

# بررسی پارامترهای مؤثر بر سیستم الکتروفتون با الکترودهای فولاد زنگ‌نزن و گرافیت در حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ از فاضلاب سنتزی

محمد قالبی‌زاده<sup>۱</sup>، بیبا آیتی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط‌زیست - دانشگاه تربیت مدرس  
mohamad.ghalebizade@modares.ac.ir

۲. دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست - دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۱۲/۳

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۳/۷/۲۰

## چکیده

رنگزها از آلاینده‌های متداول موجود در فاضلاب‌های صنعتی‌اند. به‌تازگی فرایند الکتروفتون به دلیل کاهش میزان مصرف انرژی، قدرت اکسندگی بالا و تولید محصولات جانبی سازگار با محیط‌زیست به صورت گسترده در حذف رنگزا به کار برده می‌شود. در این تحقیق فرایند الکتروفتون در سلولی به حجم مفید ۵۰۰ میلی‌لیتر و با کاتدی از جنس گرافیت و آندی از جنس فولاد زنگ‌نزن برای حذف رنگ از فاضلاب سنتزی انجام شد. اثر دانسیته جریان، نرخ هوادهی، pH و سطح الکترودها در فاضلاب سنتزی بررسی شد و بهینه‌سازی پارامترها براساس کاهش هزینه‌های مصرفی حذف رنگزا صورت گرفت. نتایج نشان داد که افزایش شدت جریان، هوادهی، سطح الکترودها و کاهش pH موجب افزایش بازده حذف رنگزا می‌شود. شرایط بهینه پارامترهای مؤثر در فرایند الکترولیز A<sub>۰/۶</sub>=شدت جریان، بدون هوادهی، غلظت اولیه رنگزا ۱۰۰ mg/L، سطح الکترودها ۶۰ cm<sup>2</sup> و زمان الکترولیز ۲۱۰ دقیقه به دست آمد. تحت این شرایط بازده حذف ۹۰ درصدی رنگزا با میزان انرژی مصرفی ۰/۲۸ kWh/ppm حاصل شد. براساس نتایج، استفاده از الکترودهای مذکور در فرایند الکتروفتون به دلیل تولید الکتروشیمیایی رادیکال‌های هیدروکسیل با قدرت اکسندگی بالا می‌تواند برای تجزیه فاضلاب حاوی رنگزا و آلاینده‌های مقاوم استفاده شود.

## کلیدواژه

اسید اورانژ ۷، الکتروفتون، سطح الکترودها، فاضلاب، pH.

## ۱. سرآغاز

ویژگی‌های شاخص فاضلاب‌های رنگی تولیدشده در صنعت نساجی می‌توان به شدت رنگ بالا، درخشندگی، قابلیت رؤیت رنگ در غلظت‌های بسیار پایین، ساختار شیمیایی متنوع، مقاومت در برابر نور، مقاومت در برابر تجزیه بیولوژیکی، دامنه pH متغیر و از همه مهم‌تر سرطان‌زا و جهش‌زا بودن اشاره کرد (Pekakis, et al., 2010; De Souza, et al., 2006).

به طور کلی روش‌های استفاده‌شده برای تصفیه

رنگزهای سنتزی از آلاینده‌های متداول موجود در فاضلاب‌های صنعتی از جمله صنایع نساجی و رنگرزی به شمار می‌روند (Zhou, et al., 2007; Cruz-González, et al., 2010). طبق بررسی‌ها حدود ۱۲ درصد از رنگزهای مصرفی در صنایع نساجی وارد پساب شده است که حدود ۲۰ درصد از این مقدار همراه پساب تصفیه‌شده به آب‌های دریافت‌کننده تخلیه می‌شود (همزه و همکاران، ۱۳۹۰). از

است (Oturán and Brillas, 2007). در یک سلول تقسیم‌نشده هر دو فرایند اکسیداسیون آندی و الکتروفتون با هم رخ می‌دهند و موجب افزایش بازده حذف آلاینده از فاضلاب می‌شوند. قدرت اکسیداسیون به عوامل زیادی همچون جنس آند و کاتد، سطح الکتروود، دما، pH و شدت جریان بستگی دارد (Brillas, et al., 2010). در این رابطه تحقیقات زیادی انجام شده که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود:

در تحقیق Özcan و همکاران (۲۰۰۹) حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ از محیط آبی تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ،  $0.1 \text{ Fe}^{3+}$  میلی‌مولار، شدت جریان  $300 \text{ mA}$ ، غلظت رنگزا  $1 \text{ mM}$  بررسی شد که پس از ۸ ساعت رنگزا به طور کامل حذف شد. اسلامی و همکاران (۱۳۹۱) با استفاده از روش الکتروفتون فاضلاب واقعی صنعت نساجی را تصفیه کردند که تحت  $\text{pH}=3$ ، میزان جریان هوا  $1.5 \text{ L/min}$ ، غلظت یون فرو  $3$  میلی‌مولار، دانسیته جریان  $4/8 \text{ mA/cm}^2$  و مدت زمان  $160$  دقیقه به ترتیب به بازده حذف  $63$  و  $77/2$  درصد برای COD و رنگزای دست یافتند. در تحقیق دیگر اسلامی و همکاران (۱۳۹۱) فاضلاب واقعی نساجی تحت شرایط چگالی جریان  $11/25 \text{ mA/cm}^2$ ، غلظت اولیه COD  $1730$  میلی‌گرم بر لیتر، غلظت پراکسید هیدروژن  $73$  میلی‌مولار، در زمان  $45$  دقیقه به  $67/9$  درصد حذف COD رسیدند که میزان انرژی مصرفی به ازای هر کیلوگرم COD حذف شده را برابر  $8/37$  کیلووات ساعت گزارش کردند. Lin و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی حذف رنگزای اورانژ ۲ (اسید اورانژ ۷) با استفاده از فرایند الکتروفتون در دو سلول مجزا تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، چگالی جریان  $1/78 \text{ mA/cm}^2$  و  $\text{Fe}^{2+}$  با غلظت  $0/2 \text{ mM}$  به  $94/3$  درصد حذف رنگزا در پایان  $90$  دقیقه دست یافتند. یزدی و همکاران (۱۳۹۲) با استفاده از فرایند الکتروفتون فاضلاب خشکشویی را تصفیه کردند که نتایج نشان‌دهنده حذف  $82/3$  و  $95$  درصدی به ترتیب COD و فسفات تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، چگالی جریان  $4/27 \text{ mA/cm}^2$ ، در مدت زمان  $20$  دقیقه و غلظت  $150$  میلی‌گرمی پراکسید هیدروژن بود.

فاضلاب صنایع نساجی شامل انواع فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌شود که می‌توان به روش‌هایی مانند الکتروکواگولاسیون (Merzouk, et al., 2009)، جذب (همزه و همکاران، ۱۳۹۰)، اکسیداسیون پیشرفته (ضرابی و همکاران، ۱۳۹۰)، فتون (Ertugay and Acar, 2013)، فتوالکتروفتون (Lin, et al., 2013) و فتوالکتروشیمیایی (Peng, et al. 2012) اشاره کرد. از میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، الکتروفتون یکی از روش‌های متداول تصفیه فاضلاب به شمار می‌رود که در آن با ترکیب دو فرایند تولید الکتروشیمیایی  $\text{H}_2\text{O}_2$  و فتون می‌توان موجب افزایش ظرفیت اکسیداسیون هر کدام از آن‌ها و رفع مشکلات متداول فرایند فتون شد (Zhou, et al., 2010; Cruz-González, et al., 2007). از جمله مزایای آن می‌توان به هزینه بهره‌برداری پایین، پتانسیل بالا در تخریب و حذف کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به ترکیبات بی‌ضرر مانند  $\text{CO}_2$ ، آب و نمک‌های معدنی در مقایسه با فرایندهای شیمیایی اشاره کرد.

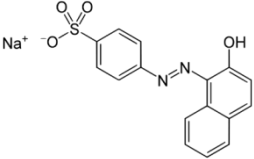
فرایند الکتروفتون شامل واکنش همگن آلاینده‌های آلی با اکسیدان‌های قوی تولیدشده طی فرایند الکترولیز است که در آن  $\text{H}_2\text{O}_2$  از طریق تزریق هوا در الکتروود کربنی کاتد تولید و از طریق یون آهن به‌منزله کاتالیزور، تجزیه می‌شود و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند که در نهایت به تجزیه ترکیبات آلی منجر می‌شود (Serra, et al., 2009).

در این فرایند به دلیل واکنش اکسیداسیون-احیا بین  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  رادیکال‌های هیدروپروکسیل نیز تشکیل می‌شوند (واکنش ۱) که از قدرت اکسندگی پایین‌تری نسبت به رادیکال هیدروکسیل برخوردارند، اما از اکسندگی قوی ترکیبات آلی به شمار می‌روند (Oturán, et al., 2011).



رادیکال هیدروکسیل تولیدشده به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالا موجب تجزیه و تخریب آلاینده‌های آلی و فلزات با بنیان آلی می‌شود که البته این فرایند غیرانتخابی

جدول ۱. مشخصات اسید اورانژ ۷

عنوان	توضیح
نام‌های تجاری و مخفف	Orange 205, Orange II, Acid Orange 7 monosodium salt, D&C Orange 4, CI 15510, COLIPA C015
فرمول شیمیایی	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
ساختار شیمیایی	
جرم مولکولی (gr/mole)	۳۵۰/۳۳
دمای ذوب (°C)	۱۶۴
حلالیت در آب در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد (gr/L)	۱۱۶ (٪۱۰)

برای اجرای آزمایش‌های فاضلاب سنتزی، محلول استوک با غلظت  $1000 \text{ mg/L}$  از رنگزای اسید اورانژ ۷ آماده و محلول‌هایی با غلظت  $100 \text{ mg/L}$  به صورت مرتب برداشت  $50 \text{ mL}$  از محلول استوک و رساندن به حجم  $500 \text{ mL}$  تهیه شد. در نهایت به محلول به دست آمده مقدار  $710 \text{ mg}$  نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  اضافه شد تا غلظت  $0.01 \text{ M}$  آن تأمین شود. محلول به دست آمده به سلول پلکسی‌گلاس منتقل و با برقراری شدت جریان و هوادهی (در صورت نیاز) آزمایش‌های لازم صورت گرفت. باقی‌مانده غلظت رنگزا پس از گذشت زمان‌های ۳۰ دقیقه‌ای به روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد.

در این پژوهش، پارامترهای مختلف شامل شدت جریان (A)،  $0.3$ ،  $0.6$ ،  $0.9$  و  $1.2$ ، هوادهی با نرخ‌های ( $0.7$  و  $3.5$ ،  $7$ )، سطح الکتروده ( $30$ ،  $60$  و  $90$ )، pH اولیه (۲، ۳،  $6/5$  و ۹) و انرژی مصرفی بررسی شد.

## ۲.۲. مواد و تجهیزات

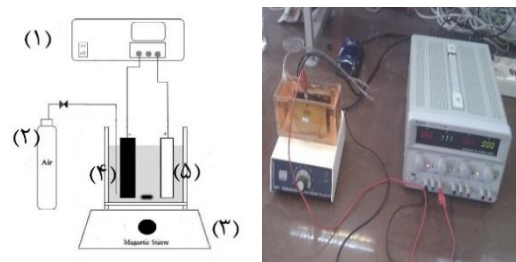
تجهیزات استفاده‌شده در این تحقیق شامل دستگاه اسپکتروفتومتر Hach مدل DR 4000، ترازوی دیجیتالی

بنابراین، با توجه به تحقیقات صورت گرفته هدف از این تحقیق کاربردی‌سازی سیستم الکتروفوتون و کاهش هزینه‌های اولیه در سیستم مذکور در اثر استفاده از الکترودهای گرافیت و فولاد زنگ‌نزن  $304$  (به‌منزله جایگزین یون آهن تزریقی) در حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ به‌منزله آلاینده شاخص و بررسی تأثیر پارامترهای مؤثر از قبیل شدت جریان، نرخ هوادهی، سطح الکتروده، pH اولیه و از همه مهم‌تر میزان انرژی مصرفی است.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. روش کار

سلول الکتروشیمیایی فرایند الکتروفوتون از جنس پلکسی‌گلاس به صورت مکعب مستطیل با ابعاد  $15 \times 6 \times 7$  سانتی‌متر، دارای حجم مفید  $500 \text{ mL}$  شامل دو الکتروده مستطیلی آند از جنس فولاد زنگ‌نزن  $304$  و کاتد از جنس گرافیت به فاصله  $3 \text{ cm}$  از یکدیگر بود که به دستگاه منبع تغذیه متصل شد (شکل ۱). هوادهی در الکتروده کاتد از طریق پمپ هوا RS Electrica RS 610 با سنگ هوا انجام شد. به منظور اختلاط و همگن‌بودن نمونه، یک همزن مغناطیسی با سرعت  $100 \text{ rpm}$  به کار برده شد. میزان حذف رنگزا با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج حداکثری جذب رنگزای اسید اورانژ ۷ (جدول ۱) ( $485 \text{ nm}$ ) قرائت شد و از نمودار کالیبراسیون، غلظت‌های رنگزا به دست آمد. کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط با حداقل سه تکرار و براساس روش‌های آنالیز آب و فاضلاب انجام گرفت (APHA, 2012).



۱- منبع تغذیه ۲- پمپ هواده ۳- همزن مغناطیسی  
۴- الکتروده گرافیت ۵- الکتروده فولاد زنگ‌نزن  $304$

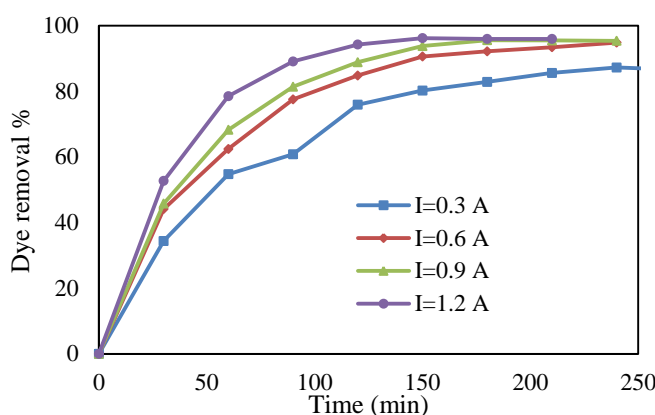
شکل ۱. شماتیک سیستم استفاده‌شده در تحقیق

## ۳. نتایج

## ۱.۳. بررسی اثر شدت جریان

به منظور بررسی اثر شدت جریان در بازده حذف رنگزا، تحت شرایط ثابت، جریان‌هایی با شدت ۰/۳ تا ۱/۲ آمپر بر سیستم اعمال شد که نتایج آن در شکل ۲ آمده است.

Kern مدل PLS 360-3 با دقت ۰/۰۰۱ گرم، منبع تغذیه Megatek مدل PM-3005D، همزن مغناطیسی IKA مدل 2 RH-Bassic و متر Metrohm مدل 691 بودند. رنگزای مورد مطالعه از شرکت الوان ثابت همدان تهیه و به منظور برقراری جریان در سلول از  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Merck) با غلظت ۰/۰۱ مولار برای تهیه محلول از آب مقطر دو بار تقطیر استفاده شد.

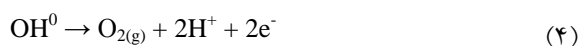
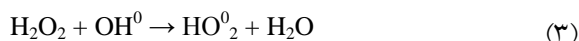


شکل ۲. تأثیر شدت جریان در بازده حذف رنگزا

( $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.01 \text{ M}$ ، سطح الکترود،  $60 \text{ cm}^2$ ، نرخ هوادهی،  $7 \text{ L/min}$ ،  $\text{pH}=6/5$ ،  $[\text{Dye}]=100 \text{ mg/L}$ )

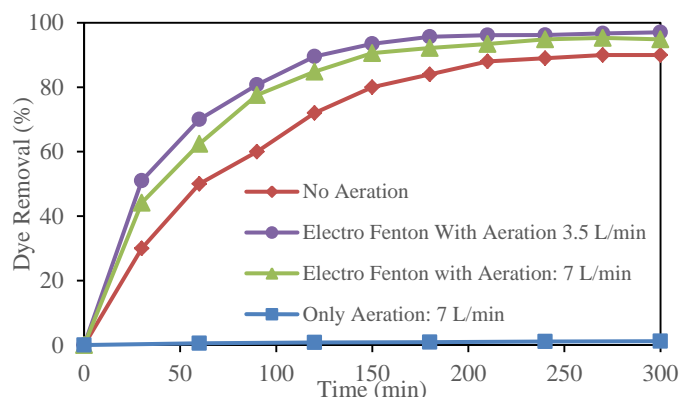
همان‌طور که مشاهده می‌شود، بازده حذف رنگزا با افزایش شدت جریان از ۰/۳ به ۱/۲ آمپر پس از ۱۲۰ دقیقه آزمایش از ۷۰ به ۹۴ درصد افزایش می‌یابد که ناشی از افزایش تولید یون فرو و پراکسید هیدروژن و در نهایت افزایش تولید رادیکال هیدروکسید است. همچنین، مشاهده می‌شود که با گذشت زمان بازده حذف رنگزا برای شدت جریان‌های بیش از ۰/۶ آمپر به نرخ یکسانی می‌رسد به طوری که پس از ۱۸۰ دقیقه الکترولیز، بازده حذف ۹۵ درصد رنگزا در این حالت‌ها به دست می‌آید. این پدیده نیز ناشی از افزایش واکنش‌گرهای فتون در اثر افزایش شدت جریان و از بین رفتن رادیکال هیدروکسیل در اثر واکنش با یون فرو و پراکسید هیدروژن اضافی و تجزیه رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدشده در آنند است (Özcan, et al., 2009; Flox, et al., )

توجه به نزدیک‌بودن بازده حذف برای شدت جریان‌های ۰/۶ تا ۱/۲ آمپر، شدت جریان ۰/۶ آمپر به دلیل مصرف انرژی کمتر نسبت به سایر موارد به‌منزله میزان بهینه انتخاب شد.



## ۲.۳. بررسی اثر هوادهی

به منظور بررسی اثر هوادهی بازده حذف رنگزا در شرایط ثابت در نرخ هوادهی صفر، ۳/۵ و ۷ لیتر بر دقیقه بررسی شد که نتایج آن در شکل ۳ آمده است.



شکل ۳. تأثیر نرخ هوادهی در بازده حذف رنگزا

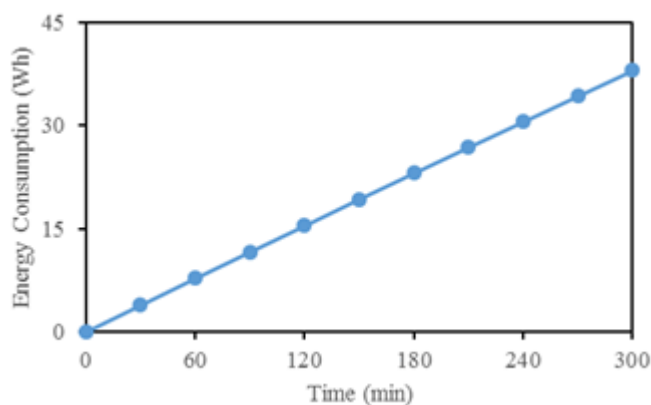
([Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=۰/۰۱ M، سطح الکتروده، ۶۰ cm<sup>2</sup>، I=۰/۶ A، pH=۶/۵، [Dye]=۱۰۰ mg/L)

هیدروکسیل واکنش می‌دهد و موجب کاهش بازده حذف رنگزا می‌شود (واکنش ۳) (Daneshvar, et al., 2008).



با توجه به توان مصرفی ۵ وات در ساعت دستگاه پمپاژ هوای استفاده‌شده و مقادیر به‌دست‌آمده از میزان مصرف انرژی ناشی از فرایند الکترولیز طی زمان (شکل ۴)، مشاهده می‌شود که میزان انرژی مصرفی پس از ۱۵۰ (بازده ۹۰ درصدی با هوادهی) و ۲۱۰ دقیقه (بازده ۹۰ درصدی بدون هوادهی) به ترتیب ۲۰ و ۲۶ وات ساعت است که این اختلاف بسیار کمتر از ۱۲/۵ وات ساعت انرژی مصرفی ناشی از هوادهی به مدت ۱۵۰ دقیقه است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، هوادهی به تنهایی پس از ۳۰۰ دقیقه به حذف رنگزا تنها ۲ درصد منجر می‌شود. نتایج بررسی تأثیر هوادهی در فرایند الکتروفنتون حاکی از افزایش بازده حذف در اثر افزایش هوادهی از ۰ به ۳/۵ L/min (از ۸۰ به ۹۰ درصدی) پس از ۱۵۰ دقیقه آزمایش و ثابت ماندن آن با افزایش هوادهی به ۷ L/min (۹۴ درصد) است. دلیل این امر ناشی از افزایش تولید پراکسید هیدروژن در اثر افزایش هوادهی (واکنش ۵) است که به افزایش بازده حذف سیستم الکتروفنتون منجر می‌شود، اما با افزایش بیشتر نرخ هوادهی، پراکسید هیدروژن تولیدشده افزایش می‌یابد و با رادیکال‌های



شکل ۴. میزان انرژی مصرفی فرایند الکترولیز

([Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=۰/۰۱ M، سطح الکتروده، ۶۰ cm<sup>2</sup>، I=۰/۶ A، pH=۶/۵، [Dye]=۱۰۰ mg/L)

درصدی آلاینده برای الکترودهای با سطوح مختلف برابر با مقدار تقریبی  $0/16 \text{KWh/ppm}$  است. این امر نشان می‌دهد که با کاهش غلظت رنگزا به بیش از نصف مقدار اولیه، سرعت واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدشده با آلاینده کاهش و نسبت میزان انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف‌شده افزایش می‌یابد. به صورتی که این افزایش انرژی از بازده ۸۰ تا ۹۵ درصدی حذف رنگزا برای سطوح مختلف با یکدیگر و برای سطوح ۳۰ و ۹۰ سانتی متر مربع نسبت به خودشان چشمگیر است. برای سطح ۳۰ سانتی‌متر مربع، افزایش این نسبت ناشی از کاهش بیش از حد نرخ واکنش و افزایش مدت زمان لازم برای رسیدن به بازده ۹۵ درصدی در اثر کم‌بودن تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است. همان‌گونه که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، بازده حذف رنگزا در زمان‌های ۱۸۰ و ۳۶۰ دقیقه به ترتیب ۸۰ و ۹۵ درصد است که نشان‌دهنده این کاهش نرخ در حذف آلاینده است. برای الکترودهای با سطح ۹۰ سانتی‌متر مربع، با کاهش غلظت آلاینده، احتمال برخورد بین پراکسید هیدروژن اضافی و رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد (واکنش ۳) که به کاهش کارایی و حذف مؤثر آلاینده در مقایسه با میزان انرژی مصرفی منجر می‌شود (باقری و همکاران، ۱۳۹۱). همان‌گونه که از شکل ۵ مشخص است زمان لازم برای رسیدن از بازده ۸۰ به ۹۵ درصدی برای الکترودهای با سطح ۶۰ و ۹۰ سانتی‌متر مربع به ترتیب ۹۰ به ۱۵۰ دقیقه و ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه است که حاکی از نرخ یکسان حذف آلاینده برای این دو الکترودهای طی این مدت زمان است. اما به دلیل اختلاف پتانسیل و شدت جریان بیشتر اعمال‌شده در سطح الکترودهای ۹۰ سانتی‌متر مربعی، میزان انرژی مصرفی نیز نسبت به الکترودهای با سطح ۶۰ سانتی‌متر مربع با توجه به رابطه ۶ بیشتر به دست می‌آید. در نهایت با توجه به شکل ۶، کمترین انرژی مصرفی نسبت به ppm رنگزای حذف‌شده برای الکترودهای با ابعاد ۶۰ سانتی‌متر مربع و بازده حذف ۹۵ درصد حذف رنگزا،  $0/25 \text{KWh/mg/L}$  به دست

با توجه به مقادیر به‌دست‌آمده و به منظور کاهش انرژی مصرفی ناشی از پمپ هوادهی، سیستم بدون پمپ هوادهی با بازده نهایی ۹۰ درصد در مدت زمان ۲۱۰ دقیقه با میزان انرژی مصرفی  $0/28 \text{KWh/ppm}$  به‌منزله بازده بهینه انتخاب شد. نتایج تحقیق Yu و همکاران (۲۰۱۵) نشان‌دهنده تولید پراکسید هیدروژن بدون تزریق هوا و تنها از طریق اختلاط محلول است. همچنین، Daneshvar و همکاران (۲۰۰۸) نیز بدون تزریق هوا به سیستم الکتروفوتون به بازده حذف مناسبی برای رنگزای اسید اورانژ ۷ دست یافتند.

### ۳.۳. بررسی اثر سطح الکترودها

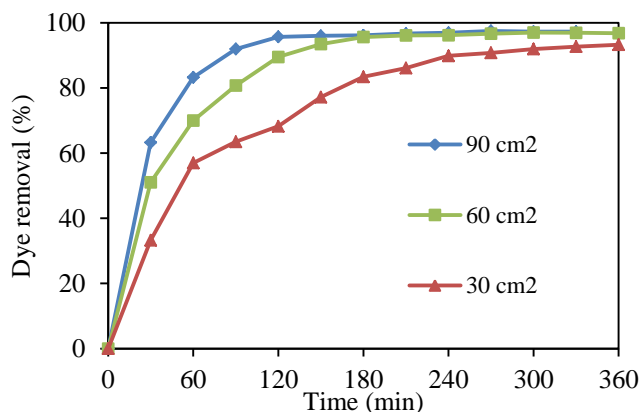
به منظور بررسی تأثیر سطح الکترودها، فرایند الکتروفوتون تحت شرایط ثابت غلظت اولیه، چگالی جریان، نرخ هوادهی بهینه و برای الکترودهایی با سطح ۳۰، ۶۰ و ۹۰ سانتی‌متر مربع آزمایش شد که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش سطح الکترودها موجب افزایش سرعت واکنش و حذف سریع‌تر آلاینده می‌شود که به تولید بیشتر پراکسید هیدروژن و در نهایت رادیکال هیدروکسیل منجر می‌شود (Kishi, et al., 2013) به گونه‌ای که پس از ۶۰ دقیقه الکترولیز، بازده حذف رنگزا برای الکترودهای با سطوح ۳۰، ۶۰ و ۹۰ سانتی‌متر مربع به ترتیب ۵۵، ۷۰ و ۸۵ درصد به دست آمد. این اختلاف با گذشت زمان کاهش یافت، به طوری که پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه، بازده حذف رنگزا به ترتیب به ۶۸، ۸۹ و ۹۵ درصد رسید. در نهایت پس از گذشت ۳۶۰ دقیقه بازده حذف رنگزا برای الکترودهای با سطوح مختلف به ۹۵ درصد رسید. برای تعیین سطح بهینه، نمودار مصرف انرژی به ازای هر ppm رنگزای حذف‌شده برای بازده‌های مختلف (۶۰ تا ۹۵ درصدی حذف رنگزا اسید اورانژ ۷) بررسی شد که نتایج آن در شکل ۶ آمده است.

همان‌گونه که مشخص است میزان انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف‌شده در بازده حذف ۶۰

(ولت)،  $I$  شدت جریان (آمپر)،  $t$  زمان الکترولیز (ساعت) و غلظت رنگزای حذف‌شده (ppm) است.

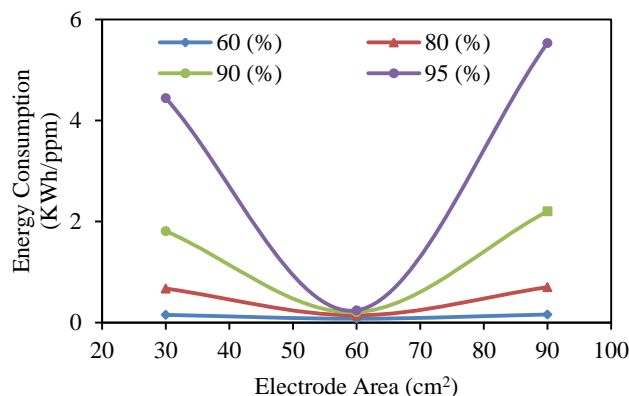
$$E = (V \cdot I \cdot t) / \text{غلظت رنگزای حذف‌شده} \quad (۶)$$

آمد که به منزله سطح بهینه انتخاب شد. برای اندازه‌گیری میزان انرژی مصرفی به ازای ppm رنگزای حذف‌شده از رابطه ۶ استفاده شد که  $E$  انرژی مصرفی به ازای ppm رنگزای حذف‌شده (KWh/ppm)،  $V$  اختلاف پتانسیل



شکل ۵. تأثیر سطح الکتروود در بازده حذف رنگزا

( $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$ ،  $\text{pH} = 6.5$ ، چگالی جریان =  $10 \text{ mA/cm}^2$ ، نرخ هوادهی =  $3/5 \text{ L/min}$ )



شکل ۶. تأثیر سطح الکتروود در انرژی مصرفی در بازده‌های مختلف حذف رنگزا

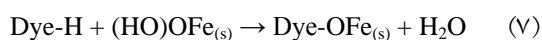
( $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$ ،  $\text{pH} = 6.5$ ، چگالی جریان =  $10 \text{ mA/cm}^2$ ، نرخ هوادهی =  $3/5 \text{ L/min}$ )

پراکسید هیدروژن در سیستم، بهترین بازده حذف در  $\text{pH}$  اسیدی و  $\text{pH} = 2$  اتفاق می‌افتد. به این دلیل که در این  $\text{pH}$  قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد و بهترین شرایط برای تشکیل این رادیکال در فرایند فتون مهیاست. با افزایش  $\text{pH}$  به سمت خنثی و حالت قلیایی به دلیل تشکیل گونه‌های فریک به شکل هیدروکسید

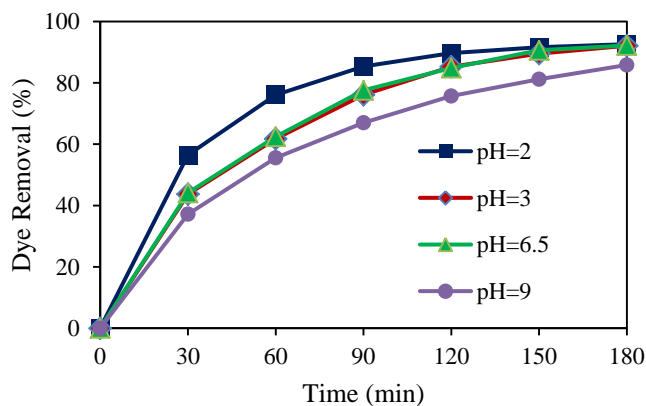
### ۴.۳. بررسی تأثیر $\text{pH}$ اولیه

به منظور بررسی تأثیر  $\text{pH}$  اولیه در بازده حذف رنگزا، فرایند الکتروفتون تحت شرایط ثابت و شدت جریان بهینه به دست آمده در  $\text{pH}$ های اولیه ۲، ۳، ۴/۵ (pH طبیعی رنگزا) و ۹ بررسی شد که نتایج آن در شکل ۷ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، به دلیل تولید مستقیم

سطح کمپلکس جذب سطح این مولکول‌ها شده و حذف می‌شود (Martinez-Huitel and Brillas, 2009). با افزایش زمان الکترولیز و پس از ۱۸۰ دقیقه در pH های اولیه مختلف، تفاوت چندانی در بازده حذف رنگزا ملاحظه نشد و pH محلول نیز طی واکنش تغییرات چندانی نداشت، به همین دلیل و به منظور کاهش هزینه‌های مصرف مواد شیمیایی، pH طبیعی رنگزا با بازده ۹۳ درصد پس از ۱۸۰ دقیقه به‌منزله حالت بهینه انتخاب شد.



$\text{Fe}(\text{OH})_2$  و کاهش بازتولید یون فرو و در نهایت کاهش میزان پراکسید هیدروژن، بازده حذف رنگزا کاهش می‌یابد (باقری و همکاران، ۱۳۹۱؛ اسلامی و همکاران، ۱۳۹۱؛ سمرقندی و همکاران، ۱۳۹۲). در این حالت مکانیسم‌های دیگری از قبیل انعقاد و لخته‌سازی و جذب الکترواستاتیکی ناشی از تشکیل کمپلکس‌های آهن  $\text{Fe}(\text{OH})_n$  از یون‌های فرو و فریک نیز در حذف آلاینده از محیط آبی تأثیرگذار خواهند بود. در حالت اول رنگزا با لخته واکنش می‌دهد و پیوند داتیو بین لخته و رنگزا تشکیل می‌شود (واکنش ۷). در مکانیسم دوم، رنگزا به دلیل وجود بارهای مثبت در



شکل ۷. تأثیر pH اولیه در بازده حذف

$([\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1 \text{ M}$ ،  $\text{pH}=3$ ،  $\text{غلظت الکترود، } 60 \text{ cm}^2$ ،  $\text{نرخ هوادهی، } 7 \text{ L/min}$ ،  $d=0.6 \text{ A}$ ،  $[\text{Dye}]=100 \text{ mg/L}$ )

تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ،  $0.2 \text{ mM}$  غلظت رنگزا،  $0.1 \text{ mM}$  غلظت یون آهن،  $0.05 \text{ M}$  غلظت الکترولیت و با الکترودهایی با مساحت  $7/6 \text{ cm}^2$  رنگزای اسید اورانژ ۷ به طور کامل حذف شد. شرایط بهینه این تحقیق،  $0.6 \text{ A}$  شدت جریان، بدون هوادهی،  $60 \text{ cm}^2$  سطح الکتروود و pH طبیعی رنگزا به دست آمد که پس از گذشت ۲۱۰ دقیقه آزمایش به حذف ۹۰ درصدی حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ با میزان انرژی مصرفی  $0.28 \text{ kWh/ppm}$  منجر شد. مقایسه غلظت رنگزای حذف شده در تحقیقات مذکور، pH فاضلاب، مدت زمان الکترولیز و غلظت یون آهن مصرفی در مقایسه با این تحقیق نشان‌دهنده عملکرد

### ۵.۳. مقایسه با سایر تحقیقات مشابه صورت گرفته

در تحقیق Lin و همکاران (۲۰۱۴) سیستم الکتروفنتون با استفاده از الکترودهای Pt و یون آهن به حذف ۹۴ درصدی رنگزای اورانژ ۲ (اسید اورانژ ۷) پس از ۹۰ دقیقه با غلظت اولیه  $50 \text{ mg/L}$  تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، چگالی جریان  $1/78 \text{ mA/cm}^2$ ، سطح الکتروود پلاتین  $122 \text{ cm}^2$  و غلظت یون آهن  $0.2 \text{ mM}$  منجر شد. در تحقیق دیگر Daneshvar و همکاران (۲۰۰۸) حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ را از طریق سیستم الکتروفنتون بررسی کردند. در این سیستم نیز از الکترودهای Pt و یون آهن برای تولید پراکسید هیدروژن استفاده شد. در نهایت پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه الکترولیز



انتخاب شد. در اثر کاهش غلظت آلاینده به حدود نصف غلظت اولیه، سرعت واکنش‌ها برای سطوح ۳۰ و ۹۰ سانتی‌متر مربع با کاهش شدیدی همراه بود که به طور کلی ناشی از بی‌تناسبی بین غلظت واکنش‌گرها و آلاینده بود. pH پارامتر مؤثر دیگری در این فرایند است کاهش pH به افزایش بازده حذف رنگزا منجر می‌شود. در شرایط اسیدی پراکسید هیدروژن از پایداری بیشتری برخوردار است که می‌تواند به تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتری منجر شود. در این تحقیق به دلیل بازده قابل قبول سیستم الکتروفتون در pH طبیعی رنگزا و به منظور کاهش هزینه‌های ناشی از تنظیم pH ورودی، pH طبیعی رنگزا به‌منزله حالت بهینه انتخاب شد. شایان یادآوری است که تحت این شرایط سایر مکانیسم‌ها از قبیل انعقاد و لخته‌سازی و تشکیل کمپلکس‌های آهن نیز می‌توانند در حذف رنگزا تأثیرگذار باشند. با افزایش pH به سمت قلیایی مکانیسم‌های مذکور تأثیر بیشتری در حذف رنگزا می‌گذارند. در نهایت تحت شرایط بهینه ذکر شده و پس از ۲۱۰ دقیقه الکترولیز با میزان انرژی مصرفی ۰/۲۸ kWh/ppm بازده حذف رنگزا ۹۰ درصد به دست آمد. با توجه به اینکه فرایند الکتروفتون قادر به تجزیه ترکیبات آلی بدون تولید لجن است و ماده اکسیدکننده ( $H_2O_2$ ) را در محیط تولید می‌کند، این فرایند برای تصفیه یا پیش‌تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد مقاوم به تجزیه زیستی و سمی به‌ویژه فاضلاب نساجی می‌تواند مناسب باشد. نتایج این تحقیق نیز حاکی از عملکرد مناسب این فرایند با استفاده از الکترودهای صنعتی و ارزان‌قیمت در حذف آلاینده‌ها با ساختار پیچیده از محیط آبی بود.

مناسب این فرایند در حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ با در نظر گرفتن قابلیت استفاده مجدد الکترودهای مصرفی در مقایسه با یون‌های آهن مصرف‌شونده و هزینه کمتر آن‌هاست.

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق مشاهده شد که افزایش شدت جریان به دلیل تولید بیشتر یون آهن و پراکسید هیدروژن ناشی از کاهش اکسیژن در سطح کاتد موجب افزایش بازده حذف رنگزا به صورت نسبی می‌شود. هرچند شدت این افزایش به دلیل واکنش‌های مخرب متناسب با میزان افزایش شدت جریان نبود. در نهایت به منظور کاهش میزان انرژی مصرفی شدت جریان ۰/۶ آمپر به‌منزله حالت بهینه انتخاب شد. هوادهی عامل مؤثری در تولید پراکسید هیدروژن در فرایند الکتروفتون است. البته پراکسید هیدروژن در سیستم الکتروفتون حتی بدون هوادهی نیز تولید می‌شود. افزایش نرخ هوادهی می‌تواند به تولید بیشتر پراکسید هیدروژن منجر شود، اما در صورت واکنش پراکسید هیدروژن اضافی با رادیکال هیدروکسیل، بازده سیستم الکتروفتون کاهش می‌یابد. در این تحقیق پس از محاسبه میزان انرژی مصرفی ناشی از فرایند الکترولیز و هوادهی، فرایند الکتروفتون بدون هوادهی به‌منزله حالت بهینه انتخاب شد. افزایش سطح الکترودها به دلیل افزایش تولید پراکسید هیدروژن و یون آهن، به افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل منجر می‌شود، هرچند افزایش سطح الکترودها با افزایش میزان انرژی مصرفی نیز همراه است. پس از بررسی میزان انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف‌شده برای سطوح مختلف سطح ۶۰ سانتی‌متر مربع به‌منزله حالت بهینه

#### منابع

اسلامی، ا.، مرادی، م.، قنبری، ف.، راعی شکتایی، ح. ۱۳۹۱. «بررسی عملکرد فرایند الکتروفتون برای حذف رنگ از فاضلاب واقعی نساجی براساس شاخص ADMI»، نشریه علمی - پژوهشی علوم و فناوری رنگ، سال هفتم، شماره سوم، صص ۱۷۳-۱۸۰.

اسلامی، ا.، مسعودی‌نژاد، م.، ر.، قنبری، ف.، مرادی، م. ۱۳۹۱. «بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب واقعی صنعت نساجی به وسیله فرایند تولید الکتروشیمیایی واکنش‌گر فتون با استفاده از کاتد گرافیت فلت»، مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی- پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، سال پنجم، شماره سوم، صص ۲۷۳ تا ۲۸۲.

باقری، ا.، موسوی، غ.، ر.، خوانین، ع. ۱۳۹۱. «بررسی کارایی فرایند الکتروفنتون در تصفیه صنعتی»، انجمن علمی بهداشت محیط ایران، دوره پنجم، شماره دوم، صص ۱۴۳ تا ۱۵۶.

سمرقندی، م.، ر.، شعبانلو، ا.، شمس، خ.، مهرعلی‌پور، ج.، پورعشق، ی. ۱۳۹۲. «بررسی کارایی فرایند الکتروفنتون در حذف سیانید در حضور مداخله گر اسید هیومیک از محیط‌های آبی»، مجله سلامت و بهداشت، دوره چهارم، شماره چهارم، صص ۲۹۳ تا ۳۰۳.

ضرابی، م.، رحمانی، ع.، ر.، سمرقندی، م.، ر.، برجسته‌عسکری، ف. ۱۳۹۱. «بررسی کارایی پودر آهن صفر ظرفیتی (ZVI) در حضور نور UV و پراکسید هیدروژن در حذف رنگ‌های اسید اورانژ ۷ و راکتیو بلک ۵ از محلول آبی»، مجله سلامت و محیط‌زیست، سال پنجم، شماره چهارم، صص ۴۶۹-۴۷۸.

همزه، ی.، ایزدیار، س.، آزاده، ا.، ابیض، ع.، اسدالهی، ی. ۱۳۹۰. «استفاده از پسماند کانولا به‌عنوان جاذب رنگ اسید اورانژ ۷ از محلول آبی»، فصلنامه علمی- پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، سال چهارم، شماره اول، صص ۴۹-۵۶.

یزدی، م.، امین‌زاده، ب.، ترابیان، ع. ۱۳۹۲. «تصفیه فاضلاب خشکشویی با استفاده از فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی و الکتروفنتون»، مجله محیط‌شناسی، سال سی و نهم، شماره ۳، صص ۱-۱۲.

American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF). 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

Brillas, E., Sires, I. and Cabot, P. L. 2010. Use of both anode and cathode reaction in wastewater treatment. In: Cominellis, C. and Chen, G. Electrochemistry for the environment, Springer Science Business Media. pp. 515-552.

Cruz-González, K., Torres-López, O., García-León, A., Guzmán-Mar, J. L., Reyes, L. H., Hernández-Ramírez, A. and Peralta-Hernández, J. M. 2010. Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode, Chemical Engineering Journal. 160(1): pp. 199-206.

Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V. and Rasoulifard, M. H. 2008. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters, Journal of Electro-analytical Chemistry. 615(2): pp. 165-174.

De Souza, S. M. D. A. G. U., Bonilla, K. A. S. and de Souza, A. A. U. 2010. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment, Journal of Hazardous Materials. 179(1): pp. 35-42.

Ertugay, N. and Acar, F. N. 2013. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study, Arabian Journal of Chemistry, Available online 27 February 2013, In Press, Corrected Proof

Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A. V., & Abdelhedi, R. 2006. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. Applied Catalysis B: Environmental, 67(1):pp. 93-104.

Kishi, A., Inoue, M., & Umeda, M. 2013. Evaluation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-generation during oxygen reduction at electrodeposited Pt particles on mask scratched electrodes, Applied Surface Science. 279: pp. 245-249.

Lin, W. C., Chen, C. H., Tang, H. Y., Hsiao, Y. C., Pan, J. R., Hu, C. and Huang, C. 2013. Electrochemical Photocatalytic degradation of dye solution with a TiO<sub>2</sub>-coated stainless steel electrode prepared by electrophoretic deposition, Applied Catalysis B: Environmental. 140: pp. 32-41.

Lin, H., Zhang, H., Wang, X., Wang, L. and Wu, J. 2014. Electro-Fenton removal of orange II in a divided cell: Reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution, Separation and Purification Technology. 122: pp. 533-540.

Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, Applied Catalysis B: Environmental. 87(3): pp 105-145.

Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Vial, C. and Barkaoui, M. 2009. Studies on the decolorization of textile dye

wastewater by continuous electro-coagulation process, *Chemical Engineering Journal*. 149(1): pp. 207-214.

Oturan, M. A. and Brillas, E. 2007. Electrochemical advanced oxidation processes for environmental applications, *Portugaliae Electrochimica Acta*. 25(1): pp. 1-18.

Oturan, M. A., Oturan, N., Edelahi, M. C., Podvorica, F. I. and Kacemi, K. E. 2011. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal*. 171(1): pp. 127-135.

Özcan, A., Oturan, M. A., Oturan, N. and Şahin, Y. 2009. Removal of acid orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*. 163(2): pp. 1213-1220.

Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S. and Oturan, M. A. 2009. A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prophan from water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 89(3): pp. 620-626.

Pekakis, P. A., Xekoukoulotakis, N. P. and Mantzavinos, D. 2006. Treatment of textile dye-house wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Water Research*. 40(6): pp. 1276-1286.

Peng, Y. P., Yassitepe, E., Yeh, Y. T., Ruzybayev, I., Ismat Shah, S. and Huang, C.P. 2012. Photo-electrochemical degradation of azo dye over pulsed laser deposited nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin film, *Applied Catalysis B: Environmental*. 125: pp. 465-472.

Serra, A., Domenech, X., Arias, C., Brillas, E. and Parel, J. 2009. Oxidation of  $\alpha$ -methyl-phenyl-glycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the dark and in the presence of solar light, *Applied Catalysis B: Environmental*. 89(1): pp. 12-21.

Wang, C. T., Hu, J. L., Chou, W. L. and Kuo, Y. M. 2008. Removal of color from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode, *Journal of Hazardous Materials*. 152(2): pp. 601-606

Yu, F., Zhou, M., & Yu, X. 2015. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-generation without external aeration, *Electrochimica Acta*. 163: pp. 182-189.

Zhou, M., Yu, Q., Lei, L. and Barton, G. 2007. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system, *Separation and Purification Technology*. 57(2): pp. 380-387.