

Application of response surface methodology in the modeling of cadmium removal from aqueous environment by electrocoagulation process

M. Teymoori¹, HA. Jamali¹, R. Ghanbari²

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran

² Social Determinants of Health Research Center, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran

Corresponding Address: Hamzah Ali Jamali, School of Health, Qazvin University of Medical Sciences, Shahid Bahonar Blvd., Qazvin, Iran

Tel: +98-28-33369581, Email: jamalisadraei@yahoo.com

Received: 24 Nov 2016; Accepted: 23 Feb 2017

*Abstract

Background: Discharging effluents containing heavy metals is very harmful due to accumulative property and non-biodegradability of them. Electrocoagulation, due to easy operation and less chemical consumption, is being considered as a process for removal of heavy metals from aqueous environments.

Objective: The aim of the study was to evaluate the effects of variables influencing the removal of cadmium from aqueous environment during electrocoagulation and to develop a model for predicting the results.

Methods: This experimental study was performed in a batch electrocoagulation reactor using aluminum electrodes. Direct current was supplied using D.C power supply. Cadmium concentrations were measured using standard methods for the examination of water and wastewater. Response surface methodology and central composite design were used to determine the effects of variables (pH, initial concentration of cadmium, electric current density, reaction time and distance between electrodes) on the removal of cadmium, to design the experiments, to prepare the prediction model for cadmium removal and to optimize the variables.

Findings: The optimal removal efficiency in the conditions of pH; 8.32, current density; 2.965mA/cm², initial concentration; 65.5 mg/L, reaction time; 54 min and distance between electrodes: 0.723cm was 97.5%. Also R², Adj.R² and Pred. R² were 0.98, 0.97 and 0.96, respectively, which indicates a good fit of the data on quadratic equations. The interactions of all variables were significant in the removal of cadmium by electrocoagulation. The quadratic model is a suitable model for predicting the removal of cadmium using electrocoagulation.

Conclusion: Electrocoagulation equipped with aluminum electrodes has high performances in cadmium removal from aqueous environment. This process can be used in primary or supplementary treatment of industrial wastewater containing this heavy metal.

Keywords: Cadmium removal, Wastewater, Electrocoagulation, Aluminum electrode, Modeling

Citation: Teymoori M, Jamali HA, Ghanbari R. Application of response surface methodology in the modeling of cadmium removal from aqueous environment by electrocoagulation process. J Qazvin Univ Med Sci. 2017; 21 (2): 66-78.

به کارگیری روش سطح پاسخ در مدل‌سازی حذف کادمیوم از محیط‌های آبی توسط فرایند انعقاد الکتریکی

مرضیه تیموری^۱، دکتر حمزه علی جمالی^۱، دکتر رضا قنبری^۲

^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران
^۲ مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران

آدرس نویسنده مسؤل: قزوین، بلوار شهید باهنر، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، دانشکده بهداشت، تلفن ۰۲۸-۳۳۳۶۹۵۸۱
تاریخ دریافت: ۹۵/۹/۴؛ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۵

چکیده

زمینه: تخلیه پساب‌های حاوی فلزات سنگین به محیط زیست به دلیل خاصیت تجمع‌پذیری و عدم تجزیه‌پذیری زیستی این عناصر دارای اثرات بهداشتی و زیست محیطی زیان‌باری است. فرایند انعقاد الکتریکی به دلیل بهره‌برداری آسان و مصرف کم مواد شیمیایی، برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد توجه است.

هدف: اثرات متغیرهای مؤثر در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی و ارائه مدلی برای پیش‌بینی نتایج فرایند انعقاد الکتریکی بررسی شد.
مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی در یک راکتور ناپیوسته انعقاد الکتریکی با الکترودهای آلومینیم انجام شد. منبع انرژی الکتریکی، جریان مستقیم بود. غلظت کادمیوم مطابق روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد. روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی جهت طراحی آزمایش‌ها، تعیین اثرات متغیرهای مورد مطالعه (pH، غلظت اولیه کادمیوم، دانسیته جریان الکتریکی، زمان واکنش و فاصله بین الکترودها) روی حذف کادمیوم، تهیه مدل پیش‌بینی حذف کادمیوم و بهینه‌سازی متغیرها استفاده شد.

یافته‌ها: راندمان بهینه حذف کادمیوم در $pH=8/32$ ، دانسیته جریان $2/965$ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، غلظت اولیه کادمیوم $65/5$ میلی‌گرم بر لیتر، زمان واکنش 54 دقیقه و فاصله بین الکترودها $0/723$ سانتی‌متر برابر با $97/5$ درصد بود. همچنین ضریب تعیین، ضریب تعیین تعدیل شده و ضریب تعیین پیش‌بینی به ترتیب: $0/98$ ، $0/97$ و $0/96$ بود که نشان‌دهنده برازش خوب داده‌ها بر معادله درجه دوم است. برهم‌کنش کلیه متغیرها در حذف کادمیوم توسط انعقاد الکتریکی معنی‌دار بود و معادله درجه دوم آماری، مدل مناسبی برای پیش‌بینی راندمان حذف کادمیوم به روش انعقاد الکتریکی است.

نتیجه‌گیری: فرایند انعقاد الکتریکی برای حذف کادمیوم از فاضلاب‌های صنعتی دارای کارایی بالایی است. از این فرایند می‌توان برای تصفیه مقدماتی و یا تصفیه تکمیلی فاضلاب‌های صنعتی حاوی این فلز استفاده نمود.

کلیدواژه‌ها: حذف کادمیوم، فاضلاب، انعقاد الکتریکی، الکترودها آلومینوم، مدل‌سازی

مقدمه

معمول در محیط زیست است که دارای اثرات سوء مختلفی بر سلامت انسان و سایر موجودات است.^(۴) این فلز در فاضلاب صنایع آبکاری، پالایشگاه‌های نفت، معدن‌داری و صنایع وابسته در غلظت‌های بالا وجود دارد که پس از ورود به بدن انسان باعث ام‌اس نخاعی، آسیب‌های استخوانی و اختلالات کلیوی می‌شود.^(۵و۶) مقادیر بالای کادمیوم باعث ورود پروتئین به ادرار و اختلال در متابولیسم پتاسیم می‌شود.^(۷) با توجه به اثرات

در دهه‌های اخیر، آلودگی منابع آب به فلزات سنگین به یک مشکل جهانی تبدیل شده است.^(۱) یون‌های این فلزات، آلاینده‌های غیرقابل تجزیه زیستی در محیط آبی هستند و به دلیل توانایی حضور طولانی‌مدت در اکوسیستم‌های طبیعی، در زنجیره غذایی و بافت‌های زنده تجمع می‌یابند. مواجهه طولانی مدت با غلظت‌های بالای آن‌ها باعث اختلال‌ها و بیماری‌های گوناگونی در موجودات زنده می‌شود.^(۳و۲) کادمیوم یکی از فلزات سمی

راستی آزمایی مدل و بهینه سازی فرایند است.^(۲۰) طرح آزمایش‌هایی مثل مرکب مرکزی (CCD) برای روش سطح پاسخ مفید است. در این روش با طراحی و انجام تعداد کمی آزمایش می‌توان به نتایج مطمئن و ارزشمندی دست یافت.^(۲۱)

هدف از این مطالعه، بررسی اثرات متغیرهای مستقل مؤثر در حذف کادمیوم از محیط آبی توسط فرایند انعقاد الکتریکی، تهیه مدل حذف کادمیوم توسط فرایند و بهینه سازی متغیرهای مستقل با به کارگیری روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی بود. متغیرهای مورد بررسی شامل pH (A)، غلظت اولیه کادمیوم (B)، زمان واکنش (C)، دانسیته جریان (D) و فاصله بین الکترودها (E) بودند.

* مواد و روش‌ها:

این مطالعه تجربی در یک راکتور ناپیوسته مکعب مستطیلی از جنس پلکسی گلاس به ابعاد $12 \times 16 \times 25$ سانتی متر انجام شد. در این راکتور از ۶ ورقه آلومینیوم با ابعاد $0.1 \times 9 \times 21.5$ سانتی متر و سطح مؤثر 810 سانتی متر مربع به عنوان الکترود که در فواصل $1/6$ ، $1/2$ ، 0.9 ، 0.6 و 0.2 سانتی متر به صورت عمودی در داخل راکتور قرار گرفته بودند، استفاده شد. الکترودها به صورت تک قطبی به یک منبع تغذیه جریان مستقیم متصل شدند. اختلاط محتویات درون راکتور، توسط یک همزن مغناطیسی با سرعت 700 دور در دقیقه انجام شد.

جهت تهیه محلول‌های کادمیوم با غلظت مورد نیاز، از محلول ذخیره 1000 میلی گرم بر لیتر کادمیوم که با انحلال نترات کادمیوم در آب مقطر آماده شده بود، استفاده شد. اندازه گیری غلظت کادمیوم بر اساس روش B 3111 کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی (مدل WFX-130 Braic چین) انجام شد.^(۲۲)

در هر مرحله از آزمایش‌ها، مقدار 2 لیتر از فاضلاب مصنوعی به راکتور اضافه شده و الکترودها به منبع تغذیه

مضر کادمیوم بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده، حذف آن از محیط زیست از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های مختلفی مانند ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، اسمز معکوس و جذب سطحی برای حذف آن به کار رفته است، اما به خاطر معایبی از قبیل مصرف زیاد مواد شیمیایی، تولید حجم بالای لجن، قیمت بالا و یا ناکارآمد بودن فرایند، مورد توجه قرار نگرفته‌اند.^(۱۲-۸) در سال‌های اخیر حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی به روش انعقاد الکتریکی (EC)، به دلیل مزایایی از قبیل؛ سهولت بهره‌برداری، نیاز به تجهیزات ساده، زمان تصفیه کوتاه، تولید لجن کم‌تر و راندمان بالا مورد توجه قرار گرفته است.^(۱۳، ۱۴) این روش به‌طور گسترده‌ای در تصفیه محلول‌های حاوی BOD، COD، پروتئین، روغن، دترجنت، رنگ و فلزات سنگین استفاده شده است.^(۱۵) در این فرایند در اثر اکسیداسیون الکترولیتیکی الکترودها، منعقدکننده تولید می‌شود که باعث ناپایدار شدن آلاینده‌ها و تولید ذرات ناپایدار می‌گردد. با تجمع ذرات ناپایدار، لخته‌ها به وجود می‌آیند.^(۱۶) کارایی این فرایند تحت تأثیر متغیرهایی از قبیل دانسیته جریان، فاصله بین الکترودها، زمان واکنش، غلظت اولیه فلزات سنگین و pH است.^(۱۷) تاکنون در خصوص حذف فلزات سنگین توسط فرایند EC چندین مطالعه انجام شده است،^(۱۸) اما در بسیاری از این مطالعه‌ها، جهت بررسی اثرات متغیرهای بهره‌برداری فرایند و بهینه‌سازی آن‌ها، از روش‌های سنتی مثل روش هر بار یک عامل (OFAT) استفاده شده است. به کارگیری این روش سنتی، علاوه بر نیاز به زمان طولانی و مواد شیمیایی بیش‌تر، به دلیل خطای زیاد، دارای دقت پایینی است. همچنین این روش قادر به بررسی اثرات متقابل متغیرها نیست.^(۱۹)

با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) ضمن رفع محدودیت‌های روش‌های سنتی، اثرات متقابل متغیرهای مستقل مختلف در سطوح گوناگون و اثرات آن‌ها روی یکدیگر را مورد مطالعه قرار می‌دهد. این روش دارای چهار مرحله اصلی شامل؛ طراحی آزمایش‌ها، برازش مدل،

یک از متغیرهای مستقل با استفاده از معادله (۳) به دست آمد.

$$x_i = (X_i - X_0) / \Delta X \quad i=1, 2, \dots, k \quad (3)$$

x_i مقدار کُد شده بدون بُعد متغیر مستقل، X_0 مقدار x_i در نقطه مرکزی و ΔX اختلاف سطح متغیرهای مستقل مورد مطالعه است.^(۲۴) به این ترتیب، ماتریس طراحی آزمایش‌ها تجربی شامل ۳۲ نقطه فاکتوریال، ۱۰ نقطه محوری و ۸ نقطه مرکزی بود. در مجموع تعداد ۵۰ آزمایش طراحی و در آزمایشگاه به ترتیب انجام شد.

دامنه متغیرهای مورد مطالعه شامل pH (۱۱/۷۶)، ۹، ۷، ۵، (۲/۲۴)، غلظت اولیه فلز (۱۳۴/۵)، ۱۰۰، ۷۵، ۵۰، ۱۵/۵ میلی گرم بر لیتر، دانسیته جریان الکتریکی (۳/۶۹)، ۳، ۲/۵، ۲، ۱/۳۱ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، زمان واکنش (۸۰/۷)، ۶۰، ۴۵، ۳۰، ۹/۳ دقیقه و فاصله بین الکترودها (۱/۶)، ۱/۲، ۰/۹، ۰/۶، ۰/۲ سانتی متر) بود. رفتار فرایند تصفیه توسط معادله (۴) که یک معادله چند جمله‌ای درجه دوم است توصیف گردید.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot X_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \dots + e \quad (4)$$

i ثابت خطی، j ثابت درجه دوم، β ثابت رگرسیون، k تعداد فاکتورهای مورد مطالعه و بهینه شده در آزمایش‌ها و e خطاهای تصادفی است. نتایج آزمایشگاهی به دست آمده توسط نرم‌افزار Design Expert 7 مورد تحلیل واریانس و رگرسیون قرار گرفت. برای بهینه‌سازی حذف کادمیوم توسط فرایند، بهینه‌سازی عددی انجام شد. برای راستی‌آزمایی نتایج به دست آمده از مدل در شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط مدل، دو آزمایش اضافی انجام و نتایج آزمایشگاهی با نتایج به دست آمده از مدل مقایسه گردید.

* یافته‌ها:

آزمون تحلیل واریانس نشان داد اثرات خطی، توان دوم و متقابل متغیرهای مورد مطالعه در سطح اطمینان ۹۵ درصد در حذف کادمیوم معنی‌دار بودند (جدول شماره ۱).

جریان مستقیم (جریان الکتریکی ۰ تا ۴ آمپر و اختلاف پتانسیل ۰ تا ۴۰ ولت - کیان ترانسفو- ایران مدل ۸۳۰۳) وصل می‌شدند. قبل از شروع فرایند، برای افزایش رسانایی الکتریکی فاضلاب مصنوعی، مقدار ۲ میلی گرم کلرید سدیم به راکتور اضافه می‌شد. پس از تنظیم جریان الکتریکی و شروع فرایند، در فاصله‌های زمانی معین شده در طراحی آزمایش‌ها مطابق مطالعه اسدی و همکاران، با استفاده از یک پیت حباب‌دار از ارتفاع چند سانتی‌متری بالای راکتور، نمونه‌گیری انجام می‌شد.^(۲۳) سپس غلظت کادمیوم با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی قرائت و با استفاده از رابطه (۱) کارایی حذف محاسبه گردید: (۱) $\frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$

در این رابطه: C_0 : غلظت اولیه فلز کادمیوم در نمونه فاضلاب و C_1 : غلظت نهایی فلز کادمیوم در نمونه بود. برای تنظیم pH محلول درون راکتور از هیدروکسید سدیم و اسید نیتریک ۰/۱ نرمال استفاده شد. برای کاهش خطا، هر آزمایش دو بار تکرار شد. در این مطالعه، اثرات پنج متغیر مستقل شامل pH، دانسیته جریان، غلظت اولیه کادمیوم، زمان واکنش و فاصله بین الکترودها روی حذف کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا با انجام آزمایش‌های مقدماتی در دامنه وسیعی از هر یک از متغیرهای مستقل، ناحیه مناسبی از هر متغیر به دست آمد. سپس با به کارگیری طرح مرکب مرکزی که یکی از زیر مجموعه‌های روش سطح پاسخ است، طراحی تحقیق توسط نرم‌افزار Design Expert 7 انجام شد.

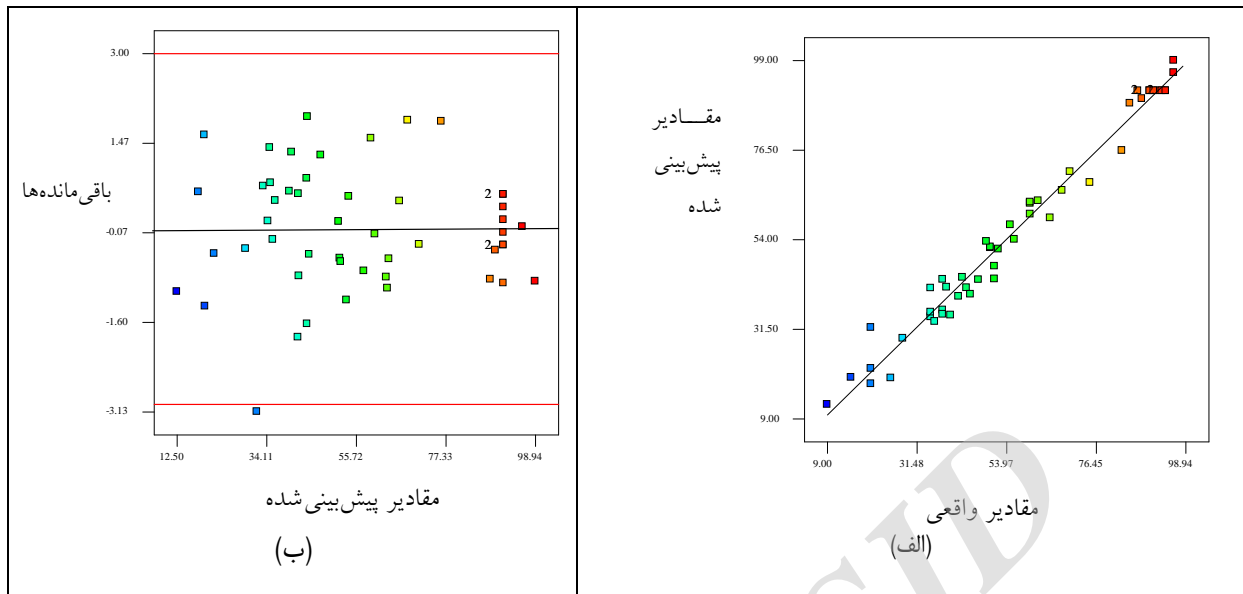
روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی ترکیبی از فنون ریاضی آماری هستند که برای طراحی آزمایش‌های تجربی، بررسی اثرات اصلی و متقابل متغیرهای مستقل بر فرایند، ارائه مدل پیش‌بینی و بهینه‌سازی فرایندها به کار می‌روند. در طرح مرکب مرکزی مورد استفاده، متغیرهای مستقل در پنج سطح (۱، ۰، -۱، -۱، -۱) مورد مطالعه قرار گرفتند. مقدار α از رابطه (۲) به دست آمد: $\alpha = 2^{\frac{n}{4}}$ (۲) که n تعداد متغیرهای مستقل در طراحی آزمایش‌هاست بنابراین، $\alpha = 2^{\frac{5}{4}} = 2.38$ است. سطوح کُدگذاری شده هر

آزمایش توسط مدل در مقابل باقی مانده ها را نشان می دهد. با توجه به شکل می توان پذیرفت که نقاط دارای توزیع تصادفی هستند و فرض برابری واریانس ها تأیید می گردد. ^(۲۵) سپس با ثابت نگه داشتن سایر متغیرهای مستقل در مقدار متوسط، نمودار تراز اثرات متقابل آن ها به صورت دوتایی رسم گردید (شکل شماره ۲).

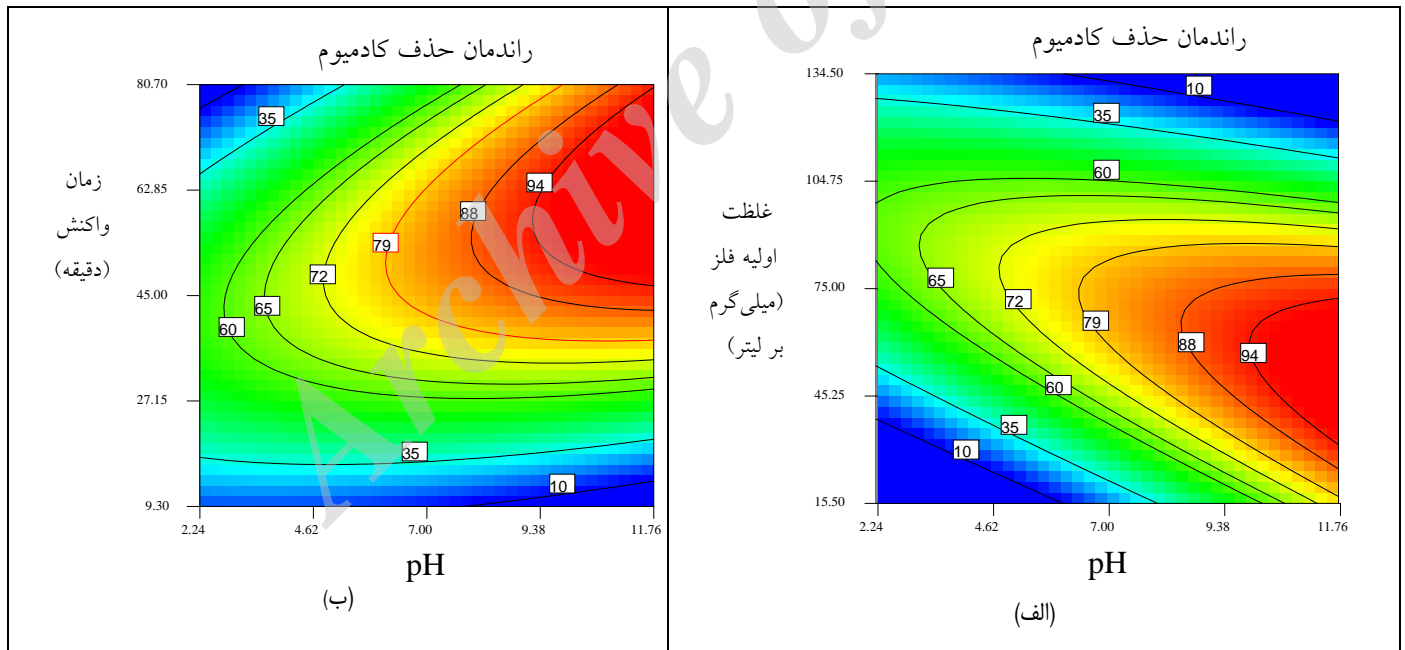
شکل (۱- الف) نشان می دهد که آیا باقی مانده ها از توزیع نرمال تبعیت می کنند. اگر نقاط روی یک خط راست قرار گرفته باشند، می توان فرض توزیع نرمال داده ها را پذیرفت. داده های به دست آمده از انجام آزمایش ها با داده های پیش بینی شده توسط مدل توافق قابل قبولی دارند. بنابراین فرضیه توزیع نرمال داده ها معتبر است. شکل (۱- ب) مقادیر پاسخ پیش بینی شده برای هر

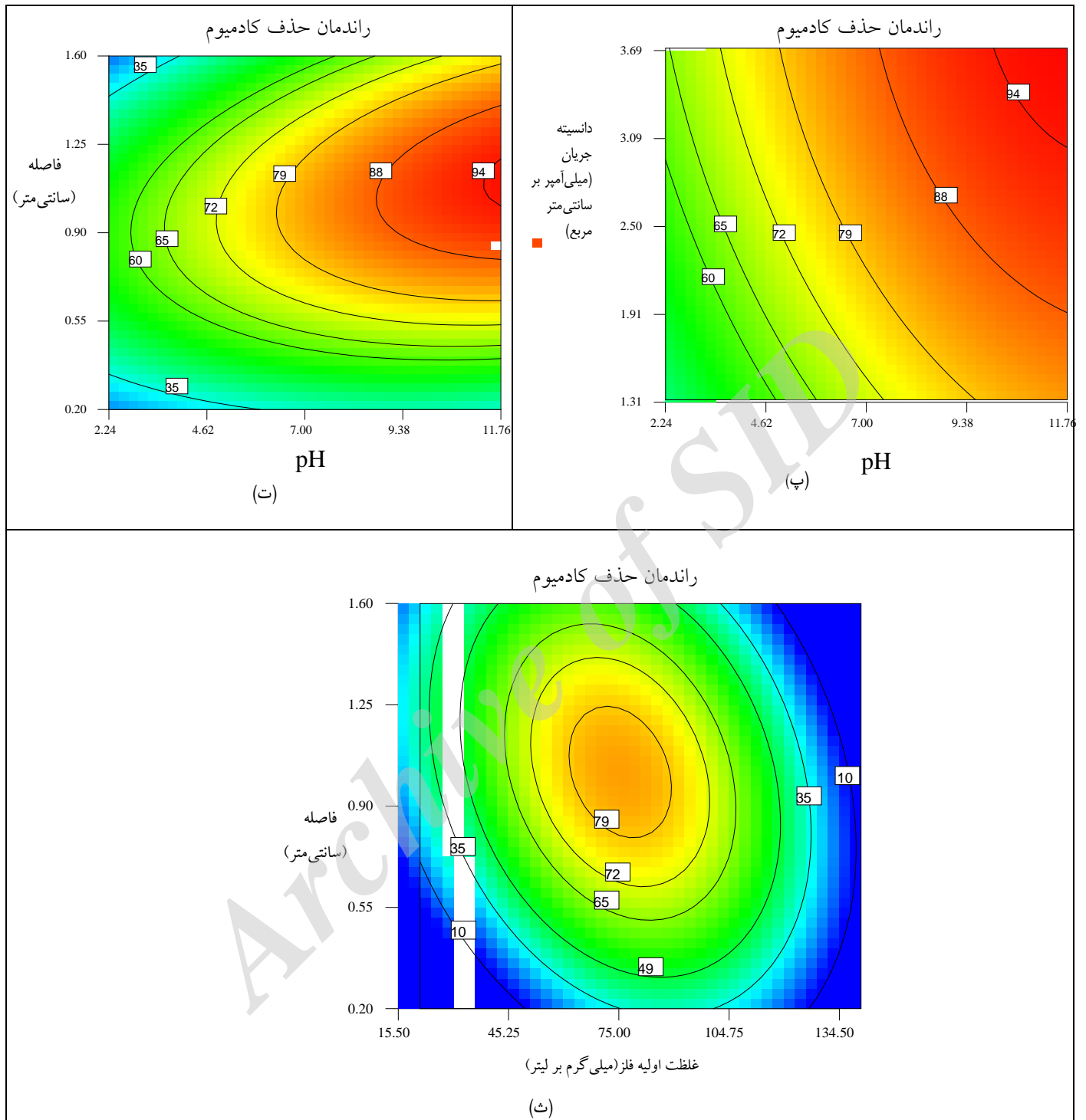
جدول ۱- نتایج تحلیل واریانس و داده های آزمایشگاهی در حذف کادمیوم

منبع تغییرات	جمع مربعها	درجه آزادی	میانگین مربعها	مقدار F	سطح معنی داری
مدل درجه دوم	۲۹۸۶۶/۳۷	۱۷	۱۷۵۶/۸۵	۱۱۱/۰۸	<۰/۰۰۰۱
A	۲۳۷۶/۹۶	۱	۲۳۷۶/۹۶	۱۵۰/۲۸	<۰/۰۰۰۱*
B	۵۲۷/۷۴	۱	۵۲۷/۷۴	۳۳/۳۷	<۰/۰۰۰۱*
C	۳۳۱۲/۶۲	۱	۳۳۱۲/۶۲	۲۰۳/۱۲	<۰/۰۰۰۱*
D	۱۹۱۱/۳۸	۱	۱۹۱۱/۳۸	۱۲۰/۸۵	<۰/۰۰۰۱*
E	۷۰۲/۴۸	۱	۷۰۲/۴۸	۴۴/۴۱	<۰/۰۰۰۱*
A.B	۱۹۲۲	۱	۱۹۲۲	۱۲۱/۵۲	<۰/۰۰۰۱*
A.C	۸۸۲	۱	۸۸۲	۵۵/۷۶	<۰/۰۰۰۱*
A.E	۱۱۲/۵	۱	۱۱۲/۵	۷/۱۱	۰/۰۱۱۹*
B.D	۶۶/۱۳	۱	۶۶/۱۳	۴/۱۸	۰/۰۴۹۳*
B.E	۶۳۰/۱۳	۱	۶۳۰/۱۳	۳۹/۸۴	<۰/۰۰۰۱*
C.D	۲۷۶/۱۳	۱	۲۷۶/۱۳	۱۷/۴۶	۰/۰۰۰۲*
D.E	۹۹۰/۱۳	۱	۹۹۰/۱۳	۶۲/۶	<۰/۰۰۰۱*
A ²	۲۳۵/۸۸	۱	۲۳۵/۸۸	۱۴/۹۱	۰/۰۰۰۵*
B ²	۹۰۴۰/۸۸	۱	۹۰۴۰/۸۸	۵۷۱/۶۱	<۰/۰۰۰۱*
C ²	۴۹۰۶/۴۲	۱	۴۹۰۶/۴۲	۳۱۰/۲۱	<۰/۰۰۰۱*
D ²	۵۲۸۲/۵۹	۱	۵۲۸۲/۵۹	۳۳۳/۹۹	<۰/۰۰۰۱*
E ²	۲۶۶۲/۲۵	۱	۲۶۶۲/۲۵	۱۶۸/۳۲	<۰/۰۰۰۱*
باقی مانده	۵۰۶/۱۳	۳۲	۱۵/۸۲		<۰/۰۰۰۱*
نقص برازش	۴۶۶/۲۶	۲۵	۱۸/۶۵	۳/۲۷	۰/۰۵۵۳
خطای خالص	۳۹/۸۸	۷	۵/۷		
کل	۳۰۳۷۲/۵	۴۹			
سایر شاخص های آماری					
ضریب تغییرات = ۷/۰۹	انحراف معیار = ۳/۹۸	ضریب تعیین پیش بینی = ۰/۹۶	دقت کافی = ۳۶/۲	ضریب تعیین تعدیل شده = ۰/۹۷	ضریب تعیین = ۰/۹۸



شکل ۱- پراکنش مقادیر واقعی داده‌ها در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده و باقی مانده‌ها در مقابل ترتیب انجام آزمایش‌ها





شکل ۲- اثرات متقابل متغیرها در حذف کادمیوم

* بحث و نتیجه گیری:

نتایج تحلیل واریانس نشان داد که معادله درجه دوم آماری برای پیش‌بینی نتایج حذف کادمیوم از محیط آبی توسط انعقاد الکتریکی مناسب است ($P < 0.001$). برای داشتن یک مدل مناسب، مقدار بالای ضریب تعیین (R^2) (نزدیک به ۱) مطلوب بوده و وجود توافق منطقی بین R^2 و ضریب تعیین تعدیل شده ($Adj. R^2$) لازم است. بزرگ بودن ضریب R^2 ، تضمین‌کننده رضایت‌بخشی مدل درجه دوم بر داده‌های آزمایشی است.^(۲۶) در این مطالعه R^2 ، $Adj. R^2$ و ضریب تعیین پیش‌بینی ($Pred. R^2$) به ترتیب برابر با ۰/۹۸، ۰/۹۷ و ۰/۹۶ بودند. بنابراین معادله درجه دوم بر داده‌ها برازش خوبی دارد. با توجه به نتایج به‌دست آمده در سطح اطمینان ۹۵ درصد، تمامی اثرات خطی، درجه دوم و متقابل متغیرها معنی‌دار بودند که نشان‌دهنده مؤثر بودن اثرات مختلف متغیرهای مورد مطالعه در حذف کادمیوم توسط انعقاد الکتریکی است.

دقت کافی (A.P) نسبت سیگنال به نویز بوده و مقادیر بالاتر از ۴ مطلوب است.^(۲۷) در این مطالعه A.P برابر با ۳۶/۲ بود که نشان‌دهنده مطلوب بودن مدل درجه دوم برای پیش‌بینی نتایج است. ضریب تغییرات (C.V) تکرارپذیری نتایج مدل را نشان می‌دهد. در صورتی می‌توان یک مدل را تکرارپذیر در نظر گرفت که مقدار C.V آن کم‌تر از ۱۰ درصد باشد.^(۲۸) مقدار C.V در این مطالعه ۷/۰۹ درصد بود که نشان‌دهنده تکرارپذیر بودن نتایج به‌دست آمده از مدل است. معادله (۵)، مدل درجه دوم برای پیش‌بینی نتایج حذف کادمیوم توسط فرایند انعقاد الکتریکی را نشان می‌دهد.

$$Y = 91/5 + 7/41A - 3/49B + 8/61C + 6/64D + 4/03E - 7/75 AB + 5/25 AC + 1/88 AE + 1/44 BD - 4/44BE + 2/94CD - 5/56DE - 2/06A^2 - 12/76B^2 - 9/4C^2 - 9/75D^2 - 6/92E^2 \quad (5)$$

در یک غلظت اولیه ثابت، با افزایش pH، کارایی حذف کادمیوم افزایش یافت (شکل ۲- الف). به‌طوری‌که در غلظت ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف در pHهای

۴/۶۲، ۷ و ۹/۳۸ به ترتیب برابر با ۶۵، ۷۹ و ۸۸ درصد به‌دست آمد. همچنین در یک pH معین، با افزایش غلظت اولیه فلز، راندمان حذف افزایش یافت به‌طوری‌که در $pH = 7$ ، راندمان حذف در غلظت‌های ۴۵/۲۵ و ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر، به‌ترتیب برابر با ۶۰ و ۷۹ درصد بود. اما با افزایش غلظت به بیش از ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف روند کاهشی داشت. کلادیو اسکبار و همکاران گزارش نمودند که در حذف مس، سرب و کادمیوم توسط فرایند EC، با افزایش pH، میزان ترسیب منعقدکننده افزایش می‌یابد. درحالی‌که در pH اسیدی، یون‌های منعقدکننده بیش‌تر به شکل محلول هستند. در نتیجه امکان تشکیل لخته و جذب سطحی فلزات سنگین بر روی سطح لخته فراهم نیست. بنابراین میزان حذف مس، سرب و کادمیوم با اسیدی شدن محیط کاهش یافت.^(۲۹) چون لیو و همکاران گزارش نمودند که در حذف نیکل توسط فرایند EC با الکتروکود آلومینیوم، با افزایش pH، راندمان حذف نیکل افزایش یافت. آن‌ها بالاترین میزان حذف نیکل را در $pH = 6-8$ گزارش نمودند. میزان حذف نیکل در این دامنه معنی‌دار نبود که با نتایج این تحقیق همخوانی دارد.^(۳۰) در محیط اسیدی، محصولات تجزیه‌ای Al^{3+} به‌صورت کاتیون‌های آبی آلومینیوم (مثل $Al(OH)^{2+}$ و $Al(OH)_2^+$) هستند که قادر به جذب فلزات سنگین نیستند.^(۲۹) در شرایط خنثی، یون‌های آلومینیوم (Al^{3+}) و هیدروکسید (OH^-) گونه‌های مختلف هیدروکسیدهای مونومریک و پلی‌مری آلومینیوم مانند $Al_7(OH)^{4+}_{17}$ ، $Al_6(OH)^{3+}_{15}$ ، $Al(OH)^{2+}_{13}$ و $Al_{13}(OH)^{5+}_{34}$ تولید می‌نمایند.^(۳۱) این گونه‌ها، تحت پلیمریزاسیون پیچیده‌ای قرار گرفته و بخشی از آن‌ها به هیدروکسیدهای آلومینیوم بی‌شکل با گروه‌های هیدروکسیل دارای سطح گسترده برای جذب یون‌های فلزات سنگین تبدیل می‌شوند. در pH قلیایی، علاوه بر جذب سطحی، ترسیب شیمیایی نیز اتفاق می‌افتد. بنابراین در شرایط اسیدی، کادمیوم تنها توسط جذب سطحی

سرعت تولید منعقدکننده و حباب‌های گاز، اندازه و توزیع اندازه لخته‌ها در فرایند EC با استفاده از الکترودهای مختلف است.^(۳۵)

با توجه به شکل (۲-ب) در یک pH معین، میزان حذف کادمیوم با افزایش دانسیته جریان افزایش یافت. به طوری که در pH=۷، راندمان حذف در دانسیته‌های جریان ۱/۹۱ و ۲/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، به ترتیب برابر با ۷۲ و ۷۹ درصد بود. بالاترین میزان حذف کادمیوم (۹۷ درصد) در pH=۱۱/۷۶ و دانسیته جریان ۳/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به دست آمد. نتایج مطالعه منصوریان و همکاران در مورد اثر دانسیته جریان بر حذف سرب و روی با استفاده از دو نوع جریان (متناوب و مستقیم) و دو نوع از الکترودها (آهن و آلومینیوم) نشان داد که با افزایش دانسیته جریان، کارایی حذف این فلزات افزایش می‌یابد. همچنین افزایش دانسیته جریان منجر به تولید حباب‌های بزرگ‌تر اکسیژن در آند شده که منجر به ایجاد جریان رو به بالا و در نتیجه حذف سریع‌تر سرب و روی از طریق شناورسازی شد. اثر اصلی افزایش دانسیته جریان، تجزیه بیش‌تر آند، افزایش غلظت منعقدکننده‌ها در محلول و به دنبال آن افزایش راندمان حذف سرب و روی است.^(۳۶)

کلادیو اسکبار و همکاران نیز گزارش نمودند که با افزایش دانسیته جریان، کارایی حذف سرب، کادمیوم و مس در فرایند EC افزایش یافت^(۲۹) که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد. همچنین اسدی و همکاران گزارش نمودند که با افزایش دانسیته جریان، میزان حذف سرب افزایش یافت. به طوری که میزان حذف سرب در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر، دانسیته جریان ۳۳ آمپر بر مترمربع، زمان واکنش ۳۰ دقیقه و pH=۷، ۹۴ درصد بود.^(۳۳) طبق شکل (۲-ت) در یک pH معین، با افزایش فاصله بین الکترودها از ۰/۲ تا ۱ سانتی‌متر، روند حذف کادمیوم افزایشی بود به طوری که در pH=۷ و فاصله ۱ سانتی‌متر، کارایی حذف کادمیوم به ۷۹ درصد رسید. بعد از این نقطه، با افزایش فاصله، روند حذف کادمیوم کاهش می‌یابد.

لخته‌ها حذف می‌گردد. درحالی‌که در شرایط خنثی و قلیایی، حذف فلز توسط دو مکانیسم جذب سطحی و ترسیب شیمیایی انجام می‌شود.^(۳۲) در این مطالعه نیز بهترین نتایج حذف در pH=۸/۳۲ به دست آمد که با مطالعه فوق همخوانی دارد. زمان واکنش از دیگر فاکتورهای مهم در تولید Al^{3+} و OH^- در فرایند EC است. افزایش زمان واکنش باعث افزایش تولید یون‌های Al^{3+} می‌شود. در نتیجه لخته‌های هیدروکسید مونومری و پلیمری آلومینیوم افزایش یافته و باعث افزایش حذف فلزات سنگین توسط جذب سطحی و ترسیب هم‌زمان می‌شود.^(۳۰)

طبق شکل (۲-ب) در یک pH معین، با افزایش زمان واکنش تا ۶۲/۸۵ دقیقه، میزان حذف فلز روند افزایشی داشت. به طوری که در pH=۷، با افزایش زمان ماند از ۱۸/۵ به ۴۵ دقیقه، میزان حذف کادمیوم از ۳۵ درصد به ۷۹ درصد افزایش یافت. اما از زمان ۶۲/۸۵ دقیقه به بعد، حذف فلز روند کاهشی داشت به طوری که در زمان تقریبی ۷۵ دقیقه، راندمان حذف به ۶۵ درصد رسید که ممکن است به خاطر تعلیق مجدد لخته‌ها در اثر گازهای تولیدی در طی فرایند باشد.

سوبرمانین و وسودون و همکاران گزارش نمودند که در فرایند EC با افزایش زمان واکنش، میزان حذف کادمیوم افزایش یافت اما این روند افزایشی تا رسیدن به نقطه تعادل ادامه داشت.^(۳۳) طبق گزارش جون لیو و همکاران، با افزایش زمان واکنش از ۱ تا ۳۰ دقیقه، کارایی حذف نیکل از ۹/۵ به ۹۸ درصد افزایش یافت.^(۳۰) گزارش این دو گروه از محققین تأییدکننده نتایج به دست آمده از این مطالعه است.

دانسیته جریان الکتریکی یکی از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار در واکنش‌های مربوط به فرایند EC است. این متغیر، تعیین‌کننده سرعت واکنش در آند و کاتد است. مقدار و غلظت یون‌های Al^{3+} و OH^- تولیدی، همچنین رشد لخته‌ها برای جذب سطحی یون‌های فلزی به دانسیته جریان بستگی دارد.^(۳۴) دانسیته جریان تعیین‌کننده

کادمیوم قبل از تصفیه زیستی احتمالی مناسب است. با توجه به نتایج به دست آمده می توان گفت که طرح مرکب مرکزی و روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش های فرایند انعقاد الکتریکی و پیش بینی نتایج مناسب است.

*سپاس گزاری:

بدین وسیله از همکاری های خانم زهره موسی خانی کارشناس آزمایشگاه آنالیز دستگاهی دانشکده بهداشت تشکر می گردد. این تحقیق براساس کُد اخلاق IR.QUMS.REC.1395.136 کمیته اخلاق دانشگاه علوم پزشکی قزوین انجام شده است.

*مراجع:

1. Peng Wu, Chenghui Li, Chen J, Zheng C.h, Hou X. Determination of Cadmium in Biological Samples: An Update from 2006 to 2011. *J Appl Spectrosc Rev* 2012; 47(5): 327-70. doi: 10.1080/5704928. 2012.665401.
2. Qiu- Estuarine YW. Bioaccumulation of heavy metals both in wild and mariculture food chains in Daya Bay, South China. *Estuar Coast Shelf S* 2015; 163: 7-14. doi: 10/1016/j.ecss.2015.05.036.
3. Mahvi AH, Vosoughi M, Mohammadi MJ, Asadi A, Hashemzadeh B, Zahedi A, et al. Sodium dodecyl sulfate modified-Zeolite as a Promising adsorbent for the removal of natural organic matter from aqueous environments. *Health Scope* 2016; 5(1): 1-8.
4. Satarug S, Garrett SH, Sens MA, Sens DA. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. *Cien Saude Colet* 2011; 16(5): 2587-602.
5. Su S, Xiao R, Mi X, Xu X, Zhang Z, Wu J. Spatial determinants of hazardous chemicals in surface water of Qiantang River, China. *Ecol Indic* 2013; 24: 375-81. doi: 10.1016/j.ecolind.2012.07.015.

منصوریان و همکاران نیز گزارش نمودند که بالاترین راندمان حذف سرب و روی در فرایند EC در فاصله ۱ سانتی متری بین الکترودها بود.^(۳۶) معمولاً زمانی که فاصله بین الکترودها افزایش می یابد شدت جریان الکتریکی کاهش و در نتیجه تحرک یون های تولید شده کم تر می شود. در نتیجه، برای تجمع و تولید لخته به زمان بیش تری نیاز است.^(۳۷)

مطابق شکل (۲-ث) با ثابت نگه داشتن غلظت کادمیوم در یک مقدار معین، با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف افزایش یافت به طوری که در غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف در زمان های ۲۷/۱۵ و ۴۵ دقیقه، به ترتیب ۴۹ و ۷۹ درصد بود. با افزایش غلظت به بیش از مقدار ۷۵ میلی گرم بر لیتر، برای رسیدن به راندمان مشابه، زمان واکنش افزایش یافت. به طور معمول، کارایی حذف فلزات سنگین با غلظت یون های فلزی و هیدروکسید تولید شده در الکترودها رابطه مستقیم دارد. با افزایش زمان واکنش، غلظت یون های هیدروکسیدی منعقدکننده ها افزایش یافته و بدین ترتیب کارایی حذف فلزات سنگین بهبود می یابد.^(۳۸) نتایج بهینه سازی عددی نشان داد که در $pH=8/32$ غلظت کادمیوم ۶۵/۵ میلی گرم بر لیتر، دانسیته جریان ۲/۹۶۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، زمان واکنش ۵۴ دقیقه و فاصله ۰/۷۲۳ سانتی متر، کارایی حذف کادمیوم برابر با ۹۷/۵ درصد بود. نتایج آزمایش های انجام شده در شرایط بهینه برای راستی آزمایی مدل نشان داد که کارایی حذف کادمیوم ۹۸/۳ درصد است، بدین ترتیب مقدار خطا ۰/۸ و مقدار انحراف معیار $\pm 0/45$ بود. بنابراین می توان گفت که مدل درجه دوم به دست آمده بر داده ها برازش خوبی داشته و برای پیش بینی نتایج مناسب است.

در این مطالعه تمامی پاسخ های پیش بینی شده توسط مدل و نتایج حاصل از آزمایش ها با هم تطابق خوبی داشتند. بنابراین فرایند EC برای تصفیه فاضلاب هایی که حاوی این فلز سنگین هستند، مناسب است. همچنین این فرایند برای پیش تصفیه فاضلاب های صنعتی حاوی

6. Bernard A. Cadmium & its adverse effects on human health. *Indian J Med Res* 2008; 128: 557- 64.
7. Mathialagan T, Viraraghavan T. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *J Hazard Mater* 2002; 94(3): 291-303.
8. Zha XT, Zeng T, Li XY, Hu ZJ, Gao HW, Xie Z. Modeling and mechanism of the adsorption of copper ion onto natural bamboo sawdust. *Carbohydr Polym* 2012; 89(1): 185-92. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.02.069.
9. Hu CY, Lo SL, Kuan WH. High concentration of arsenate removal by electrocoagulation with calcium. *Sep Purif Technol* 2014; 126: 7-14. doi: 10.1016/j.seppur.2014.02.015.
10. El-Ashtouky ESZ, Zewail TM, Amin NK. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by electrocoagulation using a horizontal expanded Al anode. *J Desalin Water Treat* 2010; 20: 72-9. doi: 10.5004/dwt.2010.1127.
11. Gao HW, Zeng T, Pan LT, Chen L, Li ML, Yuan Y. Establishment of heterodinuclear replacement complexation and its application to direct of iron in natural water with dibromo-o-nitrophenylfluorone. *Microchimica Acta* 2007; 158(3): 335-44. doi: 10.1007/s00604-006-0677-9.
12. Vasudevan S, Lakshmi J, Jayaraj J, Sozhan G. Remediation of phosphate contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. *J Hazard Mater* 2009; 164(2-3): 1480-6. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.076.
13. Pallier V, Feuillade- Cathalifaud G, Serpaud B. Influence of organic matter on arsenic removal by continuous flow electrocoagulation treatment of weakly mineralized waters. *Chemosphere* 2011; 83(1): 21-8. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.01.038.
14. Harif T, Khai M, Adin A. Electrocoagulation versus chemical oagulation: coagulation / flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. *Water Res* 2012; 46(10): 3177-88. doi: 10.1016/j.watres.2012.03.034.
15. Takdastan A, Farhadi M, Salari J, Kayedi N, Hashemzadeh B, Mohammadi MJ, et al. Electrocoagulation process for treatment of detergent and phosphate. *Arch Hyg Sci* 2017; 6(1): 66-74. [In Persian]
16. Mollah M, Morkovsky P, Gomes JA, Kesmez M, Parga J, Cockee DL. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J Hazard Mater* 2004; 114(1-3): 199-210.
17. Gatsios E, Hahladakis JN, Gidarakos E. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. *J Environ Manage* 2015; 154: 117-27. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.02.018.
18. Akyol A. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination* 2012; 285: 91-9. doi: 10.1016/j.desal.2011.09.039
19. Mohajeri S, Aziz HA, Isa MH, Zahed MA, Adlan MN. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 749-58. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.099.
20. Ahmad AL, Ismail S, Bhatia S. Optimization of coagulation-flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology. *Environ Sci Technol* 2005; 39(8): 2828-34.
21. Yuliwati E, Ismail AF, Lau WJ, Ng BC, Mataram A, Kassim MA. Effects of process conditions in submerged ultrafiltration for

- refinery wastewater treatment: Optimization of operating process by response surface methodology. *Desalination* 2012; 287: 350-61.
22. Eugene W. Rice, Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri; managing editor Laura Bridgewater. *Standard methods for examination of water and wastewater*. Washington: American Public Health Association (Eds); 2012.
23. Assadi A, Emanjomah MM, Ghasemi M, Mohammadian Fazli M. Efficiency of electrocoagulation process for lead removal from wastewater. *J Qazvin Univ Med Sci* 2015; 18: 18-23. [In Persian]
24. Mohajeri S, Aziz HA, Isa MH, Zahed MA, Adlan MN. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 749-58. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.099.
25. Chou KW, Norli I, Anees A. Evaluation of the effect of temperature, NaOH concentration and time on solubilization of palm oil mill effluent (POME) using response surface methodology (RSM). *Bioresour Technol* 2010; 101(22): 8616-22. doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.101.
26. Montgomery DC, Runger GC, Hubele NF. *Engineering Statistics*. 5th ed New York: John Wiley & Sons Inc; 2011; 350-400.
27. Jamali HA, Dindarloo K, Nikpey A. Optimization of metal working fluids treatment using calcium chloride by response surface methodology. *J Qazvin Univ Med Sci* 2015; 19: 46-54. [In Persian]
28. Ghafari Sh, Hamidi AA, Isa MH, Zinatizadeh AA. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly aluminum chloride (PAC) and alum. *J Hazard Mater* 2009; 163: 650-6. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.090.
29. Escobar C, Soto-Salazar C, Toral MI. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *J Environ Manage* 2006; 81(4): 384-91.
30. Lu J, Li Y, Yin M, Ma X, Lin S. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electrogenerated Alions. *Chem Eng* 2015; 267: 86-92. doi: 10.1016/j.ccej.2015.10.011.
31. Ghernaout D, Ghernaout B. On the controversial effect of sodium sulphate as supporting electrolyte on electrocoagulation process: a review. *J Desalin and Water Treat*. 2011; 27(1-3): 243-54.
32. Mechelhoff M, Kelsall GH, Graham N. Electrochemical behaviour of aluminium in electrocoagulation processes. *J Chem Eng Sci* 2013; 95: 301-12. doi: 10.1016/j.ces.2013.03.010.
33. Vasudevan S, Lakshmi J, Sozhan G. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *J Hazard Mater* 2011; 192(1): 26-34. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.081.
34. Zaied M, Bellakhal N. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. *J Hazard Mater* 2009; 163(2-3): 995-1000. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.115.
35. Kobya M, Ulu F, Gebologlu U, Demirbas E, Oncel MS. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: different connection modes and Fe-Al electrodes. *Sep Purif Technol* 2011; 77: 283-93. doi: 10.1016/j.seppur.2010.12.018.

36. Jafari Mansoorian H, Mahvi AH, Jonidi Jafari A. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. *Sep Purif Technol* 2014; 135: 165-75. doi: 10/1016/j.seppur.2014.08.012.

37. Modirshahla N, Behnajady MA, Mohammadi-Aghdam S. Investigation of the effect of different electrodes and their

connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation. *J Hazard Mater* 2008; 154(1-3): 778-86.

38. Vasudevan S, Lakshmi J, Sozhan G. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *J Hazard Mater* 2011; 192(1): 26-34. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.081.

Archive of SID