

مدل سازی تصفیه الکتروشیمیایی فنل و پیش بینی میزان مصرف انرژی

نجمه خبازی^۱ سوسن روشن ضمیر^۲

(دریافت ۹۰/۱/۳۰ آخرین اصلاحات دریافتی ۹۱/۴/۱۷ پذیرش ۹۱/۶/۲۶)

چکیده

فنل آلاینده‌ای سرسخت در مقابل تصفیه‌های فیزیکی-شیمیایی و بیولوژیکی است که در پساب بسیاری از صنایع وجود دارد و به شدت محیط زیست را به خطر می‌اندازد. لذا، فرایندهای اکسایش پیشرفته به عنوان فرایندهای مؤثر برای تصفیه پساب‌های دارای آلاینده‌های سمی و آلاینده‌های آلی مقاوم توسعه یافته‌اند. هدف از این تحقیق ارائه یک مدل ریاضی برای اکسایش الکتروشیمیایی فنل با توجه به تغییرات COD با زمان در راکتور ناپیوسته بود. در این مدل با توجه به نسبت دانسیته جریان عملی به دانسیته جریان حدی، رژیم‌های عملیاتی مختلفی برای کنترل فرایند در نظر گرفته شد. به این ترتیب که در دانسیته جریان پایین و غلظت اولیه بالا، به گونه‌ای که شرایط فرایند همواره پایین‌تر از شرایط حدی باشد، COD با زمان به صورت خطی کاهش می‌یابد و فرایند توسط جریان کنترل می‌گردد اما در دانسیته جریان‌های بالاتر از شرایط حدی و غلظت کم آلاینده، فرایند تحت کنترل انتقال جرم است که در این رژیم COD به صورت نمایی با زمان تغییر می‌کند. پارامترهای مدل عبارت‌اند از دانسیته جریان، غلظت اولیه فنل و مساحت الکترود. با توجه به اهمیت مقدار انرژی الکتریکی مورد نیاز، محاسبه میزان مصرف انرژی فرایند اکسایش الکتروشیمیایی فنل در مدل ریاضی مورد توجه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که افزایش دانسیته جریان و پتانسیل عملی منجر به افزایش میزان مصرف انرژی الکتریکی می‌گردد و با کاهش غلظت اولیه فنل میزان مصرف انرژی نیز کاهش می‌یابد. در بخش اعتبارسنجی مدل، نتایج حاصل از مدل با مقادیر آزمایشگاهی ارائه شده در منابع مورد مقایسه قرار گرفتند. تطابق خوبی بین نتایج تجربی و پیش‌بینی شده از مدل در همه شرایط آزمایشگاهی با محاسبه ریشه متوسط مربعات خطا (RMSE) در محدوده ۰/۴۱ تا ۱/۲۲ و ضریب تعیین بالاتر از ۰/۹۱ مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: مدل‌سازی ریاضی، تصفیه پساب‌های فنلی، دانسیته جریان حدی، COD، مصرف ویژه انرژی

Modeling of Electrochemical Treatment of Phenol and Prediction of Specific Energy Consumption

Najmeh Khabazi¹

Soosan Rowshanzamir²

(Received Apr. 18, 2011 Revised July 7, 2012 Accepted Dec. 21, 2011)

Abstract

Phenol belongs to the recalcitrant pollutants to conventional physical chemical and biological treatments. These compounds are released in the surface water by a considerable number of industries, constituting an environmental hazard. On the other hand, the advanced oxidation processes (AOPs) have been defined as effective processes for treatment of wastewater containing toxic and persistent organic pollutants. In this work, a mathematical model is developed to quantify the variation of chemical oxygen demand (COD) as a function of time during electrochemical oxidation of phenol for a batch system. Depending on applied current density (i_{appl}) with respect to limiting current density (i_{lim}), which decreased during treatment, different operating regimes were identified. In particular, for high organic concentrations or low current densities ($i_{appl} \ll i_{lim}$), COD decreased linearly over time, indicating a kinetically controlled process. Conversely, for low organic concentrations or high current densities, electrolysis was under mass-transport control and COD removal followed an exponential trend. Model parameters were: current density, initial phenol concentration and electrode area. The present purpose is to use the model as a design tool for the prediction of specific energy consumption for the elimination of a given organic loading (kg COD h^{-1}). The results showed that the increase of

1. Grad. M.Sc. Student, School of Chemical Eng., Iran University of Science and Tech., Tehran

2. Assoc. Prof., School of Chemical Eng., Iran University of Science and Tech., Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 77491242 rowshanzamir@iust.ac.ir

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران (نویسنده مسئول) ۷۷۴۹۱۲۴۲ (۰۲۱) rowshanzamir@iust.ac.ir

density and applied potential caused increase of specific energy consumption of initial phenol concentration decrease in energy consumed. In the mathematical model validation, the model results were compared with experimental results published in the literature. The good agreement between experimental and model predicted data was obtained in all the examined conditions by accounting root mean square error (RMSE) between 0.013-1.22 and $R^2 > 0.91$.

Keywords: Mathematical Modeling, Phenolic Wastewater Treatment, Limiting Current Density, COD, Specific Energy Consumption.

۱- مقدمه

حذف آلوده کننده‌های آلی پر خطر از آبهای زیرزمینی و پساب یکی از موضوعات اصلی و ضروری در تحقیقات محیط‌زیست است. فنل و ترکیبات فنلی نیز به‌عنوان آلوده‌کننده‌های پر خطر شناسایی شده‌اند که بسیاری از فرایندهای صنعتی مانند پالایشگاههای نفت، کارخانه‌های پلاستیک، کاغذ، ترکیبات شیمیایی، آفت‌کش‌ها و تبدیل زغال‌سنگ سهم بسیاری در ایجاد آن دارند [۱]. تکنولوژی‌های مختلفی به‌منظور تصفیه این پسابها مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از آن میان می‌توان تصفیه بیولوژیکی، استخراج و اکسایش ازن اشاره کرد که در میان فرایندهای موجود، اکسایش الکتروشیمیایی به‌علت سازگاری با محیط زیست، کارایی بالا، عملیات آسان، ایمنی، بازدهی انرژی و کاربرد گسترده، به‌عنوان یک تکنولوژی خوب زیست محیطی پیشنهاد می‌شود [۲].

توضیح فرایندهایی که در یک سیستم فیزیکی اتفاق می‌افتد با روابط و مدل‌های ریاضی، مسیر و رویکرد مناسبی است زیرا چنین مدلی می‌تواند فرضیاتی که مدل بر پایه آن بنا شده است را تأیید کند. در راه رسیدن به این هدف چندین مدل در سالهای اخیر برای توضیح تصفیه الکتروشیمیایی پسابهای حاوی ترکیبات آلی توسعه یافته است [۳]. یکی از مناسب‌ترین مدل‌ها برای این فرایندها توسط پالکرو و همکاران در سال ۱۹۹۹ پیشنهاد شده است که اکسایش الکتروشیمیایی پسابهای شامل کلروفنل‌ها را در سیستم ناپیوسته توضیح می‌دهد. این مدل با فرض این که اکسایش توسط رادیکال‌های هیدروکسیل به‌صورت غیرمستقیم و طی سه مرحله برگشت‌ناپذیر انجام می‌گیرد، بیان شده است. با در نظر گرفتن معادلات سینتیکی و استوکیومتری واکنش برای هر یک از ترکیبات واسطه‌ای موجود در فرایند، مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل به‌دست آمده است که در آن واکنش‌های کلی با سینتیک‌های درجه اول و ثوابت سرعت ظاهری و واقعی توضیح داده شده‌اند [۴]. در بررسی دیگر دومینگز و همکاران در سال ۱۹۹۹ مدلی برای توضیح تصفیه پسابهای حاوی فنل به‌صورت ترکیبی از اکسایش الکتروشیمیایی و جذب سطحی در راکتور ناپیوسته شامل دو ماده آندی (استیل و کربن فعال) معرفی کرده‌اند. در این مدل فرض شده است که اکسایش به‌طور هم‌زمان روی سطح الکتروود (اکسایش مستقیم) و در محلول بالک (توسط رادیکال‌های هیدروکسیل)

انجام می‌گیرد و سل الکتروشیمیایی مانند یک راکتور مخزنی هم‌زمان رفتار می‌کند. اکسایش متوالی اسیدهای کربوکسیلیک نهایتاً دی‌اکسیدکربن را حاصل می‌کند. همچنین فرض شده است برخی مواد پلیمری نیز شکل می‌گیرند [۵]. در دو مدلی که توضیح داده شد معادلات سینتیکی از نوع درجه اول فرض شده‌اند و برای محاسبه پارامترهای معادلات، روش رگرسیون چند متغیره بر اساس الگوریتم حداقل مربعات مورد استفاده قرار گرفته است که برای هر آزمایش، تطابق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل به‌دست آمده است. پانیزا و همکاران در سال ۲۰۰۱، آنالیز تئوری برای پیش‌بینی میزان مصرف انرژی ویژه و سطح مورد نیاز الکتروود برای اکسایش الکتروشیمیایی ترکیبات آلی روی فیلم نازکی از الکتروود BDD^۱ در نظر گرفته‌اند. مدل برای راکتور الکتروشیمیایی ناپیوسته که به‌صورت اختلاط کامل و تحت شرایط گالوانواستاتیک عمل می‌کند، به‌دست آمده است. روابط مربوط به انرژی و سطح الکتروود، در محدوده درصد تبدیل‌های کمتر و بیشتر از درصد تبدیل بحرانی (X_{cc}) بیان می‌شوند [۶].

مدل دیگری نیز توسط کانیزرز و همکاران در سال ۲۰۰۴ پیشنهاد شده است که رویکرد ریاضی جدیدی را برای تصفیه الکتروشیمیایی پسابهای آغشته به مواد آلی روی الکترودهای فعال و غیرفعال بررسی نموده است. فرض مهم این مدل تقسیم راکتور الکتروشیمیایی به سه ناحیه است (دو ناحیه نزدیک به الکتروود (ناحیه الکتروشیمیایی) و ناحیه بالک (ناحیه شیمیایی))، به‌گونه‌ای که راکتور را می‌توان به‌صورت سه راکتور مخزنی هم‌زمان دار سری در نظر گرفت. با این تقسیم‌بندی، در هر سه ناحیه غلظت هر جزء مستقل از مکان در نظر گرفته می‌شود و تنها وابسته به زمان است. با این فرضیات ساده‌شونده پروفیل غلظت هر ترکیب، از سیستم پیچیده‌ای شامل معادلات دیفرانسیل پاره‌ای (که از موازنه جرم به‌دست می‌آید) به یک سیستم ساده‌تر، شامل معادلات دیفرانسیل معمولی تبدیل می‌گردد [۳ و ۷]. در تحقیق دیگری، ماشا و همکاران در سال ۲۰۰۶، مدل ریاضی واکنش نفوذ که از لحاظ فیزیکی سازگار و پایدار است را به‌منظور پیش‌گویی عددی اکسایش الکتروشیمیایی ترکیبات آلی روی آندهای BDD گسترش

¹ Boron-Doped Diamond (BDD)

داده‌اند. مدل، واکنش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی را در نظر می‌گیرد و پدیده‌های انتقال درگیر در فرایند را نیز لحاظ می‌کند. با حل عددی معادلات مدل به وسیله روش تفاضل محدود^۱ چگونگی روند تغییرات غلظت واکنشگر، واسطه‌های واکنش و ترکیبات قابل اکسایش مشخص می‌گردد و همچنین پروفیل فضایی آنها در راکتور نیز به دست می‌آید [۸].

محققان داخلی کارهای آزمایشگاهی مختلفی برای حذف فنل از محلولهای آبی انجام داده‌اند. جمشیدی و همکاران از اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته، عالم‌زاده و همکاران از پراکسیداز تریب کوهی تثبیت شده و ملکو تیان و اسدی از فرایند اکسیداسیون فنتون برای حذف فنل در مقیاس آزمایشگاهی استفاده کرده‌اند [۹، ۱۰ و ۱۱]. اما محققان داخلی کمتر به مدل‌سازی فرایند حذف فنل پرداخته‌اند. لذا در این تحقیق نیز تصفیه الکتروشیمیایی فنل از پساب، با توجه به کاهش غلظت COD مدل شد. واضح است که در هر سیستم ناپیوسته کاهش میزان آلودگی مواد آلی باید تا حد قابل قبول استاندارد باشد. توجه به این نکته ارزشمند است که زمان اکسایش یا شار بار عبوری برای فرایند تصفیه الکترولیتیکی پساب در حالت ناپیوسته از مهم‌ترین پارامترهای عملیاتی است. روابطی از نحوه تغییرات COD با زمان تحت رژیم‌های عملیاتی مختلف، در نظر گرفتن واکنش کامل اکسایش الکتروشیمیایی فنل و نوشتن موازنه جرم به دست آمد. از نوآوری‌های مدل ارائه شده این است که در آن رابطه‌ای از میزان مصرف انرژی با زمان بیان شده است که شامل پارامترهای دانسیته جریان، پتانسیل عملی و غلظت آلاینده است. مزیت اصلی این مدل این است که در آن پارامتر قابل تنظیم وجود ندارد. با توجه به ریشه متوسط مربعات خطای کمتر از ۱/۵ و ضریب تعیین بیشتر از ۰/۹۱ می‌توان گفت تطابق خوبی بین مقادیر محاسبه شده از مدل و داده تجربی در محدوده وسیعی از شرایط آزمایشگاهی وجود دارد و بیانگر این است که مدل ارائه شده، رفتار سیستم را به خوبی پیش‌بینی می‌کند.

۲- مدل ریاضی

مدل نظری به منظور پیش‌بینی COD طی اکسایش الکتروشیمیایی آلاینده‌های آلی در یک راکتور ناپیوسته و تحت شرایط گالوانواستاتیک توسعه یافت، به گونه‌ای که به خوبی مصرف انرژی را نیز طی فرایند برآورد نمود.

۲-۱- فرضیه‌های مدل

فرضیه‌های اصلی به منظور توسعه مدل برای احتراق آندی ماده آلی فنل به صورت زیر است:

۱- مدل برای عملیات راکتور الکتروشیمیایی در حالت ناپیوسته و شرایط گالوانواستاتیک در نظر گرفته شده است.

۲- در توضیح مدل دو نوع رفتار مختلف در نظر گرفته شده است که به شرایط حدی سیستم وابسته است.

۳- در این مدل فرض شده است احتراق و اکسایش کامل مواد آلی در تصفیه پساب رخ می‌دهد.

۴- در این مدل فرض شده است فرایندهای اکسایش واسطه‌ای قوی و واکنش‌های الکتروشیمیایی در ناحیه‌ای بسیار نزدیک به سطح الکتروآند (ناحیه آندی) رخ می‌دهد.

۵- در این مدل اکسایش آلاینده آلی فنل در بالک الکترولیت، با اکسنده‌هایی غیر از OH^* که به صورت الکتروشیمیایی تولید می‌شوند، نظیر H_2O_2 ، O_3 ، $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، کلرین و پروکسودی سولفات مدنظر نیست.

فرضیه‌های ۴ و ۵ را می‌توان این‌گونه تعبیر کرد: مطابق طبیعت واسطه‌های واکنش، اکسایش بسیار شدید در ناحیه واکنش از طریق انتقال مستقیم الکترون در سطح آند و یا توسط رادیکال‌های هیدروکسیل یا هر اکسنده دیگری که به صورت الکتروشیمیایی روی آند تولید می‌شوند، انجام می‌گیرد. همه واکنش‌ها به‌عنوان واکنش‌های مستقیم در نظر گرفته می‌شوند. از طرفی در شرایط خاصی مانند دانسیته جریان‌های بالا با توجه به محدودیت‌های انتقال جرم، رادیکال‌های هیدروکسیل به علت عدم پایداری، واکنش‌های جانبی مانند رهاش اکسیژن یا تشکیل عوامل اکسنده نظیر ازن، پراکسید هیدروژن، پروکسودی سولفات، کلرین و پروکسودی سولفوریک را موجب می‌شوند که این واسطه‌ها می‌توانند به صورت شیمیایی با ترکیبات آلی در ناحیه بالک طی فرایندهای اکسایش واسطه‌ای واکنش دهند اما با توجه به این‌که این نوع واکنش به میزان بسیار جزئی انجام می‌گیرد و این اجزای اکسنده در ناحیه بالک طی آنالیز سیستم شناسایی نمی‌شوند بنابراین فرض این‌که در ناحیه بالک، واکنش‌های اکسایش واسطه‌ای در نظر گرفته نشود می‌تواند منطقی باشد. لذا این‌گونه نتیجه‌گیری شد که هیچ فرایند واسطه‌ای در ناحیه بالک رخ نمی‌دهد و بخش عمده واکنش‌های اکسایش مستقیم توسط رادیکال‌های هیدروکسیل یا هر اکسنده دیگری باید در ناحیه الکتروشیمیایی (نزدیک به سطح الکتروآند) انجام گیرد.

۲-۲- مکانیسم اکسایش ترکیبات آلی (فنل) در مدل پیشنهادی

واکنش‌هایی که در این مدل برای تصفیه الکتروشیمیایی پساب‌های آلی در نظر گرفته شد، به صورت زیر است:
واکنش‌های آند:

۱- تجزیه آب به صورت رادیکال‌های هیدروکسیل:

¹ Finite element

n تعداد الکترون‌های مبادله شده ($28e^-$)، F ثابت فارادی ($96487 \text{ (ceq}^{-1}\text{)}$) و k_m ضریب انتقال جرم متوسط در سل الکتروشیمیایی بر حسب متر بر ثانیه است.

در شرایط اکسایش الکتروشیمیایی مخلوطی از ترکیبات آلی یا پسابهای واقعی، محاسبه این معادله آسان نیست. بنابراین ترجیح داده می‌شود که دانسیته جریان حدی از مقدار کلی (COD) تخمین زده شود زیرا به این ترتیب اکسایش همه ترکیبات موجود در پساب نیز در نظر گرفته می‌شود.

از روابط ۷ و ۸، رابطه ۹ به دست می‌آید که در آن دانسیته جریان حدی برای معدنی کردن مواد آلی به COD الکترولیت ارتباط پیدا می‌کند

$$i_{lim} = 4Fk_m \text{COD} \quad (9)$$

به این ترتیب دیده می‌شود دانسیته جریان حدی تنها به COD ($\frac{\text{mol O}_2}{3m}$) و شرایط هیدرودینامیک وابسته است. با کار کردن تحت شرایط گالوانوستاتیک، برای رسیدن به معادلاتی که فرایند اکسایش سیستم را توضیح دهد، با توجه به وابستگی دانسیته جریان عملی (i_{apply}) به دانسیته جریان حدی (i_{lim}) که طی تصفیه کاهش می‌یابد، می‌توان دو رژیم عملیاتی مختلف تعیین کرد: یکی کنترل جریان ($i < i_{lim}$) و دیگری کنترل انتقال جرم ($i > i_{lim}$) [۱۳].

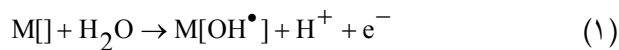
۱- رژیم کنترل جریان ($i < i_{lim}$): دانسیته جریان عملی کمتر از دانسیته جریان حدی است. این رژیم در شرایطی است که جریان عملی کم و یا غلظت مواد آلی بسیار زیاد باشد. اکسایش تحت کنترل جریان (سینتیک) است و واسطه‌های آلی در طول اکسایش شکل می‌گیرند و همه اجزا در سطح الکتروود، غلظتی غیر از صفر دارند. COD به صورت خطی با زمان تغییر می‌کند و فرایند توسط جریان کنترل می‌گردد یعنی جریان محدودکننده است.

آهنگ حذف COD را می‌توان با در نظر گرفتن موازنه جرم روی سل الکتروشیمیایی به صورت رابطه ۱۰ تعریف نمود

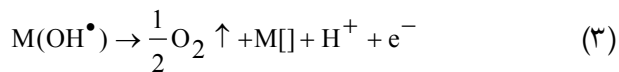
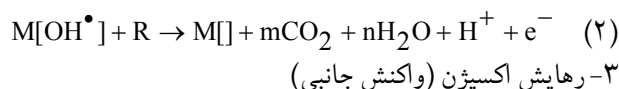
$$V_R \frac{d\text{COD}}{dt} = -rA \quad (10)$$

طبق قانون فارادی: $r = \frac{i}{nF}$ که در اینجا n برابر ۴ است.

$$i = \alpha i_{lim}^\circ \rightarrow r = \frac{\alpha i_{lim}^\circ}{4F} \quad (11)$$



۲- اکسایش ترکیبات آلی R با رادیکال‌های هیدروکسیل که به صورت الکتروشیمیایی تولید شدند (واکنش اصلی):



که در این روابط

$M[]$ مشخص کننده مکان فعال روی سطح آند است.

واکنش کاتد:

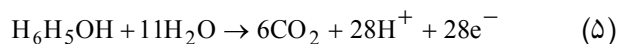
رهاش هیدروژن



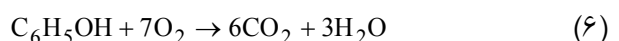
در مورد آلاینده فنل که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت، مدل همچنین فرض کرده است که احتراق الکتروشیمیایی فنل، یا توسط رادیکال‌های هیدروکسیل که به صورت الکتروشیمیایی تولید می‌گردد و یا انتقال مستقیم الکترون انجام می‌شود که هر دو را به عنوان واکنش‌های مستقیم در نظر می‌گیرد [۱۲].

۲-۳- توسعه روابط مدل

ابتدا واکنش تجزیه فنل به CO_2 و H_2O نزدیک سطح الکتروود در نظر گرفته می‌شود



اگر در روابط، ارتباط غلظت آلاینده با COD از الکترولیت مدنظر باشد، استوکیومتری واکنش فنل با اکسیژن این ارتباط را مشخص می‌کند. در حقیقت استوکیومتری احتراق فنل نشان می‌دهد که ۷ مول از O_2 برای اکسایش کامل فنل به CO_2 و H_2O نیاز است.



مطابق این واکنش غلظت فنل در الکترولیت را می‌توان به COD

$$\left(\frac{\text{mol O}_2}{m^3} \right) \text{ توسط رابطه زیر نسبت داد}$$

$$[C_6H_5OH] = \frac{\text{COD}}{7} \quad (7)$$

تحت این شرایط دانسیته جریان حدی برای اکسایش الکتروشیمیایی فنل به وسیله رابطه زیر به دست می‌آید

$$i_{lim} = nFk_m [C_6H_5OH] \quad (8)$$

که در این رابطه

که با جایگزینی COD_{cr} از رابطه بالا در رابطه ۱۴، روابط ۱۸ و ۱۹ حاصل می‌شود

$$t_{cr} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{V_R}{Ak_m} \quad (18)$$

$$Q_{cr} = i_{lim}^{\circ} \frac{(1-\alpha)}{k_m} \quad (19)$$

۲- رژیم کنترل انتقال جرم ($i > i_{lim}$): دانسیته جریان عملی بیشتر از دانسیته جریان حدی است. این رژیم برای حالتی است که جریان به کار گرفته زیاد و یا غلظت مواد آلی کم باشد که آهنگ تخریب اجزا توسط انتقال جرم از بالک محلول به سطح الکتروود کنترل می‌شود جایی که همه غلظتها صفر هستند و ترکیبات آلی به طور کامل به CO_2 تبدیل می‌شوند. در این رژیم، حذف COD به علت محدودیتهای انتقال جرم به صورت نمایی است. در این حالت تنها جزیی از جریان عملی، که به اندازه جریان حدی است، برای واکنش استفاده می‌شود و بقیه جریان، برای واکنش‌های جانبی مصرف می‌گردد [۶].

$$r = \frac{i}{nF} \xrightarrow{i=i_{lim}} r = \frac{i_{lim}}{4F} = k_m COD \quad (20)$$

$$V_R \frac{dCOD}{dt} = -rA \rightarrow \frac{dCOD}{dt} = -\frac{Ak_m COD}{V_R} \quad (21)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه ۲۱ از t_{cr} تا t

$$\begin{cases} COD = COD_{cr} & \text{at } t_{cr} \\ COD = COD(t) & \text{at } t \end{cases} \quad (22)$$

$$COD(t) = \alpha COD_0 \exp\left(-\frac{Ak_m}{V_R} t + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad \text{رابطه بر حسب } Q$$

$$COD(t) = \alpha COD_0 \exp\left(\frac{-k_m}{i} Q + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad (23)$$

۲-۴- مصرف ویژه انرژی

مصرف انرژی بر حسب زمان برای حذف واحد جرم COD از پساب با استفاده رابطه زیر به دست می‌آید [۱۴]

$$\text{Energy consumption} \left(\frac{kWh}{kg COD} \right) = \frac{(IV_{ct}) / 10^3}{V_R \Delta COD / 10^6} \quad (24)$$

که در این رابطه $\alpha = \frac{i}{i_{lim}}$ و برای این رژیم که $\alpha < 1$ همواره بین صفر و یک است ($0 < \alpha < 1$).

با جای‌گذاری رابطه (۹) در آغاز اکسایش ($t = 0$) و مقدار اولیه COD که دانسیته جریان حدی اولیه (i_{lim}°) را به دست می‌دهد در رابطه بالا، رابطه ۱۲ حاصل می‌شود

$$r = \alpha k_m COD_0 \quad (12)$$

از ترکیب روابط ۱۰ و ۱۲، رابطه ۱۳ به دست می‌آید

$$\frac{dCOD}{dt} = -\frac{\alpha COD_0 Ak_m}{V_R} \quad (13)$$

با انتگرال‌گیری از این معادله با شرایط اولیه

$$\begin{cases} COD = COD_0 & t = 0 \\ COD = COD(t) & t \end{cases}$$

رهاش موقتی COD در این رژیم عملیاتی به دست می‌آید

$$COD(t) = COD_0 \left(1 - \frac{\alpha Ak_m}{V_R} t \right) \quad (14)$$

که در این روابط

COD_0 مقدار اولیه COD بر حسب مول بر مترمکعب، k_m ضریب انتقال جرم بر حسب متر بر ثانیه، A سطح الکتروود بر حسب مترمربع و V_R حجم الکتروولیت بر حسب مترمکعب است.

رابطه بر حسب شارژ الکتریکی ویژه $Q \left(\frac{As}{m^3} \right)$ به صورت زیر است

$$Q = \frac{iAt}{V_R} \Rightarrow t = \frac{QV_R}{iA} \quad (15)$$

$$COD(Q) = COD_0 \left(1 - \frac{k_m}{i_{lim}} Q \right) \quad (16)$$

روند کاهش خطی COD با زمان، تا زمان بحرانی (t_{cr}) که میزان تبدیل بحرانی (X_{cr}) را می‌دهد، هم‌چنان باقی می‌ماند. زمان بحرانی زمانی است که دانسیته جریان عملی با دانسیته جریان حدی برابر می‌شود.

$$X_{cr} = 1 - \alpha \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{COD_0 - COD_{cr}}{COD_0} = 1 - \alpha &\rightarrow COD_0 - COD_0(1 - \alpha) \\ &= COD_{cr} \rightarrow COD_{cr} = \alpha COD_0 = \frac{i}{4Fk_m} \end{aligned}$$

که در این رابطه

t زمان اکسایش بر حسب ساعت، V_c پتانسیل سل بر حسب ولت، I شدت جریان بر حسب آمپر، V_R حجم الکترولیت بر حسب لیتر و ΔCOD تغییرات COD بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اعتبارسنجی مدل

در این بخش برای ارزیابی عملکرد مدل، روابط با چندین نتایج آزمایشگاهی که از اکسایش فنل در شرایط گالوانوستاتیک، در سل الکترولیتیکی ناپیوسته به دست آمده است، اعتبارسنجی شدند.

در این تحقیق روابط مدل از طریق کدنویسی با استفاده از نرم افزار مطلب حل شدند. حل عددی معادلات نهایتاً منحنی‌هایی از روند تغییرات COD با زمان را به دست داد که با نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفت.

پارامترهای آماری از قبیل ریشه‌ی متوسط مربعات خطا (RMSE) و ضریب تعیین (R^2) وجود دارند که از آنها برای مقایسه بین داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل استفاده می‌شود. بهترین مدل با بالاترین مقدار R^2 (نزدیک به یک) و پایین‌ترین مقدار RMSE انتخاب می‌شود.

میزان خطای حاصل از داده‌های آزمایشگاهی و مدل از رابطه RMSE محاسبه می‌گردد

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (y_i' - y_i)^2}{n}} \quad (25)$$

که در این رابطه

y_i' داده آزمایشگاهی، y_i آن‌چه از مدل و معادلات به دست می‌آید و n تعداد داده‌های آزمایشگاهی است.

ضریب تعیین نیز شاخصی است که به منظور تعیین میزان انطباق و پراکندگی داده‌های مختلف به کار می‌رود.

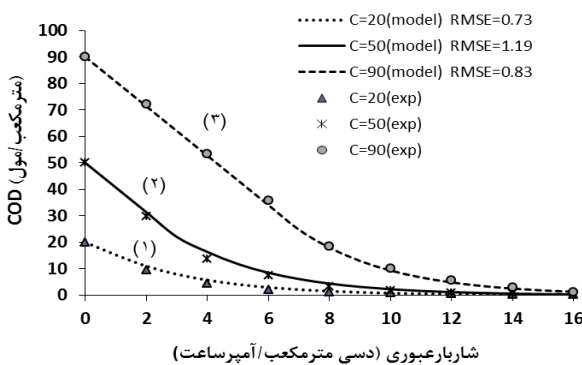
در این تحقیق نیز مقایسه نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج تجربی با استفاده از معیارهای آماری از قبیل ضریب تعیین و ریشه‌ی متوسط مربعات خطا صورت گرفت که نتایج این ارزیابی در شرایط مختلف آزمایشگاهی در جدولهای ۱ تا ۳ آورده شده است.

۳-۱-۱- مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی شماره (۱) [۱۲]

پانیزا و همکاران، فرایند اکسایش آندی را در یک راکتور ناپیوسته با مساحت الکترود ۵۰ سانتی‌متر مربع و حجم الکترولیت ۵۰۰ میلی‌متر، تحت دانسیته جریان‌های مختلف ۱۵ تا ۶۰ میلی‌آمپر بر

سانتی‌متر مربع و غلظت‌های اولیه‌ی ۲۰ تا ۹۰ مول بر مترمکعب انجام داده‌اند ($k_m = 2/73 \times 10^{-5} \text{ m/s}$).

شکل ۱ تأثیر غلظت اولیه را روی روند COD طی اکسایش، نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش غلظت اولیه سرعت حذف کاهش می‌یابد. دیده می‌شود که در شروع اکسایش با غلظت ۹۰ مول بر مترمکعب، COD به صورت خطی با شارژ بار الکتریکی کاهش می‌یابد. به نوعی می‌توان گفت سرعت اکسایش توسط سینتیک درجه صفر توضیح داده می‌شود که مطابق مدل با این شرایط، اکسایش فنل تحت کنترل جریان است ($i < i_{lim}$). برعکس در غلظت پایین (۲۰ مول بر مترمکعب) COD به صورت نمایی کاهش می‌یابد که توسط واکنش درجه اول بیان می‌گردد و محدودیتهای انتقال جرم ترکیبات آلی به سطح آند را بازگو می‌کند. در این شرایط نیز مطابق مدل، اکسایش تحت کنترل انتقال جرم است ($i > i_{lim}$). ریشه‌ی متوسط مربعات خطا (RMSE) برای نتایج مدلسازی و نتایج آزمایشگاهی COD بین ۰/۷۳-۱/۱۹ و ضریب تعیین (R^2) بین ۰/۹۸۲۳-۰/۹۹۷۱ محاسبه شده‌اند که در جدول ۱ مشاهده می‌گردد. پس مدل می‌تواند به طور رضایت بخشی داده‌های آزمایشی را در همه غلظت‌های مورد بررسی پیش‌گویی کند.



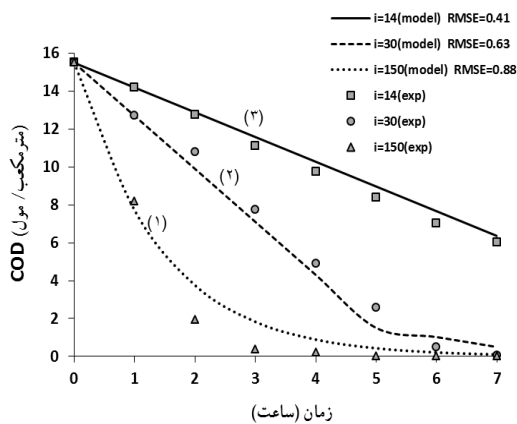
شکل ۱- تأثیر غلظت اولیه فنل بر میزان حذف COD: ۱-۲۰ مول

بر مترمکعب، ۲-۵۰ مول بر مترمکعب و ۳-۹۰ مول بر مترمکعب در جریان ۳۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مکعب (نقاط: داده‌های آزمایشگاهی و خطوط: پیش‌بینی مدل [۱۵])

جدول ۱- مقایسه ضریب تعیین و ریشه متوسط مربعات خطا در شرایط آزمایشگاهی شماره (۱) و غلظت‌های اولیه مختلف

غلظت‌های اولیه مختلف (mol^{-3})	ضریب همبستگی (R^2)	ریشه متوسط مربعات خطا (RMSE)
۹۰	۰/۹۹۳۱	۰/۸۳
۵۰	۰/۹۹۷۱	۱/۱۹
۲۰	۰/۹۸۲۳	۰/۷۳

عملیاتی مختلف، اکسایش در دانسیته جریان‌های مختلف (15-1/4 mAcm⁻²) انجام شد. شکل ۳ تغییرات COD را بر حسب زمان نشان می‌دهد. در دانسیته جریان پایین یعنی 1/4 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، مقادیر COD کاهش خطی را با زمان نشان می‌دهد (منحنی ۳ شکل ۳) که کنترل جریان را بازگو می‌کند ($i < i_{lim}$). در رژیم عملیاتی ترکیبی (کنترل جریان - انتقال جرم) (منحنی ۲ در شکل ۳) همان‌گونه که دیده می‌شود در ابتدای واکنش COD به شکل خطی تغییر می‌کند و بعد از زمان بحرانی، COD به صورت نمایی تغییر می‌کند. این امر نشان می‌دهد که سرعت رژیم حذف COD، از کنترل جریان به کنترل نفوذ تغییر می‌یابد. منحنی ۱ در شکل ۳ کنترل خالص انتقال جرم را نشان می‌دهد که در این حالت نیز، COD به صورت نمایی کاهش می‌یابد. در این نمونه هم توافق مناسبی بین مقادیر محاسبه شده از مدل و داده‌های آزمایشگاهی با ریشه متوسط مربعات خطا ($0/41 < RMSE < 0/88$) و ضریب تعیین ($0/949 < R^2 < 0/9978$) برای COD در همه شرایط مورد بررسی به دست آمده است که مقادیر آنها در جدول ۳ آورده شده است.

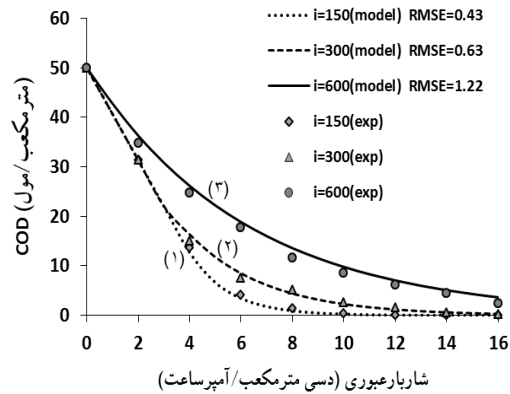


شکل ۳- تأثیر دانسیته جریان روی میزان حذف COD: ۱- $i = 14 \text{ Am}^{-2}$ - ۲- $i = 30 \text{ Am}^{-2}$ - ۳- $i = 150 \text{ Am}^{-2}$ (نقاط: داده‌های آزمایشگاهی و خطوط: پیش‌بینی مدل [۱۶])

جدول ۳- مقایسه ضریب تعیین و ریشه متوسط مربعات خطا در شرایط آزمایشگاهی شماره (۲)

ریشه متوسط مربعات خطا (RMSE)	ضریب همبستگی (R^2)	دانسیته جریان‌های مختلف (Am^{-2})
۰/۴۳	۰/۹۹۷۸	۱۴
۰/۶۳	۰/۹۹۲	۳۰
۱/۲۲	۰/۹۴۹	۱۵۰

شکل ۲ تأثیر دانسیته جریان آندی را روی نحوه تغییرات COD در طول اکسایش ۵۰ مول بر مترمکعب در ۳۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. واضح است که در دانسیته جریان‌های بالا، سرعت حذف افزایش می‌یابد. براساس مدل پیشنهادی در ($i < i_{lim}$)، COD روند خطی و برای ($i > i_{lim}$) روند نمایی را نشان می‌دهد.



شکل ۲- تأثیر دانسیته جریان روی میزان حذف COD: ۱- $i = 150 \text{ Am}^{-2}$ - ۲- $i = 300 \text{ Am}^{-2}$ - ۳- $i = 600 \text{ Am}^{-2}$ (نقاط: داده‌های آزمایشگاهی و خطوط: پیش‌بینی مدل [۱۵])

همان‌گونه که جدول ۲ نشان می‌دهد با توجه به مقادیر ریشه متوسط مربعات خطا ($0/43 < RMSE < 1/22$) و ضرایب تعیین ($0/9908 < R^2 < 0/9997$) برای COD، مدل تطابق خوبی با نتایج تجربی برای همه دانسیته جریان‌های به کار گرفته شده در دمای ۳۰ درجه سلسیوس دارد.

جدول ۲- مقایسه ضریب تعیین و ریشه متوسط مربعات خطا در شرایط آزمایشگاهی شماره (۱) و دانسیته جریان‌های مختلف

ریشه متوسط مربعات خطا (RMSE)	ضریب تعیین (R^2)	دانسیته جریان‌های مختلف (Am^{-2})
۰/۴۳	۰/۹۹۹۷	۱۵۰
۰/۶۳	۰/۹۹۰۸	۳۰۰
۱/۲۲	۰/۹۹۵۳	۶۰۰

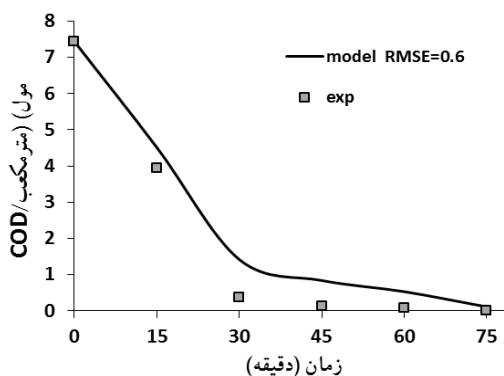
۳-۱-۲- مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی شماره (۲) [۱۶]
کاپالکا و همکاران^۱، با استفاده از آند BDD با مساحت سطح ۵۰ سانتی‌متر مربع و حجم الکترولیت ۰/۵ dm³ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس آزمایش‌هایی را انجام داده‌اند. ضریب انتقال جرم در راکتور ۱۰^{-۵} × ۲ متر بر ثانیه بوده است. برای مطالعه رژیم‌های

¹ Kapalka et al.

۳-۱-۳- مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی شماره (۳) [۱۷]

در بررسی دیگر، اکسایش الکتروشیمیایی فنل در راکتور ناپوسته، با استفاده از آند پلاتین با مساحت ۱۶ سانتی‌متر مربع و حجم الکترولیت ۲۵۰ میلی‌لیتر، تحت جریان ۲/۸۵ آمپر و با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از فنل با $k_m = 1.7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۴ تغییرات COD را با زمان تحت شرایط بهینه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود COD در ابتدای واکنش به صورت خطی $(i < i_{lim})$ و سپس به صورت نمایی $(i > i_{lim})$ کاهش می‌یابد. از آن‌جا که گفته شد، می‌توان نتیجه گرفت فرایند در این شرایط، تحت کنترل ترکیبی جریان و نفوذ است.



شکل ۴- تغییرات COD با زمان در شرایط بهینه (نقاط: داده‌های آزمایشگاهی و خطوط: پیش‌بینی مدل) [۱۷]

با توجه به ریشه متوسط مربعات خطا بین نتایج تجربی و تئوری برای COD ($RMSE = 0.06$) و ضریب تعیین $R^2 = 0.9145$ می‌توان گفت که مدل ارائه شده می‌تواند به طور رضایت‌بخشی شرایط سیستم را پیش‌گویی کند.

در همه موارد دیده شده است که همواره تفاوت بین مقادیر مدل و تجربی وجود دارد که می‌تواند به دلایل زیر باشد:

۱- مدل تنها واکنش‌هایی را که با OH^\bullet نزدیک سطح آند رخ می‌دهد، در نظر می‌گیرد در حالی که سهم واکنش‌های اکسایش توسط اجزای اکسنده در بالک مایع در نظر گرفته نمی‌شود.

۲- در مدل واکنش کامل به CO_2 در نظر گرفته شده است با فرض این‌که واکنش جانبی وجود ندارد در حالی که ممکن است در واقعیت این‌گونه نباشد و مقداری فنل از مسیرهای دیگر حذف گردد.

۳- ممکن است محصولات دیگری علاوه بر CO_2 تشکیل شوند که این محصولات هم بخش مهمی از COD کلی را سهمی شوند که در مدل لحاظ نشده است.

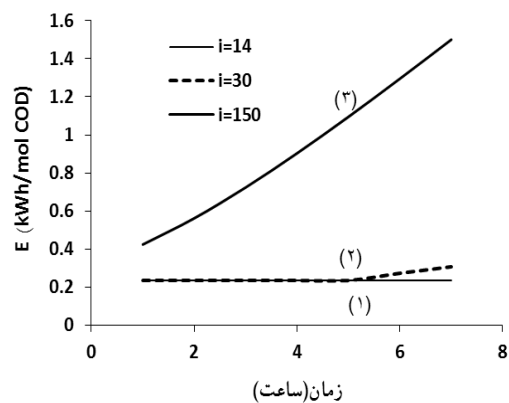
۴- در کل می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که از آنجایی که معادلات بر اساس قانون فارادی نوشته شده است پس تنها واکنش‌های اصلی در

نظر گرفته می‌شود. مثل این‌که واکنش جانبی انجام نمی‌گیرد و این‌گونه فرض می‌شود که جریان مورد استفاده فقط در واکنش اصلی مصرف می‌گردد.

۳-۱-۴- صحت‌سنجی مصرف ویژه انرژی

برای ارزیابی معادله میزان مصرف انرژی، تأثیر پارامترهای موجود در معادله مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۵ نحوه مصرف ویژه انرژی را برحسب تابعی از زمان برای دانسیته جریان‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، مصرف انرژی با زمان تا لحظه بحرانی ثابت می‌ماند و سپس به خاطر محدودیت انتقال جرم افزایش می‌یابد. همچنین مصرف انرژی با افزایش دانسیته جریان به خاطر افزایش در واکنش ثانویه زیاد می‌شود (شرایط عملیاتی مطابق آزمایش (۲) می‌باشد) [۱۸].



شکل ۵- تأثیر دانسیته جریان روی میزان مصرف انرژی:

$$1 - i = 14 \text{ Am}^{-2}, 2 - i = 30 \text{ Am}^{-2}, 3 - i = 150 \text{ Am}^{-2}, [18]$$

علاوه بر این مصرف انرژی به عوامل دیگری نظیر غلظت الکترولیت پشתיان، پتانسیل عملی و غلظت آلاینده بستگی دارد: در غلظت‌های پایین الکترولیت پشתיان، ولتاژ بالاتر برای واکنش الکتروشیمیایی، برای رسیدن به دانسیته جریان مورد نظر نیاز است که این مشکل را می‌توان با استفاده از الکترولیت پشתיان حل کرد و می‌توان گفت افزایش غلظت الکترولیت پشתיان باعث افزایش انتقال جرم و کاهش مصرف انرژی می‌گردد.

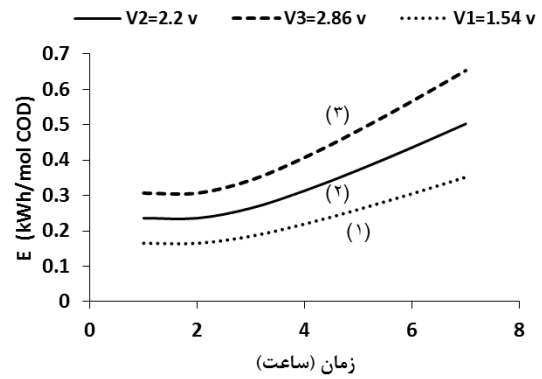
همان‌گونه که در شکل‌های ۶ و ۷ دیده می‌شود مصرف انرژی با افزایش پتانسیل عملی، همان‌طور که انتظار می‌رود، افزایش می‌یابد (در شرایط آزمایش دوم با دانسیته جریان ۵۰ آمپر بر مترمربع). با این وجود اگر غلظت اولیه آلاینده پایین باشد، مصرف انرژی نیز کمتر است (مطابق شرایط آزمایش دوم با دانسیته جریان ۱۵۰ آمپر بر مترمربع و پتانسیل آندی ۲/۲ ولت) [۱۸].

۴- نتیجه گیری

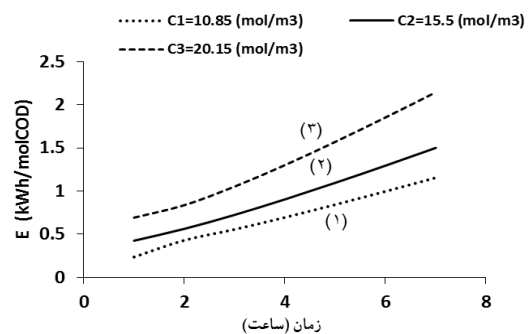
نتایج این مطالعه نشان می دهد که افزایش دانسیته جریان (به علت افزایش سرعت تولید رادیکال های هیدروکسیل) و کاهش غلظت اولیه، منجر به افزایش سرعت واکنش می شود. در بررسی میزان مصرف انرژی این گونه نتیجه گیری می شود که با افزایش پتانسیل عملی و به تناسب آن افزایش جریان، میزان مصرف انرژی بالا می رود و کاهش غلظت اولیه، مصرف کمتری از انرژی را به همراه دارد. بنابراین شرایط عملیاتی باید در جهت بهینه سازی سیستم به گونه ای انتخاب شود که منجر به سرعت حذف بالا و مصرف پایین انرژی شود. به عنوان یک نتیجه گیری کلی می توان گفت با توجه به این که شرایط بهینه از اکسایش های انجام شده در فرایندهایی بدون محدودیتهای انتقال جرم به دست آمده است، بنابراین برای انجام فرایند تصفیه با عملکرد و بازدهی بالا، کار کردن تحت شرایط عملیاتی کنترل شده، به گونه ای که جریان همواره پایین تر از شرایط حدی قرار گیرد، مناسب تر است. همچنین نتایج نشان داد که همبستگی بالا و توافق مناسبی بین مقادیر پیش بینی شده توسط مدل و مقادیر آزمایشی وجود دارد.

۵- قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های شرکت آب و فاضلاب استان تهران تشکر و قدردانی می نمایند.



شکل ۶- تأثیر پتانسیل عملی روی میزان مصرف انرژی:
 $V_1 = 1/54V$ - ۱, $V_2 = 2/2V$ - ۲, $V_3 = 2/86V$ - ۳, [۱۸]



شکل ۷- تأثیر غلظت اولیه روی میزان مصرف انرژی:
 $C_0 = 15/5 \text{ molm}^{-3}$ - ۱, $C_0 = 10/85 \text{ molm}^{-3}$ - ۲, $C_0 = 20/15 \text{ molm}^{-3}$ - ۳, [۱۸]

۶- مراجع

- 1- Ma, H., Zhang, X., Ma, Q., and Wang, B. (2009). "Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 165 (1-3), 475-480.
- 2- Velegraki, T., Balayinnis, G., Diamadopoulos, E., Katsaounis, A., and Mantzavions, D. (2010). "Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity." *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 538-548.
- 3- Canizares, P., Garcia-Gomez, S., Lobato, J., and Rodrigo, M. A. (2004). "Modeling of wastewater electro-oxidation processes part I. General description and application to inactive electrodes." *Applied Chemistry*, 43, 1915-1922.
- 4- Polcaro, A.M., Palmas, S., Renoldi, F., and Mascia, M. (1999). "On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment." *J. of Applied Electrochemistry*, 29, 147-151.
- 5- Canizares, P., Dominguez, J. A., Rodrigo, M. A., Villaenor, J., and Rodriguez, J. (1999). "Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode." *American Chemical Society*, 38, 3779-3785.

- 6- Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G., and Comninellis, Ch. (2001). "Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area." *Electrochemistry Communications* 3, 336-339.
- 7- PCanizares, P., Garcia-Gomez, J., Lobato, J., and Rodrigo, M.A. (2004). "Modeling of wastewater electro-oxidation processes partII. Application to active electrodes." *Applied Chemistry*, 43, 1923-1931.
- 8- Mascia, M., Vacca, A., Palmas, S., and Plcaro, A.M. (2007). "Kinetics of the electrochemical oxidation of organic compounds at BDD anodes: Modeling of surface reactions." *J. of Applied Electrochemistry*, 37, 71-76.
- 9- Jamshidi, N., Torabian, A., Azimi, A.A., Nabi Bidhendi, Gh., and Jafarzadeh, M. T. (2009). "Investigation of phenol removal in aqueous solutions using advanced photochemical oxidation (APO)." *J. of Water and Wastewater*, 72, 24-29. (In Persian)
- 10- Alemzadeh, I., Nejati, S., and Motamed, S. (2010). "Phenol removal by immobilized horseradish peroxidase." *J. of Water and Wastewater*, 74, 2-9. (In Persian)
- 11- Malakootian, M., and Asodi, M. (2011). "Efficiency of fenton oxidation process in removal of phenol in aqueous solutions." *J. of Water and Wastewater*, 79, 45-52. (In Persian)
- 12- Christos Comninellis, Ch. (2006). "Electrode material for the electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment." *4th European Summer School on Electrochemical Engineering*, ESSEE 4, Palić, Serbia and Montenegro.
- 13- Panizza, M., and Cerisola, G. (2009). "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants." *Chemical Reviews*, 109, 6541-6569.
- 14- Rajkumar, D., Kim, J.G., and Palanivelu, K. (2005). "Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment." *Chemical Engineering Technology*, 28, 98-105.
- 15- Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G., and Comninellis, Ch. (2001). "Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes." *J. of Electroanalytical Chemistry*, 507, 206-214.
- 16- Kapalka, A., Gyorgy, F., and Christos, C. (2007). "Investigations of electrochemical oxygen transfer reaction on boron-doped diamond electrodes." *Electrochimica Acta*, 53, 1954-1961.
- 17- Mollaei, M., and Rowshanzamir, S. (2011). "Experimental investigation of electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment." M.Sc. Thesis, Green Research Center, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran. (In Persian)
- 18- Khabazi, N., and Rowshanzamir, S. (2011). "Modeling of electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment." M.Sc. Thesis, Green Research Center, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran. (In Persian)