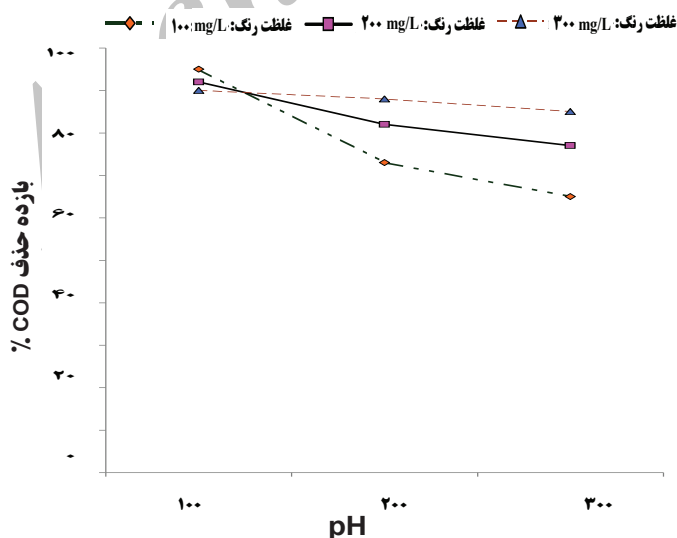
(شرایط آزمایش: زمان ۶۰ min، اختلاف پتانسیل ۳۰ V، غلظت یون‌های آهن ۰/۵ mg/L و غلظت‌های رنگ ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L)

نشان می‌دهد. به منظور بررسی اثر pH در میزان حذف رنگ و COD، نمونه‌های حاوی رنگ در سه محدوده pH مورد آزمایش قرار گرفتند. بر اساس نتایج به دست آمده مشخص گردید که کارایی فرایند در pH=۴ نسبت به pH های قلیایی بالاتر است. با افزایش غلظت رنگ مطابق شکل‌های ۶ و ۷ شیب نمودار کاهش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر رنگ، اختلاف میزان حذف رنگ و COD در pH های قلیایی نسبت به pH های اسیدی کاهش کمتری را نشان می‌دهد.

رنگ حداکثر حذف رنگ و COD به دست نمی‌آید. در اختلاف پتانسیل ۲۰ V، در نمونه با غلظت ۱۰۰ mg/L رنگ، حذف ۱۰۰٪ رنگ و ۸۵٪ COD به دست می‌آید و برای غلظت‌های بیشتر رنگ بازده حداکثری به دست نمی‌آید. در اختلاف پتانسیل ۳۰ V در تمام غلظت‌ها حذف حداکثری رنگ و COD به دست آمد.

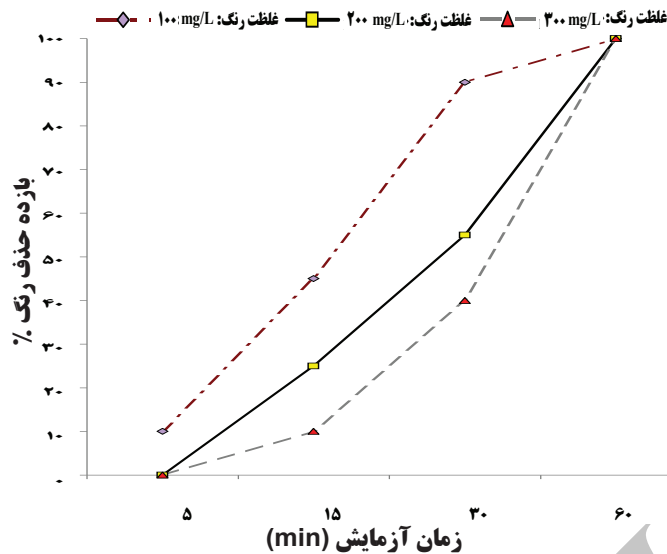
تاثیر pH محلول

شکل ۶ و ۷ تاثیر pH محلول بر کارایی حذف رنگ و COD در زمان ۶۰ min، اختلاف پتانسیل ۳۰ V، غلظت یون‌های آهن ۰/۵ mg/L و غلظت‌های رنگ ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ mg/L را



شکل ۷: تاثیر pH محلول بر کارایی حذف COD

(شرایط آزمایش: زمان ۶۰ min، pH=۴، اختلاف پتانسیل ۳۰ V، غلظت یون‌های آهن ۰/۵ mg/L و غلظت‌های رنگ ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L)



شکل ۸: تاثیر زمان واکنش بر کارایی حذف رنگ

(شرایط آزمایش: $pH=4$ ، اختلاف پتانسیل 30 V ، غلظت یونهای آهن 0.5 mg/L و غلظت‌های رنگ 100 ، 200 و 300 mg/L)

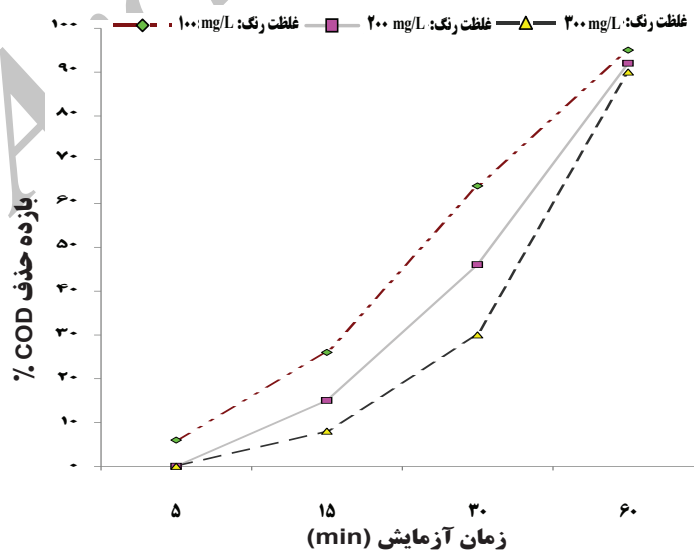
تاثیر زمان واکنش

زمان 30 min و در غلظت‌های مختلف رنگ، تا 50% راندمان حذف به دست می‌آید و در پایان زمان 60 min در شرایط بهینه فرایند، حداکثر حذف رنگ و COD به دست می‌آید. هم‌چنین مشاهده شد که برای رسیدن به بازده حذف یکسان در غلظت‌های مختلف رنگ، زمان مورد نیاز افزایش می‌یابد.

شکل ۸ و ۹ تاثیر زمان واکنش بر کارایی حذف رنگ و COD در $pH=4$ ، اختلاف پتانسیل 30 V ، غلظت یونهای آهن 0.5 mg/L و غلظت‌های رنگ 100 ، 200 و 300 mg/L را نشان می‌دهد. بر این اساس، با افزایش زمان واکنش، کارایی فرایند افزایش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در زمان‌های کمتر از 15 min میزان حذف رنگ بسیار پایین است اما با گذشت زمان و در نتیجه تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل، میزان حذف رنگ به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد، به طوری که در بیشتر حالات آزمایش بعد از گذشت

بحث

اکسیداسیون الکتروشیمیایی فاضلاب حاوی رنگ RB19 به وسیله فرایند الکتروفوتون تحت شرایط مختلف آزمایش به



شکل ۹: تاثیر زمان واکنش بر کارایی حذف COD

(شرایط آزمایش: $pH=4$ ، اختلاف پتانسیل 30 V ، غلظت یونهای آهن 0.5 mg/L و غلظت‌های رنگ 100 ، 200 و 300 mg/L)

chiou و همکاران حذف رنگ Reactive Black5 به وسیله این فرایند بررسی شد و pH بهینه برابر ۳ به دست آمد و با افزایش pH راندمان فرایند کاهش یافت و مشخص گردید که راندمان فرایند در pH های اسیدی نسبت به pH های قلیایی بسیار بالاتر است (۱۷۳). با افزایش غلظت رنگ، میزان مصرف رقابتی رادیکال‌های هیدروکسیل به وسیله محصولات میانی تولید شده بیشتر است، بنابراین کارایی فرایند کاهش می‌یابد (۳). در این مطالعه مشخص شد که با افزایش غلظت رنگ، زمان مورد نیاز برای حذف درصد مشخصی از رنگ نیز افزایش می‌یابد به طوری که در غلظت‌های پایین رنگ (۱۰۰ mg/L) و در شرایط بهینه فرایند، در مدت زمان ۴۵ min می‌توان به بازده حذف رنگ بالای ۸۰٪ دست یافت اما در غلظت‌های بالا (۳۰۰ mg/L)، در پایان ۶۰ min زمان واکنش، همین میزان حذف رنگ به دست می‌آید. نتیجه مطالعه zhou و همکاران که در آن حذف Methyl Red به وسیله فرایند الکتروفوتون بررسی شده بود نشان داد که با افزایش غلظت رنگ، کارایی فرایند کاهش می‌یابد (۳). این در حالی است که در مطالعه Gonzalez و همکاران که حذف رنگ Acid Yellow 36 به وسیله فرایند الکتروفوتون بررسی گردید، مشخص شد که افزایش غلظت رنگ، تاثیر ناچیزی در کارایی فرایند دارد و در زمان ۴۸ min، حداکثر ۹۸٪ حذف رنگ به دست آمد (۲). زمان واکنش یکی از عوامل موثر در انجام فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. با گذشت زمان میزان محصولات حد واسط ناشی از تجزیه هیدروژن پراکساید بیشتر شده و از طرفی با ایجاد اختلاط در محیط آزمایش، شانس تماس یون‌های آهن با محصولات حد واسط تجزیه هیدروژن پراکساید افزایش یافته و در نهایت روند تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط افزایش و بنابراین بازده فرایند بهبود می‌یابد (۱۰). در این مطالعه مشخص شد که میزان حذف رنگ و COD در زمان‌های ۶۰ min به حداکثر خود می‌رسد و در مدت زمان ۳۰ min طور متوسط بازده حذف ۶۰٪-۴۰٪ است. هم‌چنین با افزایش غلظت رنگ، زمان مورد نیاز برای رسیدن به درصد حذف مشابه رنگ بیشتر است. غلظت بهینه یون‌های آهن نقش اصلی در عوامل فتونی را دارد. Fe^{2+} معمولاً به عنوان یک ماده کاتالیزور به محلول افزوده می‌شود. با افزایش اختلاف

منظور ارزیابی عملکرد فرایند الکتروفوتون در حذف رنگ و COD از محلول‌های آبی و یافتن شرایط بهینه حذف رنگ و COD به وسیله این فرایند مورد مطالعه قرار گرفت. فرایند الکتروفوتون به دلیل سادگی و عدم نیاز به تجهیزات ویژه و کارایی بالا در حذف آلاینده‌های آلی، به عنوان یک جایگزین عالی جهت تخریب و تجزیه آلاینده‌های مقاوم و سمی موجود در فاضلاب‌ها مطرح است. در فرایند الکتروفوتون کنترل مقدار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بهتر صورت می‌گیرد و محصولات نهایی ناشی از تجزیه آلاینده‌ها تنها آب و اکسیژن است و به دلیل عدم استفاده از ماده شیمیایی خطرناک، این فرایند به عنوان یک عامل سبز و دوست‌دار محیط زیست شناخته شده است (۹۳). در این مطالعه میزان pH بهینه برابر با ۴ به دست آمد. مقدار pH در اکسیداسیون ترکیبات آلی و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به طور مستقیم و غیر مستقیم اثر می‌گذارد و کارایی اکسیداسیون را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در pH های پایین تر از ۲/۵، تشکیل $Fe(OH)^{2+}$ که با H_2O_2 به آرامی واکنش می‌دهد باعث کاهش مقدار رادیکال‌های OH^0 شده و در نتیجه بازدهی فرایند کاهش می‌یابد. در این شرایط، هیدروژن پراکساید تولید شده به روش الکتریکی، یک بار مثبت (پروتون) جذب نموده و یون اکسونیوم ($H_3O_2^+$) تشکیل می‌گردد که پایدارتر از H_2O_2 است و میزان واکنش آن با یون‌های فروس کاهش یافته و در نتیجه کاهش تولید OH^0 و کارایی فرایند مشاهده می‌شود (۱۶). در pH های قلیایی نیز Fe^{2+} به Fe^{3+} تبدیل شده و به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب نموده و از چرخه کاتالیستی خارج می‌شود. در این حالت، انعقاد الکتریکی نیز به طور هم‌زمان با اکسیداسیون اتفاق می‌افتد. بنابراین، pH نه تنها در تولید H_2O_2 موثر است، بلکه تولید گونه‌های کاتالیست آهن فروس را نیز کنترل می‌نماید (۳). راندمان کلی فرایند در pH های اسیدی نسبت به pH های قلیایی بالاتر است. در غلظت‌های بالاتر رنگ، اختلاف میزان حذف رنگ و COD در pH های قلیایی نسبت به pH های اسیدی کاهش کمتری را نشان می‌دهد که عامل آن مربوط به ویژگی‌ها و ساختار شیمیایی رنگ Reactive Blue 19 است (۱). در مطالعه zhou و همکاران که حذف Methyl Red به وسیله فرایند الکتروفوتون بررسی گردید و هم‌چنین در مطالعه

محللول است. اختلاف پتانسیل الکتریکی ۲۰ V برای غلظت رنگ تا ۱۰۰ mg/L و اختلاف پتانسیل ۳۰ V برای غلظت رنگ ۲۰۰ mg/L به بالا، زمان واکنش ۶۰ min، غلظت ۰/۵ mg/L یون آهن II و pH مناسب جهت بالاترین درصد حذف برابر ۴ به دست آمد. در این شرایط، حذف ۱۰۰٪ رنگ و ۹۵٪ COD حاصل شد.

تشکر و قدردانی

موضوع این مقاله به عنوان طرح تحقیقاتی به شماره ۸۹۵۳ در معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان به تصویب رسیده است. از مرکز تحقیقات بهداشت محیط دانشکده بهداشت کرمان که با انجام این تحقیق موافقت نمودند، تشکر می‌گردد.

منابع

1. Chen TY, Kao CM, Hong A, Lin CE, Liang SH. Application of ozone on decolorization of Reactive dyes-Orange13 and Blue 19. Desalination. 2009;249(3):1238-42.
2. Cruz-Gonzalez K, Torres-Lopez O, Garcia-Leon A, Guzman-Mar JL, Reyes LH, Hernandez-Ramirez A, et al. Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decoloration by electro-Fenton process using BDD cathode. Chemical Engineering Journal. 2010;160(1):199-206.
3. 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):380-87.
4. Pekakis PA, Xekoukoulotakis NP, Mantzavinos D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. Water Research. 2006; 40(6):1276-86.
5. De Souza SM, Bonilla KA, de Souza AA. Removal of COD and color from hydrolyzed textile Azo dye by combined ozonation and biological treatment. Journal of Hazardous Materials. 2010;179(1-3):35-42.

پتانسیل نیز میزان تولید و قدرت اکسیدکنندگی H₂O₂ تولید شده به روش الکتریکی در کاتد افزایش می‌یابد(۸). نتایج مطالعه نشان داد که در pHهای اسیدی میزان یون آهن کمتر و در pHهای قلیایی میزان یون آهن بیشتری برای رسیدن به راندمان مشابه نیاز است بنابراین با افزایش pH، میزان یون آهن مورد نیاز بیشتر است. هم‌چنین در اختلاف پتانسیل پایین میزان یون آهن بیشتر و در اختلاف پتانسیل بالاتر، میزان یون آهن کمتری برای رسیدن به راندمان مشابه مورد نیاز است. در برخی شرایط آزمایش غلظت یون‌های آهن ۰/۳ mg/L بسیار موثرتر و بازده حذف بالاتری نسبت به غلظت ۰/۵ mg/L یون‌های آهن دارند که به دلیل تاثیر معکوس یون‌های آهن در اثر تشکیل کمپلکس با رادیکال‌های هیدروکسیل و کاهش میزان رادیکال‌های آزاد و کاهش بازده حذف رنگ است. بنابراین غلظت مناسب Fe²⁺ پارامتر تاثیرگذاری در فرایند الکتروفتون است. در پژوهشی که chiou و همکاران در حذف رنگ Reactive Black 5 به وسیله این فرایند انجام دادند، مشخص شد که غلظت یون‌های آهن عامل تاثیرگذاری در کارایی فرایند است و با افزایش یون‌های آهن ۲۰-۰ mg/L، افزایش حذف رنگ مشاهده شد اما افزایش بیشتر یون‌های آهن تا ۳۰ mg/L بازده فرایند را کاهش داد(۱۷). در مطالعه Wang و همکاران در حذف رنگ Acid red 14 و مطالعه Panizza و همکاران در حذف رنگ‌های سنتتیک، کارایی فرایند با افزایش یون‌های آهن تا غلظت معینی افزایش یافت، اما با افزایش بیشتر غلظت یون‌های آهن در محیط، کارایی فرایند در معدنی‌سازی (کاهش COD) کاهش یافت(۱۶، ۱۸). در مطالعه Martinez و همکاران که حذف علف‌کش Chlobromuron به وسیله این فرایند بررسی شد و مطالعه Wang و همکاران که حذف رنگ از فاضلاب واقعی رنگرزی بررسی شده بود، ثابت گردید که با افزایش شدت جریان، میزان معدنی‌سازی فرایند و میزان حذف TOC و رنگ افزایش می‌یابد(۸ و ۹).

نتیجه‌گیری

در شرایط بهینه آزمایش، فرایند الکتروفتون قادر به حذف تمام رنگ موجود در محیط آزمایش و معدنی‌سازی نهایی

6. Hsieh LL, Kang HJ, Shyu HL. Optimization of a ultrasound-assisted nanoscale Fe/Fenton process for dye wastewater through a statistical experiment design method. *Environmental Informatics Archives*. 2007;5:664-73.
7. Ghaneian M, Ehrampoush MH, Ghanizadeh Gh, Dehvary M, Abootoraby M, Jasemizad T. Application of solar irradiation / $K_2S_2O_8$ photochemical oxidation process for the removal of Reactive Blue 19 dye from Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(2):165-76 (in Persian).
8. Wang C, Hu JL, Chou WL, Kuo YM. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152(2):601-606.
9. Martinez SS, Bahena CL. Chlorbromuron urea herbicide by electro-Fenton reaction in aqueous effluents. *Water Research*. 2009;43(1):33-40.
10. Ozcan A, Sahin Y, Koparal AS, Oturan MA. A comparative study on the efficiency electro-Fenton process in the removal of propham from water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89(3-4):620-6.
11. Virkutyte J, Jegatheesan V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe^{+2} ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: Different experimental strategies. *Bioresource Technology*. 2009;100(7):1289-97.
12. Zhang H, Fei C, Zhang D, Tang F. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;145(1-2):227-32.
13. Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008; 83(1-2): 140-49.
14. Oturan N, Trajkovska S, Oturan MA, Couderchet M, Aaron JJ. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process electro-Fenton. *Chemosphere*. 2008;73(9):1550-56.
15. Rajkumar D, Song BJ, Kim JG. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments*. 2007;72(1):1-7.
16. Panizza M, Cerisola G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Research*. 2009;43(2):339-44.
17. Chiou CS, Chang C, Shie JL, Liu CC, Li YS. Decoloration of reactive Black 5 in aqueous solution by electro-Fenton reaction. *Journal of Environmental Engineering and Management*. 2006;16(4):243-48.
18. Wang A, Qu J, Ru J, Liu H, Ge J. Mineralization of an Azo dye Acid red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments*. 2005;65(3):227-33.
19. Ghanizadeh Gh, Asgari G. Removal of Methylene Blue dye from synthetic wastewater with bone char. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):104-13 (in Persian).
20. Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using ZnO nano-particles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):188-95 (in Persian).
21. Naddafi K, Nabizadeh Nodehi R, Jahangiri rad M. Removal of Reactive Blue 29 dye from Water by single-Wall carbon nanotubes. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):359-68 (in Persian).
22. Maleki A. Comparison of photolysis and sonolysis processes for degradation of Reactive Red 198. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(2):153-64 (in Persian).
23. Mehrali SH, Alavi moghaddam MR, Hashemi SH. Removal of Reactive Blue 19 by adding polyaluminum chloride to sequencing batch reactor System. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2010;7(1):63-70.
24. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005.

Evaluation of Electro-Fenton Process Performance for COD and Reactive Blue 19 Removal from Aqueous Solution

***Mohammad Malakootian¹, Mahdi Asadi¹, Amir Hossein Mahvi²**

¹Department of Environmental Health Engineering, School of public Health and Environmental Research Center, Kerman University of Medical Science, Kerman, Iran

²Department of Environmental Health Engineering, School of public Health, Tehran University of Medical Science, Tehran, Iran

Received: 06 April 2011 ; Accepted: 18 June 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: Synthetic dyes represent one of the largest groups of pollutants in wastewater of dyeing industries. Discharging these wastewaters into receiving streams not only affects the aesthetic but also reduces photosynthetic activity. Electrochemical advanced oxidation processes such as Electro-Fenton process are low operational and have high mineralization degree of pollutants. In this study, we investigated affective factors in this process to determine the optimum conditions for dye and COD removal from aqueous solutions containing Reactive Blue 19 dye.

Materials and Methods: Synthetic samples containing Reactive Blue 19 dye were prepared by dissolving dye powder in double distilled water. and the the solution prepared was transferred into pilot electrochemical cell having two anode and cathode electrode made of iron and carbon. Electro-Fenton process was began by adding of Fe²⁺ ions and establishing electrical potential difference. After testing and at specified time intervals, each sample was collected from the pilot cell, and process performance was evaluated through measuring dye concentration and COD.

Results: Based on the results obtained, optimum conditions of Electro-Fenton process for dye and COD removal was determined. Accordingly, potential difference of 20 volt for dye concentration up to 100 mg/L and potential difference of 30 volt for dye concentration of more than 200 mg/L, reaction time 60 minutes, 0.5 mg/L of Fe²⁺ concentration and suitable pH for the maximum dye removal efficiency equaled 4 respectively. Under such conditions, the dye and COD removal was 100 and 95% respectively.

Conclusion: Based on the results obtained, it was revealed that Electro-Fenton process has significant ability in not only dye removal but also in COD removal. Accordingly, it was found that the effective parameters in Electro-Fenton process for removal Reactive Blue19 dye are electric potential difference, concentration of iron ions and electrolysis time.

Keywords: Electro-Fenton process, Avanced oxidation, Reactive Blue19 dye, Electrical Potential difference

*Corresponding Author: m.malakootian@yahoo.com

Tel: +98 341 3205074 , Fax: +98 341 3205128