

بررسی مقایسه‌ای راندمان فرایند الکتروپرسولفات و فرایند الکتروفنتون در حذف فنل از محیط‌های آبی

علیرضا رحمانی^۱، سمیه اکبری^۲، فهیمه زمانی^۳، زینب معصومی^۳، رویا هراتی^۳، حلیمه الماسی^۴، امیر شعبانلو^۳

۱- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 ۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کارشناس آزمایشگاه، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی البرز، کرج، ایران
 ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 ۴- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 (نویسنده مسئول) ۰۹۱۳۱۸۰۱۸۱۵ h.almasi14@yahoo.com

(دریافت ۹۳/۴/۴ پذیرش ۹۳/۱۰/۳۰)

چکیده

فنل یا هیدروکسی بنزن یکی از هیدروکربن‌های آروماتیک سمی است. این ترکیب از طریق دفع فاضلاب تعدادی از صنایع باعث آلودگی محیط زیست و به‌ویژه منابع آبی می‌شود. در این پژوهش حذف فنل در محلول‌های آبی به‌روش الکتروپرسولفات و الکتروفنتون با استفاده از الکتروده آهن مورد مطالعه قرار گرفت. در این پژوهش، یک راکتور منقطع الکتروشیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی مجهز به چهار الکتروده و منبع برق مستقیم مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایش‌های انجام شده اثر پارامترهای مؤثر عملیاتی مانند pH اولیه، دانسیته جریان و غلظت اولیه فنل، غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و پرسولفات بر راندمان حذف فنل بررسی شد. نتایج نشان داد که فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفنتون قادر به حذف فنل با راندمان ۹۳/۹۹ و ۹۵/۱۸ درصد در شرایط عملیاتی pH برابر ۳، غلظت اولیه فنل ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در غلظت ۰/۴ میلی‌مولار پراکسید هیدروژن و پرسولفات با دانسیته جریان ۰/۷ + آمپر در دسی‌متر مربع در زمان ۴۵ دقیقه می‌باشند. همچنین با افزایش مقدار پرسولفات و پراکسید هیدروژن از ۰/۴ به ۰/۸ میلی‌مولار در فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفنتون به ترتیب راندمان از ۹۵/۱۸ و ۹۳/۹۹ به ۴۳ و ۸۵ درصد کاهش پیدا کرده است. نتایج پژوهش نشان می‌دهد که فرایندهای الکتروپرسولفات و الکتروفنتون در حذف فنل دارای راندمان حذف یکسانی بوده و به‌طور کلی تلفیق فرایند الکتروشیمیایی و پرسولفات به‌منظور تولید الکتریکی آهن و فعال‌سازی پرسولفات دارای توانایی بیشتری در مقایسه با استفاده مجزا از این فرایندها است.

واژه‌های کلیدی: الکتروفنتون، الکتروپرسولفات، فنل، آند آهن

۱- مقدمه

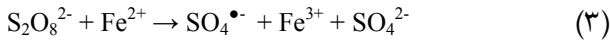
اکسیداسیون مرطوب، جذب با کربن فعال و اکسیداسیون شیمیایی است [۳ و ۵]. محدودیت‌ها و نواقص موجود در این فرایندها با کاربرد فناوری‌های جایگزین بهبود می‌یابد. یکی از این فناوری‌ها، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۲ است که با توجه به ویژگی‌هایی که دارند، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید اکسیدان‌های قوی نظیر رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) عمل می‌کنند، پتانسیل اکسیداسیون این رادیکال برابر $E^0 = 2.8 \text{ V}$ است که تنها از پتانسیل اکسیداسیون فلونور کمتر است، OH^\bullet در مدت زمان کوتاه و به‌صورت غیر انتخابی آلاینده‌های آلی را تجزیه می‌کند و در پایان، مواد آلی در مواجهه با OH^\bullet به ترکیبات غیر سمی نظیر آب و دی‌اکسید کربن تجزیه می‌شوند [۶]. از دیگر روش‌های جدید حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب می‌توان به فرایند فنتون اشاره کرد [۷]. در این فرایند که

با توجه به رشد جوامع امروزی، تصفیه فاضلاب صنعتی بسیار مهم است. در میان آلاینده‌های سمی فاضلاب صنعتی، فاضلاب حاوی فنل به دلیل زیست تخریب‌پذیری پایین و سمیت بالا از جمله مشکلات جدی محیط زیست محسوب می‌شود [۱]. صنایع مختلف از جمله پالایش نفت، تولید زغال کک، تولید پلاستیک، کاغذ، صنایع سرامیک، فرایندهای رزین و فولاد صناعی هستند که به‌طور عمده در پساب خروجی آنها فنل در غلظت‌های مختلفی وجود دارد [۲ و ۳]. به همین دلیل سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ فنل را در گروه آلاینده‌های دارای اولویت طبقه‌بندی کرده و خواستار کاهش غلظت آن به کمتر از ۱ میلی‌گرم در لیتر در پساب خروجی از صنایع است [۴]. روش‌های متنوعی برای حذف فنل از پساب صنایع وجود دارد که شامل روش‌های بیولوژیکی، استخراج،

² Advanced Oxidation Processes (AOPs)

¹ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

فعال‌کننده نیاز به مقدار زیاد آهن، تولید زیاد لجن، خارج شدن Fe^{2+} از واکنش با پرسولفات بعد از اکسید شدن به آهن فریک (Fe^{3+}) و مصرف رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ در غلظت‌های بالا است [۱۴، ۱۵ و ۱۶].



رانگ و همکاران طی پژوهشی کارایی فرایند پرسولفات فعال شده با یون‌های Fe^{2+} در حذف رنگ آزو اورنج جی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که شرایط بهینه حذف رنگ در pH برابر ۳/۵، غلظت ۰/۱ میلی‌مول، مدت زمان ۳۰ دقیقه، غلظت ۴ میلی‌مول $S_2O_8^{2-}$ و Fe^{2+} برابر ۹۹ درصد بوده است [۱۷]. یانگ و همکاران طی پژوهشی تجزیه ۴ و ۲ دی نیتروتولون با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در فعال‌سازی پرسولفات را مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داد که pH مورد مطالعه در محدوده ۳ تا ۳/۲ بوده است. همچنین نتیجه مطالعه حاکی از تأثیرگذاری بیشتر Fe^0 نسبت به استفاده مستقیم Fe^{2+} در فعال‌سازی پرسولفات و حذف آلاینده مورد نظر است [۱۸].

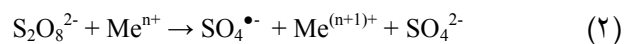
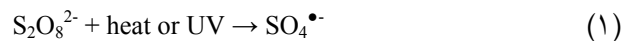
جی و همکاران طی پژوهشی فرایند الکترو/آهن/پرسولفات برای حذف رنگ اسید اورنج ۷ را بررسی کردند. در این پژوهش همراه کردن فرایند الکتروشیمیایی با معرف $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ کارایی را افزایش داده است. همچنین آند و کاتد به ترتیب تیتانیم/روییدیم-ایریدیم و استیل زنگ زن بود [۱۹]. با توجه به مزایا و ویژگی‌های خاص فرایندهای الکتروشیمیایی در حذف ترکیبات آلی سمی، هدف از این پژوهش بررسی کارایی فرایند الکتروپرسولفات و فرایند الکتروفنتون با آند آهن در تجزیه فنل از محیط‌های آبی بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و وسایل

فنل با خلوص ۹۹/۵ درصد، هیدروکسید آمونیم ۰/۵ نرمال، فری سیانید پتاسیم، ۴-آمینوآنتی‌پیرین، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، دی پتاسیم هیدروژن فسفات، پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک، سولفات سدیم و پتاسیم پرسولفات از شرکت مرک^۱ آلمان تهیه شد. دستگاه دیجیتالی همسو کننده جریان برق مدل PS-405، pH متر دیجیتالی و اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت هچ^۲ آلمان استفاده شد.

در دسته فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته قرار می‌گیرد. حذف آلاینده در حضور هم‌زمان یون‌های آهن و پراکسید هیدروژن انجام می‌گیرد [۸]. ارزان بودن، مصرف کمتر انرژی و در دسترس بودن از جمله محاسن این روش در حذف آلاینده‌هاست [۸ و ۹]. فرایند الکتروفنتون فرایندی است که در آن تأمین آهن از طریق فرایند الکتروشیمیایی امکان‌پذیر است. در این فرایند یون‌های آهن به صورت الکترونیکی و از طریق الکتروود آهن تولید می‌شود [۸]. در فرایند الکتروفنتون در حضور آهن دو ظرفیتی که از الکترودهای کاتدی تولید می‌شود، پراکسید هیدروژن تحت تأثیر قرار می‌گیرد و رادیکال‌های پر قدرت هیدروکسیل تولید می‌شود که توانایی اکسیداسیون آلاینده‌های مختلف را به اجزای بی‌خطر دارد [۸]. لازم به ذکر است، ملکوتیان و همکاران از این فرایند برای حذف COD و رنگ راکتیو بلو ۱۹ استفاده کردند و شرایط بهینه برای حذف ۱۰۰ درصد رنگ در pH برابر ۴ و غلظت ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر Fe^{2+} و زمان ماند ۶۰ دقیقه به دست آمد [۱۰]. در سال‌های اخیر ترکیبی به نام پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ ولت، شناخته و معرفی شده است که قادر است ترکیبات آلی سمی و مقاوم را اکسید کند. در پژوهش‌های مختلف ارزان بودن، اکسیداسیون غیر انتخابی ترکیبات آلی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابجایی و ذخیره‌سازی از مزایایی است که در استفاده از این ماده نشان داده شده است [۱۱]. صرف‌نظر از این مزایا، پژوهش‌های گسترده در زمینه کاربرد پرسولفات نشان داده است که در دمای اتاق، توانایی پرسولفات برای تجزیه مواد آلی کم و با سرعتی آهسته انجام می‌شود، لذا برای تسریع فرایند اکسیداسیون با پرسولفات لازم است عملیات فعال‌سازی انجام گیرد. فعال‌سازی پرسولفات به‌عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته با حرارت، نور UV و فلزات واسطه (Me^{2+}) انجام می‌شود. محصول نهایی عملیات فعال‌سازی، تولید رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۶ ولت است. واکنش‌های ۱ و ۲ فعال‌سازی حرارتی و شیمیایی $S_2O_8^{2-}$ را نشان می‌دهند [۱۲ و ۱۳]

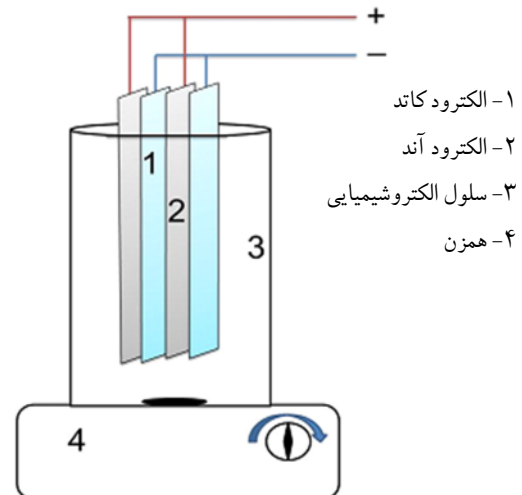


در میان فلزات واسطه‌ای که برای فعال‌سازی پرسولفات استفاده می‌شود، بیشترین کاربرد مربوط به آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) است. واکنش ۳ این فرایند را نشان می‌دهد. معایب کاربرد این

¹ Merck
² HACH

۲-۲- مشخصات پایلوت و روش کار

پایلوت مورد نظر که طرح شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است، از یک راکتور الکتروشیمیایی جریان منقطع و از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۲۵۰ میلی‌لیتر حاوی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر نمونه، چهار الکتروود آهن شامل دو الکتروود آند و دو الکتروود کاتد، یک در میان با فاصله ۲۰ میلی‌متر از هم به صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شده و در هر مرحله از پژوهش الکتروودها به صورت دو به دو به مولد جریان الکتروسیسته از نوع DC متصل شد. میزان دانسیته الکتریکی مورد استفاده در مقدار ۰/۰۶ تا ۰/۱۲ آمپر بر دسی مترمربع بود. برای بهبود خاصیت یونی محلول، نمونه‌های حاوی غلظت مورد نظر از آب مقطر به همراه سولفات سدیم به مقدار ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در تمام آزمایش‌ها تهیه شد. همچنین نمونه حاوی غلظت‌های مورد نظر از فنل ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، با استفاده از محلول استوک برابر ۱ گرم در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد. همچنین غلظت‌های مورد نیاز پراکسید هیدروژن و پرسولفات از ۰/۱ تا ۰/۸ میلی‌مول به صورت دستی و جریان منقطع وارد راکتور شد. بعد از شروع به کار، محتویات داخل راکتور، توسط مگنت مغناطیسی سرعت ۶۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. مقدار جذب فنل باقیمانده در نمونه‌ها طبق دستورالعمل کتاب استاندارد متد (5530D) با روش نورسنجی مستقیم توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج ۵۰۰ نانومتر قرائت شد [۲۰]. به منظور کاهش خطاهای آماری در این پژوهش، هر آزمایش سه بار تکرار شد و مقدار متوسط برای اندازه‌گیری‌ها گزارش شد.



شکل ۱- طرح شماتیک راکتور الکتروشیمیایی در فرایند الکتروفتون الکتروپرسولفات

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر تغییرات pH اولیه در راندمان فرایند EPS و EF

نتایج حاصل از تأثیر pH در میزان حذف فنل در شکل ۲ نشان داده شده است. بیشترین راندمان هر دو فرایند در حذف فنل، در pH برابر ۳ به دست آمد. در این شرایط راندمان فرایند الکتروفتون ۹۳/۹۹ و فرایند الکتروپرسولفات ۹۵/۱۸ درصد به دست آمد. با افزایش pH نمونه‌های مورد پژوهش، کارایی حذف در فرایند الکتروفتون به طور چشمگیری کاهش پیدا کرد، و در فرایند الکتروپرسولفات با افزایش pH از ۷ به ۱۰ راندمان به میزان تقریباً ۱۰ درصد افزایش داشت.

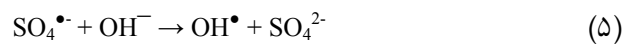
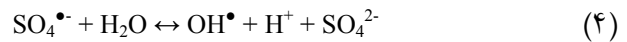
در این فرایند و سایر فرایندهای الکتروشیمیایی، تأثیرگذارترین پارامتر در کارایی، pH محلول است. pH تأثیر مستقیم در مدت پایداری پراکسید هیدروژن، میزان تولید رادیکال هیدروکسیل و تعیین گونه و حالت آهن موجود در محلول دارد [۱۰]. فرایند فنون و فرایندهای برگرفته از آن، نظیر فرایند الکتروفتون در محلول‌های اسیدی با pH ۲ تا ۴ انجام می‌شود [۲۱، ۲۲، ۲۳]. در pH‌های بالا به ویژه بالای ۵، کارایی فرایند به شدت کاهش می‌یابد، زیرا پراکسید هیدروژن در محیط‌های قلیایی به دلیل ناپایداری در ساختار، سریع به آب و دی اکسید کربن تجزیه می‌شود. همچنین افزایش pH باعث کاهش پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل خواهد شد [۲۴ و ۲۵]. در pH‌های بالای ۴ یون‌های Fe^{2+} به گونه فریک (Fe^{3+}) تبدیل می‌شود. با افزایش بیشتر pH، یون‌های Fe^{3+} به صورت هیدراکسید فریک ($Fe(OH)_3$) و اوکسی هیدراکسید فریک ($FeOOH^{2+}$) رسوب کرده و تولید لجن را افزایش می‌دهند؛ همچنین یون‌های آهن تنها در حالت محلول توانایی شرکت در واکنش فنون را دارند و با افزایش pH، آهن به فرم کلوئیدی در می‌آید و از واکنش فنون خارج می‌شود. به عبارت دیگر آهن تنها به شکل Fe^{2+} و حالت محلول در فرایند فنون شرکت می‌کند [۲۱]. همچنین بازسازی Fe^{2+} به عنوان عامل مورد نیاز در فرایند، توسط واکنش ۳ تنها در pH‌های ۲ تا ۴ انجام می‌شود [۲۶]. با افزایش pH به حدود ۹ تقریباً فرایند الکتروفتون متوقف و فرایند انعقاد جایگزین خواهد شد و در نتیجه راندمان، کاهش بیشتری پیدا خواهد کرد [۲۳ و ۲۷].

در فرایند $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ مطابق واکنش ۳ همانند کاربرد معرف فنون، واکنش‌های مربوط به تغییر گونه و حالت آهن صادق است [۱۷ و ۲۱]. در این شرایط نیز با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه‌های اوکسی هیدراکسید فریک ($Fe(OH)_3^{\bullet}$ ، $Fe(OH)_4^-$ ، $Fe(OH)_3^{\bullet}$ و $Fe_2(OH)_3^{4+}$) تولید می‌شود که این گونه از آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ دارند [۲۸]. محصول

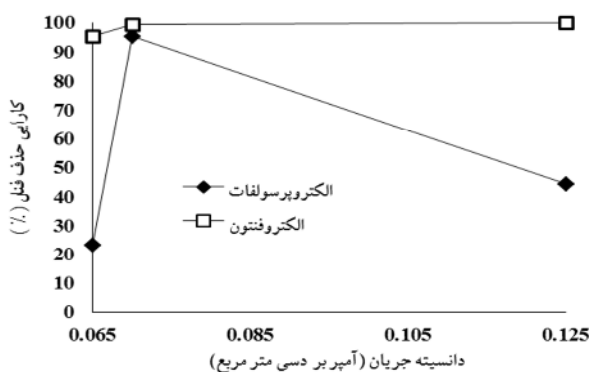
۲-۳- تأثیر تغییرات دانسیته جریان در راندمان فرایند EPS و EF
تأثیر تغییرات دانسیته جریان در محدوده ۰/۰۶۵ تا ۰/۱۲۵ آمپر بر دسی متر مربع در راندمان این دو فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است. در فرایند الکتروفتون افزایش دانسیته جریان از ۰/۰۶۵ به ۰/۰۷ آمپر بر دسی متر مربع، راندمان را از حدود ۹۰ به ۹۳/۹۹ درصد افزایش داد. این در حالی است که برای فرایند الکتروپرسولفات راندمان از ۲۳ به ۹۵ درصد افزایش یافت و با افزایش بیشتر دانسیته جریان از ۰/۰۷ به ۰/۱۲۵ آمپر بر دسی مترمربع، راندمان فرایند از ۹۵ به ۴۳ درصد کاهش یافت.

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در فرایندهای الکتروشیمیایی، دانسیته جریان است. مهم‌ترین دلیل حذف بیشتر فنل با افزایش دانسیته جریان، به افزایش مقدار آهن اکسید شده در فرایند الکتروشیمیایی و تولید بیشتر مقدار رسوبات و لخته‌های هیدراکسید فریک برای حذف آلاینده‌ها مربوط است. به علاوه با افزایش دانسیته جریان، دانسیته حباب‌های تشکیل شده طی فرایند، افزایش یافته و اندازه آنها کاهش می‌یابد که این امر حذف سریع‌تر و بیشتر آلاینده‌ها را به دنبال خواهد داشت [۸ و ۲۳]. دلیل استفاده از دانسیته جریان ثابت در پژوهش حاضر این است که با کنترل دانسیته جریان وارد بر سطح الکتروود آند قربانی مورد استفاده، کنترل تولید یون آهن مورد نیاز به طریق الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد؛ بنابراین میزان تولید آهن تحت تاثیر دانسیته جریان عبوری از سلول‌های الکتروشیمیایی است. برای کنترل اثر غلظت آهن در کنترل سرعت واکنش، دانسیته جریان ثابتی به سطح الکترودها وارد می‌شود تا تولید آهن از طریق آند قربانی با سرعتی ثابت و در دانسیته جریان ثابتی انجام شود و راهبری سیستم تحت شرایط کنترل شده انجام پذیرد [۳۰ و ۳۱]. نتایج سایر پژوهش‌ها نشان می‌دهد که راندمان حذف و سرعت واکنش با افزایش دانسیته

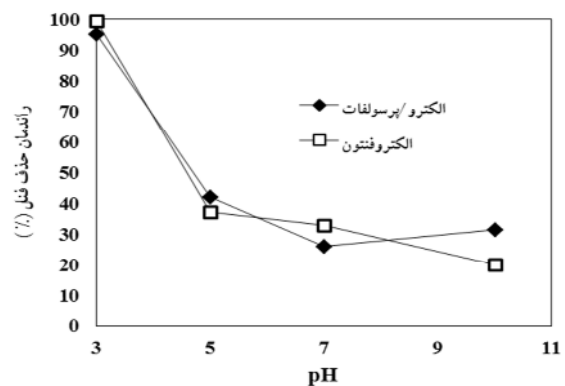
فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ با Fe^{2+} که به تولید رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ منجر می‌شود، با تغییر pH تا حدودی تغییر می‌کند و واکنش را به سمت تولید OH^{\bullet} سوق می‌دهد که این واکنش‌ها در شرایط قلیایی بیشتر اتفاق می‌افتد (واکنش ۴ و ۵). لذا عامل اصلی تعیین رادیکال غالب در فرایند $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ کاملاً به pH مرتبط است و در pH های کمتر از ۷ به ویژه pH برابر ۳ تا ۵، برتری با رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ است (واکنش ۳). در pH بین ۷ تا ۹ حضور هر دو رادیکال مطابق واکنش ۴ مشاهده می‌شود. در شرایط بسیار قلیایی به ویژه pH های بالای ۱۲، رادیکال OH^{\bullet} مطابق واکنش ۵ برتری دارد. از آنجا که در شرایط قلیایی پتانسیل اکسیداسیون OH^{\bullet} به شدت کاهش پیدا می‌کند، کارایی فرایند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش می‌یابد و از جنبه میزان پایداری رادیکال در محیط آبی، پایداری رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ از OH^{\bullet} بسیار بیشتر است [۲۷].



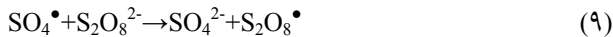
در پژوهش‌های خطایی و همکاران نیز مشخص شد با افزایش pH از ۳ به ۵ راندمان حذف رنگ اسید بلو ۹ از ۹۰ درصد به ۳۸ درصد کاهش پیدا کرده است [۱۲]. با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه‌های اوکسی هیدروکسیدفریک شامل $Fe(OH)_4^-$ ، $Fe(OH)_3^{3+}$ ، $Fe(OH)_3^{\bullet}$ و $Fe_2(OH)_3^{4+}$ تولید می‌شود، این گونه آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ دارد [۲۸]. رآو و همکاران در بررسی تجزیه کاربامازین با فرایند $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ به این نتیجه رسیدند که pH بهینه در فرایند، برابر ۳ است [۲۹].



شکل ۳- تأثیر تغییرات دانسیته جریان الکتریکی در راندمان فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفتون (فنل برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ۴۵ دقیقه، pH برابر ۳، و H_2O_2 و $K_2S_2O_8$ برابر ۰/۴ میلی‌مولار)



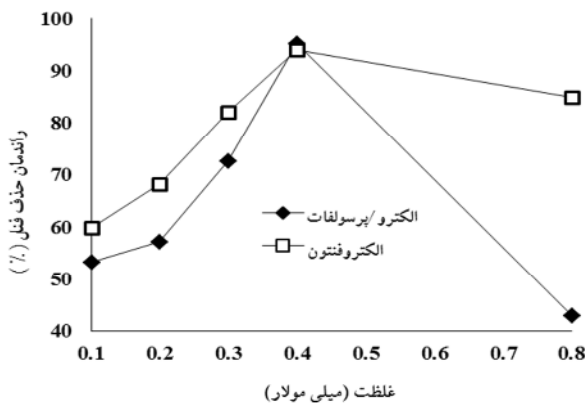
شکل ۲- تأثیر تغییرات pH اولیه در راندمان فرایند الکتروفتون و الکتروپرسولفات (فنل برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ۴۵ دقیقه، دانسیته جریان ۰/۰۷ آمپر بر دسی متر مربع، H_2O_2 و $K_2S_2O_8$ برابر ۰/۴ میلی‌مولار)



صیدمحمدی و همکاران در بررسی توام امواج مایکروویو و پرسولفات در حذف پنتاکلروفنل به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت ماده اکسیدکننده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و با افزایش غلظت پرسولفات به بیش از ۰/۰۲ مول در لیتر، روند معکوس در حذف ماده آلی مشاهده می‌شود [۳۵].

۳-۴- تأثیر تغییرات غلظت اولیه فنل در کارایی فرایند EPS و EF

شکل ۵ مقایسه تأثیر تغییرات غلظت فنل در راندمان فرایند الکتروفنتون و فرایند الکتروپرسولفات را نشان می‌دهد. در هر دو فرایند با افزایش غلظت فنل موجود در نمونه، راندمان فرایند کاهش یافته است.



شکل ۴- تأثیر تغییرات غلظت H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ به ترتیب در راندمان فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات (فنل برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ۴۵ دقیقه، pH برابر ۳، دانسیته جریان ۰/۰۷ آمپر بر دسی مترمربع)

افزایش غلظت فنل، به‌عنوان آلاینده در این پژوهش، کاهش کارایی را به‌دنبال داشت و علت آن بالا بودن غلظت ماده آلی در محیط است که موجب مصرف بیشتر ماده اکسیدان و افزایش زمان انجام تصفیه کامل می‌شود. بنابراین با افزایش غلظت، راندمان فرایند کاهش می‌یابد. از طرفی پایین بودن غلظت ماده آلی در محیط نیز باعث کاهش بازده فرایند می‌شود. در این حالت وجود مقدار بیشتر ماده اکسیدکننده در محیط تأثیر منفی بر بازده فرایند دارد. به این صورت که هنگامی که غلظت یون‌های پرسولفات و پراکسید هیدروژن در محیط نسبت به غلظت فنل افزایش یابد، با رادیکال‌های هیدروکسیل کمپلکس پایداری را تشکیل می‌دهد و بنابراین مقدار رادیکال‌های آزاد محیط کاهش یافته و در نتیجه

جریان افزایش می‌یابد که نتایج آن با این پژوهش همخوانی دارد و رابطه مستقیم افزایش بازده حذف با افزایش دانسیته جریان توجیه می‌شود [۳۲].

۳-۳- تأثیر تغییرات غلظت H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ به ترتیب در راندمان فرایند EPS و EF

شکل ۴- تأثیر تغییرات غلظت H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ در محدوده ۰/۱ تا ۰/۸ میلی‌مول را نشان می‌دهد. بیشترین راندمان هر دو فرایند در غلظت ۰/۴ میلی‌مولار ماده اکسیدکننده به‌دست آمده است. در محدوده کمتر و بیشتر از این مقدار، کارایی فرایند الکتروفنتون و فرایند الکتروپرسولفات کاهش یافته است. در مورد تأثیر پراکسید هیدروژن، باید به این موضوع اشاره کرد که تنها منبع تولید OH^\bullet در فرایند فنتون و الکتروفنتون، پراکسید هیدروژن است. این ماده یا به‌صورت دستی به راکتور اضافه می‌شود و یا از طریق انتشار اکسیژن در سطح کاتد تولید می‌شود. افزایش مقدار این ماده تا حد خاصی، باعث افزایش غلظت OH^\bullet و در نتیجه افزایش راندمان فرایند خواهد شد [۳۳]. افزایش بیش از حد این ماده کارایی را کاهش می‌دهد زیرا در غلظت‌های بالا نقش رباینده رادیکال^۱ دارد. این ویژگی باعث مصرف رادیکال‌ها خواهد شد که در واکنش‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. واکنش ۵ اثر مستقیم افزایش پراکسید هیدروژن است. محصول این واکنش تولید رادیکال هیدروپراکسید (HO_2^\bullet) است و به‌طور غیر مستقیم در واکنش ۶ مصرف‌کننده OH^\bullet است و در نتیجه کارایی کاهش بیشتری پیدا می‌کند [۲۳].



زمانی که غلظت یون پرسولفات افزایش می‌یابد، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل بیشتری قادر به حمله به ترکیبات آروماتیک هستند، بنابراین بازده حذف افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به بیش از حد بهینه، منجر به تولید آنیون‌های پرسولفاتی می‌شود که بدون رادیکال SO_4^\bullet فعال هستند. همچنین طبق واکنش ۸ و ۹ واکنش‌های رادیکال-رادیکال، قبل از واکنش‌های رادیکال-ترکیبات آلی رخ می‌دهد و SO_4^{2-} به‌وسیله یون پرسولفات نقش رادیکال اسکاوتجر را دارد که مانع تولید OH^\bullet شده بنابراین باعث کاهش بازدهی فرایند می‌شود [۳۴].

¹ Radical Scavenger

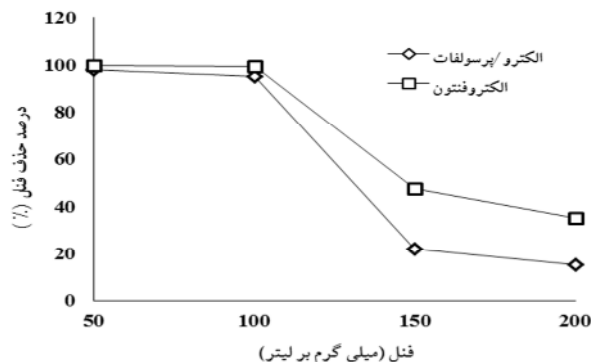
بازده فرایند کاهش می‌یابد [۳۶]. به عبارت دیگر افزایش غلظت آلاینده در شرایط ثابت عملیاتی، به دو دلیل عمده کارایی را کاهش می‌دهد و در مقدار ثابت OH^\bullet با افزایش غلظت آلاینده میزان تماس و مواجهه کاهش می‌یابد [۳۷]. گزارش سایر پژوهش‌های همسو حاکی از همین نتایج بوده است. ملکوتیان و همکاران نیز در پژوهش خود به کاهش راندمان فرایند الکتروفتون در برابر افزایش غلظت آلاینده رنگ راکتیو بلو ۱۹ اشاره داشته‌اند [۱۰].

۳-۵- بررسی تأثیر مجزا H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ و فرایند الکتروشیمیایی در حذف فنل

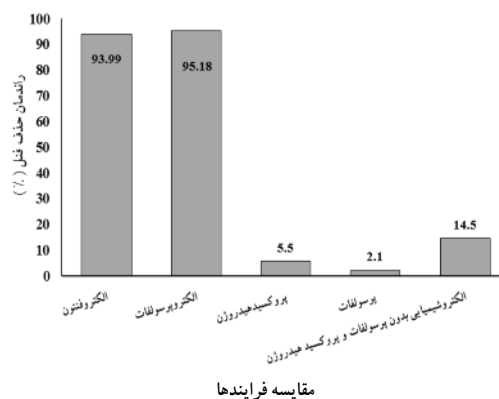
به منظور مشخص کردن تأثیر همزمان شدن کاربرد فرایند الکتروشیمیایی با الکتروکود آند آهن با H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ نمونه‌هایی با غلظت فنل ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و استفاده شد که نتایج در شکل ۶ قابل مشاهده است. کمترین راندمان مربوط به کاربرد مجزا $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ است. همچنین فرایند الکتروشیمیایی بدون حضور H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ تنها ۱۴/۵ درصد فنل را بعد از ۴۵ دقیقه حذف می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد راندمان هر دو فرایند، با افزایش pH کاهش می‌یابد. تأثیر غلظت H_2O_2 و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ بر راندمان فرایند دوگانه است. همچنین تلفیق فرایند $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ با فرایند الکتروشیمیایی، به منظور تولید الکتریکی آهن و فعال‌سازی پرسولفات، دارای توانایی بیشتری در مقایسه با استفاده مجزا از این فرایندهاست و به‌طور کلی فرایند الکتروپرسولفات و فرایند الکتروفتون در حذف فنل دارای راندمان حذف یکسانی هستند.



شکل ۵- تأثیر تغییرات غلظت فنل در راندمان فرایند الکتروفتون و الکتروپرسولفات (فنل برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ۴۵ دقیقه، pH برابر ۳، دانسیته جریان ۰/۰۷ آمپر بر دسی متر مربع، H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ برابر ۰/۴ میلی‌مولار)



شکل ۶- بررسی تأثیر مجزا H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ و فرایند الکتروشیمیایی در حذف فنل (فنل برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ۴۵ دقیقه، pH برابر ۳، دانسیته جریان ۰/۰۷ آمپر بر دسی متر مربع، H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ برابر ۰/۴ میلی‌مولار)

۵- مراجع

- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., and Arrigh, L. (2008). "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments." *J. of Hazardous Materials*, 160(2), 265-288.
- Babuponnusami, A., and Muthukumar, K. (2011). "Degradation of phenol in aqueous solution by fenton, sono-fenton and sono-photo-fenton methods." *CLEAN-Soil, Air, Water*, 39(2), 142-147.
- Abdelwahab, O., Amin, N. and Ashtouky, Z. (2009). "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 163(2), 711-716.
- Kermani, M., Gholami, M., Gholizodeh, A., and Farzadkia, M. (2012). "Effectiveness of rice husk ash in removal of phenolic and nbsp; compounds from aqueous solutions, equilibrium and kinetics studies." *Iranian Journal of Health and Environment*, 5(1), 107-120. (In Persian)
- Santos, A., Santos, Y. P., Gomis, S., and Ruiz, G. (2006). "Reaction network and kinetic modeling of wet oxidation of phenol catalyzed by activated carbon." *Chemical Engineering Science*, 61(8), 2457-2467.

6. Karimi, A., Mahdizadeh, F., and Eskandarian, M. (2012). "Enzymatic in-situ generation of H_2O_2 for decolorization of acid blue 113 by fenton process." *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18(1), 89-94.
7. Fan, Y., Ai, Z., and Zhang, L. (2010). "Design of an electro-fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment." *Journal of Hazardous Materials*, 176(1), 678-684.
8. Seid Mohammadi, A., Mehralipour, J., Shabanlo, A., and Mobarakian, A. (2013). "Comparing the electrocoagulation and electro-fenton processes for removing nitrate in aqueous solution for Fe electrodes." *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 23(104), 56-67.
9. Lacasa, E., Cañizares, P., Sáez, C., Fernandez, F., and Rodrigo, M. (2011). "Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation." *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1012-1017.
10. Malakootian, M., Asadi, M., and Mahvi, A. (2013). Evaluation of electro-fenton process performance for COD and reactive blue 19 removal from aqueous solution." *Iranian Journal of Health and Environment*, 5(4), 433-444. (In Persian).
11. Hou, L., Zhang, H., and Xue, X. (2012). "Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water." *Separation and Purification Technology*, 84 (0), 147-152.
12. Khataee, A. (2009). "Application of central composite design for the optimization of photo-destruction of a textile dye using UV/ S_2O_8 2-process." *Polish Journal of Chemical Technology*, 11 (4), 38-45.
13. Li, S-X., and Hu, W. (2011). "Decolourization of acid chrome blue K by persulfate." *Procedia Environmental Sciences*, 10, 1078-1084.
14. Ghauch, A., Ayoub, G., and Naim, S. (2013). "Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe0 in aqueous solution." *Chemical Engineering Journal*, 228(0), 1168-1181.
15. Ghauch, A., Tuqan, A.M. (2012). "Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/ H_2O systems: Kinetics and products." *Chemical Engineering Journal*, 183 (0), 162-171.
16. Lin, Y-T., Liang, C., and Hen, J.H. (2011). "Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol." *Chemosphere*, 82(8), 1168-1172.
17. Xu, X-R., and Li, X-Z. (2010). "Degradation of azo dye orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion." *Separation and Purification Technology*, 72 (1), 105-111.
18. Oh, S-Y., Kang, S-G., and Chiu, P-C. (2010). "Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron." *Science of the Total Environment*, 408(16), 3464-3468.
19. Wu, J., Zhang H., and Quin, J. (2010). "Degradation of acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/ Fe_2^+ /peroxydisulfate process." *Journal of Hazardous Materials*, 215-216(0), 138-145.
20. APHA, AWWA, WEF. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st Ed., American Public Health Association (APHA), Washington, D.C.
21. Masomboon, N., Ratanatamskul, C., and Lu, M. (2010). "Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent." *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 92-98.
22. Wang, C.T., Chou, W.L., Chang, M., and Kuo, Y. (2010). "COD removal from real dyeing wastewater by electro-fenton technology using an activated carbon fiber cathode." *Desalination*, 253(1), 129-134.
23. 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), 380-387.
24. Nidheesh, P.V., and Gandhimathi, R. (2012). "Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview." *Desalination*, 299 (0), 1-15.

25. Shemer, H., and Linden, K.G. (2006). "Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment." *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 553-559.
26. Ramirez, J.H., Duarte, F.M., Martins, F.G., and Costa, C.A. (2009). "Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation." *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 394-404.
27. Romero, A., Santos, A., Vicente, F., and González, C. (2010). "Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage." *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 257-265.
28. Zhou, L., and Zheng, W., (2013). Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system." *Journal of Hazardous Materials*, 263, 2(0), 422-430.
29. Rao, Y.F., Qu, L., Yang, H., and Chu, W. (2014). "Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process." *Journal of Hazardous Materials*, 268, 23-32.
30. Li, C-W., Chen, Y-M., Chiou, Y.C., and Lin, C.K. (2007). "Dye wastewater treated by fenton process with ferrous ions electrolytically generated from iron-containing sludge." *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 570-576.
31. 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 Electroanalytical Chemistry*, 615(2), 165-174.
32. Mollah, M.Y., Pathak, S.R., and Patil, P.K. (2004). "Treatment of Orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes." *Journal of Hazardous Materials*, 109 (1), 165-171.
33. Ting, W-P., Lu, M-C., and Huang, Y.H. (2009). "Kinetics of 2, 6-dimethylaniline degradation by electro-fenton process." *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1484-1490.
34. Hou, L., and Zhang, H., and Xue, X. (2012). "Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water." *Specific Purification Technology*, (84), 147-152.
35. Asgari, Gh., Chavoshani, A., Seid-mohammadi, A., and Rahmani, A. (2013). "Removal of pentachlorophenol using microwave assisted persulfate from synthetic wastewater." *Journal of Water and Wastewater*, Vol. 25 No. 3(91), 29-37. (In Persian)
36. Boukari, S.O., Pellizzari, F., and Karpel Vel Leitner, N. (2011). "Influence of persulfate ions on the removal of phenol in aqueous solution using electron beam irradiation." *Journal of Hazardous Materials*, 185(2), 844-851.
37. Zazouli, M.A., and Taghavi, M. (2012). "Phenol removal from aqueous solutions by electrocoagulation technology using iron electrodes: Effect of some variables." *Journal of Water Resource and Protection*, 4(11), 980-983.