

# فرایند تصفیه پساب سنتزی حاوی رنگزای AB14 به روش اکسایش الکتریکی در راکتور آزمایشگاهی و پایلوت

جلال بصیری پارسا<sup>۱</sup>، هادی رضایی وحیدیان<sup>۲</sup>، علی رضا سلیمانی<sup>۳</sup>

۱- استاد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۲- دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۳- استادیار گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر

(نویسنده مسئول) ۳۳۳۹۸۴۳ (۰۸۵۱) a.r.soleymani@malayeru.ac.ir

(دریافت ۹۲/۹/۸ پذیرش ۹۳/۶/۲۰)

## چکیده

در این پژوهش از فرایند اکسایش الکتریکی در دو راکتور آزمایشگاهی و پایلوت برای حذف رنگ اسید قهوه‌ای ۱۴ استفاده شد. راکتور آزمایشگاهی با حجم ۰/۵ لیتر مجهز به الکترود پلاتین به عنوان آند و الکترود استیل ۳۰۴ به عنوان کاتد بوده و راکتور پایلوت با حجم ۹ لیتر مجهز به الکترود استیل ۳۰۴ به عنوان کاتد و آند بود. در این فرایند پارامترهای انرژی مصرفی و بازده آندی بررسی شدند. در راکتور آزمایشگاهی بعد از ۱۸ دقیقه از انجام فرایند حذف رنگ و COD به ترتیب برابر ۹۲ درصد و ۳۶ درصد بوده و در راکتور پایلوت بعد از ۶۰ دقیقه از انجام فرایند حذف رنگ و COD به ترتیب ۸۷ درصد و ۵۹ درصد به دست آمد. مطالعات سینتیکی بر اساس حذف رنگ و COD نشان داد که در هر دو راکتور آزمایشگاهی و پایلوت سینتیک فرایند از مرتبه صفر پیروی می‌کند.

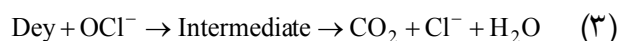
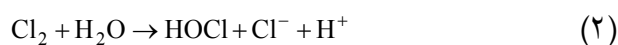
**واژه‌های کلیدی:** پساب رنگی، اکسایش الکتریکی، انعقاد الکتریکی، راکتور پایلوت

## ۱- مقدمه

در فرایندهای تصفیه الکتروشیمیایی با استفاده از جریان الکتریکی عوامل فعال برای تصفیه در محیط تولید می‌شود. این عوامل در فرایندهای مختلف متفاوت است و می‌تواند شامل ترکیبات اکسند در اکسایش الکتریکی<sup>۱</sup> (EO) یا هیدروکسیدهای فلزی در انعقاد الکتریکی<sup>۲</sup> (EC) و غیره باشد. در این فرایندها عوامل مختلفی تأثیر دارند که مهم‌ترین آنها جنس و ساختمان الکترود، pH، الکترولیت، دما، پتانسیل الکترود و نوع آلودگی است که توسط محققان مورد بررسی قرار گرفته است [۱ و ۲]. از فرایند اکسایش الکتریکی برای حذف پساب شهری، روغن زیتون و رنگ‌های نساجی استفاده شده است [۳، ۴ و ۵]. رنگ‌های نساجی عمدتاً سمی بوده و حذف آنها با روش‌های بیولوژیکی مشکل است.

اساس فرایندهای الکتروشیمیایی بر پایه دو واکنش مهم اکسایش و کاهش استوار است. آند جایگاه فرایند اکسایش در طی واکنش‌های الکتروشیمیایی محسوب می‌شود. اکسایش الکتروشیمیایی توسط دو مکانیسم اکسایش مستقیم آندی و

اکسایش غیر مستقیم برای حذف آلاینده‌ها در محیط، انجام می‌شود [۶]. در اکسایش مستقیم آندی آلاینده‌های آلی ابتدا در سطح آند جذب شده و سپس توسط فرایندهای انتقال الکترون تخریب می‌شوند. در روش اکسایش غیر مستقیم ابتدا در سطح الکترود اکسند‌های فعال و قوی از قبیل  $O_3$ ،  $OH^\bullet$ ،  $O^\bullet$ ،  $ClO^\bullet$ ،  $H_2O_2$ ،  $ClO_2$  و  $Cl_2$  تشکیل می‌شوند. رادیکال‌های  $OH^\bullet$ ،  $O^\bullet$ ،  $ClO^\bullet$  عمر کوتاهی دارند و به اکسیدان‌های دیگر مانند  $O_3$ ،  $H_2O_2$ ،  $O_2$  و  $Cl_2$  تبدیل می‌شوند [۷ و ۸]. با اضافه شدن نمک‌های سدیم و پتاسیم کلراید به پساب در طی فرایند اکسیداسیون آندی، کلر تولید می‌شود. کلر آزاد شده در طی واکنش با آب اسید هیپوکلرو تولید می‌کند که در اثر تفکیک اسید،  $OCl^-$  تولید می‌شود. نقش مهمی در اکسیداسیون الکتروشیمیایی مواد آلی و رنگ‌ها دارد. واکنش‌های کلی فرایند اکسایش الکتروشیمیایی در روابط ۱ تا ۳ ارائه شده است [۹].



<sup>1</sup> Electrooxidation

<sup>2</sup> Electrocoagulation

## ۲- مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایش‌ها، با استفاده از آب مقطر محلولی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از رنگ AB14 ساخته شد و سپس به داخل راکتور منتقل شد. پس از اضافه کردن الکترولیت (NaCl)، اتصالات الکترودها به منبع تغذیه وصل شده و در زمان‌های مختلف از محلول نمونه برداری شد. سپس طیف جذبی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-vis lambda 45 ساخت پرکین المر<sup>۱</sup> آمریکا بررسی شده و در طول موج بیشینه ۴۶۱ نانومتر با استفاده از نمودار کالیبراسیون مقدار غلظت نمونه‌ها محاسبه شد. همچنین برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها از pH متر جنوی<sup>۲</sup> ساخت کشور انگلستان مدل ۳۰۱۰ استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقدار مواد آلی، از آزمایش استاندارد COD استفاده شد [۱۳]. قابل ذکر است که همه مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک<sup>۳</sup> آلمان خریداری شدند. در فرایندهای تصفیه آب وقتی هدف حذف رنگ<sup>۴</sup> باشد دو پارامتر رنگبری<sup>۵</sup> و معدنی شدن<sup>۶</sup> مطرح است. با شکسته شدن گروه‌های آزو در رنگ‌های آزو رنگبری انجام می‌شود، اما دلیل بر این نیست که مواد آلی از بین رفته باشد. معدنی شدن شامل تجزیه ترکیبات آلی و تبدیل آن به CO<sub>2</sub> است که با اندازه‌گیری COD مشخص می‌شود. در این تحقیق بازده حذف رنگ و COD با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد

$$X_{CR} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (7)$$

که در این رابطه

بازده رنگبری،  $C_t$  و  $C_0$  مقدار غلظت رنگ به ترتیب در زمان شروع فرایند و در زمان  $t$  از فرایند بوده و برای بازده معدنی شدن  $C_t$  و  $C_0$  مقدار COD به ترتیب در زمان شروع فرایند و در زمان  $t$  از آزمایش است.

در فرایندهای الکتروشیمیایی انرژی مصرفی<sup>۷</sup> از پارامترهای مهم است که با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود

$$E_{con} = \frac{Vit}{X} \quad (8)$$

که در این رابطه

در فرایند اکسایش الکتریکی جنس آند به گونه‌ای انتخاب می‌شود که مقاوم بوده و در اثر عبور جریان الکتریکی خورده نشود. به عنوان مثال در این فرایند از الکترودهای پلاتین، گرافیت و اکسید برخی فلزات مانند تیتانیم و ایریدیم استفاده شده است [۶ و ۱۰]. برای صنعتی‌تر بودن فرایند اکسایش در راکتورهای پایلوت و صنعتی باید از الکترودهای ارزان قیمت‌تری مانند استیل استفاده شود. چنین الکترودهایی علاوه بر انجام فرایند اکسایش الکتریکی تا حدودی خورده می‌شوند که اگر از استیل استفاده شود فرایند انعقاد الکتریکی نیز به‌طور همزمان با فرایند اکسایش الکتریکی انجام می‌شود. به‌طور کلی فرایند انعقاد به‌صورت شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام می‌شود [۱۱]. در این فرایند با استفاده از مواد منعقدکننده که هسته اولیه لخته‌ها را تشکیل می‌دهند و جاذب هستند، آلودگی به‌صورت لخته از محیط جدا می‌شود [۱۲]. الکترودهای مورد استفاده در این فرایند عمدتاً از جنس آهن و آلومینیوم هستند [۱۱]. در فرایند انعقاد الکتریکی با عبور جریان الکتریکی از محلول مورد نظر الکترود آند خورده شده و یون  $M^{n+}$  فلزی تولید شده و وارد محیط می‌شود. یون فلزی تولید شده سریعاً هیدرولیز شده و هیدروکسید فلزی  $M(OH)_n$  را تولید می‌کند که هسته اولیه لخته‌ها را تشکیل می‌دهد. در حالت کلی واکنش‌های انعقاد الکتریکی به‌صورت روابط ۴ تا ۶ است



در این تحقیق تصفیه پساب رنگی اسید قهوه‌ای ۱۴ به‌عنوان نمونه‌ای از آلاینده‌های رنگی با استفاده از فرایند اکسایش الکتریکی در یک راکتور آزمایشگاهی انجام شد. برای بررسی قابلیت صنعتی شدن، فرایند اکسایش الکتریکی در یک راکتور پایلوت مورد بررسی قرار گرفت و به‌دلیل اقتصادی بودن فرایند که یکی از معیارهای مهم صنعتی است به جای الکترودهای مقاوم و گران قیمت مانند پلاتین از الکترود نسبتاً مقاوم و ارزان قیمت استیل ۳۰۴ استفاده شد. با این کار فرایند انعقاد الکتریکی نیز همزمان با اکسایش الکتریکی در راکتور پایلوت انجام می‌شود که این امر باعث بهبود حذف رنگ و COD در مقایسه با راکتور آزمایشگاهی می‌شود. پارامترهای مهم الکتروشیمیایی مانند بازده آندی و انرژی مصرفی در این فرایندها بررسی شده و همچنین سینتیک این فرایندها نیز مورد بررسی قرار گرفت.

<sup>1</sup> Perkin Elmer

<sup>2</sup> JENWAY

<sup>3</sup> Merck

<sup>4</sup> Color Removal (CR)

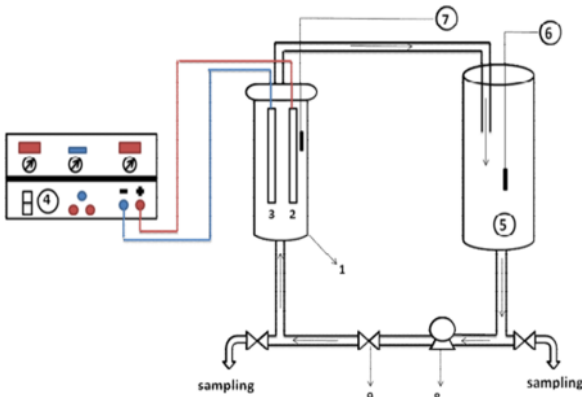
<sup>5</sup> Decolorization

<sup>6</sup> Mineralization

<sup>7</sup> Energy Consumption

### ۳-۲- راکتور پایلوت

این سیستم دارای حجم ۹ لیتر بود و در آن به دلیل اهمیت مسائل اقتصادی از دو الکتروود کاتد و آنود از جنس استیل ۳۰۴ استفاده شد که هر کدام به ابعاد ۲۳cm×۳cm بودند و الکتروودها به فاصله ۳ سانتی متر از هم قرار گرفتند. در این راکتور از پمپ یک طرفه با مدل (15G-10CL) ساخت چین برای هم زدن محلول استفاده شد. شکل ۲ طرح این سیستم را نشان می دهد.



شکل ۲- راکتور پایلوت: ۱- راکتور الکتروشیمیایی ۲- آنود آلومینیومی ۳- کاتد استیل ۴- منبع تغذیه ۵- مخزن ۶- pH متر ۷- دمانج ۸- پمپ جریان مستقیم ۹- شیر

### ۴- نتایج و بحث

۴-۱- روش اندازه گیری غلظت نمونه های حاوی AB14 در این پژوهش برای اندازه گیری غلظت AB14 موجود در محلول، از مشخصات جذبی این ماده در ناحیه فرابنفش و مرئی استفاده شد. شکل ۳ طیف جذبی AB14 در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش را نشان می دهد. این رنگ دو پیک مشخص در طول موج های ۴۶۱ و ۲۱۳ نانومتر دارد. پیک ۴۶۱ نانومتر به دلیل انتقالات  $n-\pi^*$  در گروه های آزو  $-N=N-$  و پیک ۲۱۳ نانومتر به دلیل انتقالات  $\pi-\pi^*$  در حلقه های آروماتیک است [۱۵]. به منظور برقراری ارتباط بین غلظت و جذب اندازه گیری شده، از نمودار کالیبراسیون در pH های مختلف استفاده شد. AB14 در محیط آبی در تمامی pH ها محلول است و در pH های مختلف دارای  $\lambda_{max}$  های تقریباً مشابه است.

### ۴-۲- فرایند اکسایش پیشرفته در راکتور آزمایشگاهی

بر اساس پژوهش های پیشین، آزمایشی در راکتور آزمایشگاهی مذکور انجام شد و کاهش رنگ و COD در این شرایط بررسی شد [۱ و ۱۱].

Econ انرژی مصرفی بر حسب وات،  $V$  ولتاژ سل در فرایند الکترولیز بر حسب ولت،  $t$  زمان الکترولیز بر حسب ساعت،  $i$  شدت جریان بر حسب آمپر و  $X$  میزان حذف رنگ است. در این پروژه  $X=0.9$  به عنوان حذف مطلوب در نظر گرفته شد.

یکی از پارامترهای دیگری که در فرایند اکسایش الکتروشیمیایی اهمیت دارد، بازده آندی (AE) است که کارایی الکتروود آنود را در حین فرایند اکسایش نشان می دهد که توسط رابطه زیر محاسبه می شود [۱۴]

$$AE = \frac{\Delta COD}{i \times S \times \Delta t} \times 10^{-6} \quad (9)$$

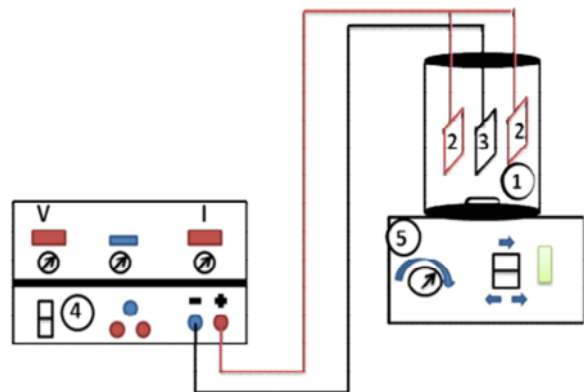
که در این رابطه

AE بازده آندی بر حسب  $kg(COD_r/A.m^2.h)$ ،  $\Delta COD$  اختلاف  $COD_t$  و  $COD_0$  بر حسب  $mg O_2/L$ ،  $i$  شدت جریان بر حسب آمپر،  $S$  مساحت سطح آنود بر حسب مترمربع و  $\Delta t$  زمان بر حسب ساعت است [۱].

### ۳- راکتور

#### ۳-۱- راکتور آزمایشگاهی

در این پژوهش از یک راکتور با حجم ۰/۵ لیتر مجهز به دو الکتروود استیل ۳۰۴، هر کدام به ابعاد ۲cm×۸cm به عنوان کاتد و یک الکتروود پلاتین به ابعاد ۲cm×۲cm ساخت شرکت آذر الکتروود ارومیه به عنوان آنود استفاده شد. الکتروود آنود در وسط و کاتدها با فاصله ۲ سانتی متر در دو طرف آنود قرار گرفتند. همچنین از همزن مغناطیسی برای هم زدن محلول استفاده شد. شکل ۱ نمایی از این سیستم را نشان می دهد.



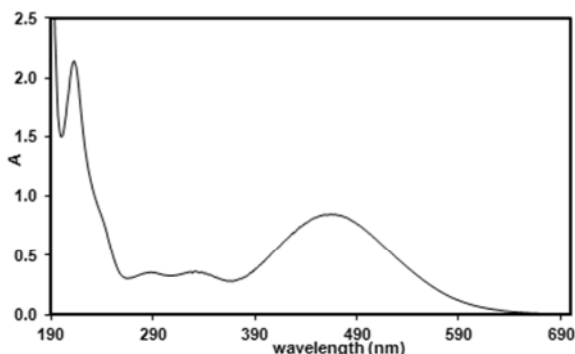
شکل ۱- راکتور آزمایشگاهی: ۱- سل الکتروشیمیایی ۲- کاتدهای استیل ۳- آنود پلاتین ۴- منبع تغذیه ۵- همزن مغناطیسی

<sup>1</sup> Anode Efficiency (AE)

این شکل نشان می‌دهد که نتایج کاهش رنگ با COD یکسان نبوده و حذف COD کمتر انجام شده است، در نتیجه فرایند اکسایش الکتریکی در شرایط این آزمایش برای رنگبری مناسب است ولی برای کاهش COD پاسخ مناسبی نمی‌دهد. برای حذف کامل حد واسط‌های تولید شده و کاهش COD نیز باید مدت زمان انجام فرایند بیشتر شود و همچنین جریان مصرفی نیز افزایش یابد.

#### ۳-۴- محاسبه بازده آندی و انرژی مصرفی

کارایی آند مورد استفاده که در راکتور آزمایشگاهی از جنس پلاتین است با پارامتر بازده آندی بر اساس رابطه ۹ بررسی شد. در این پارامتر مقدار حذف COD به ازای واحد سطح الکترود در واحد زمان و واحد جریان بررسی می‌شود. نتایج نشان داد که الکترود پلاتین مورد استفاده در شرایط این پژوهش قادر است به ازای واحد جریان، زمان و سطح الکترود، حدود ۰/۸۳ کیلوگرم COD را حذف نماید. در فرایند اکسایش الکتریکی نیز مانند دیگر فرایندهای الکتروشیمیایی پارامتر انرژی مصرفی مطرح است، که از پارامترهای مهم صنعتی می‌باشد. این پارامتر بر اساس رابطه ۸ محاسبه شد. انرژی الکتریکی مصرف شده بعد از ۱۸ دقیقه از فرایند برابر ۰/۱۱۸ وات ساعت بود. اگر تعرفه برق در بخش صنعت معادل ۴۰۰ ریال به ازای هر کیلو وات ساعت باشد، هزینه انرژی الکتریکی مصرف شده برای فرایند اکسایش معادل ۰/۰۹۴ ریال به ازای یک لیتر از پساب مد نظر با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر



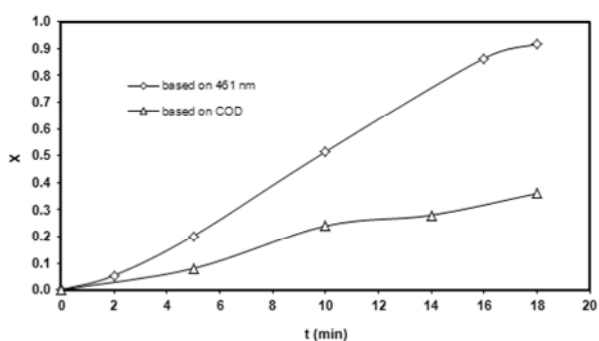
شکل ۳- طیف UV-vis رنگ AB14 در pH=۶/۴

همان‌طور که اشاره شد از طیف UV-vis برای بررسی کاهش غلظت رنگ در طول موج ۴۶۱ نانومتر استفاده شد. در بخش‌های قبلی به این نکته اشاره شد که کاهش در این طول موج بیانگر کاهش رنگ است و نه کاهش مواد آلی. شکل ۴ طیف UV-vis مربوط به فرایند اکسایش الکتریکی را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، کاهش طیف با زمان در طول موج ۴۶۱ نانومتر روند مناسبی دارد، اما این کاهش در طول موج ۲۱۳ نانومتر که مربوط به حلقه‌های بنزنی است با کاهش در طول موج ۴۶۱ نانومتر هماهنگ نبوده و کمتر است. این موضوع به این دلیل است که رنگبری بیشتر از کاهش COD رخ داده است زیرا حلقه‌های بنزنی سخت اکسید می‌شوند. برای بررسی دقیق‌تر، آزمایش COD انجام شد که نتایج بازده COD به همراه بازده کاهش رنگ در شکل ۵ ارائه شده است.

جدول ۱- مقدار پارامترهای مهم در فرایند اکسایش الکتریکی در راکتور آزمایشگاهی در شرایط:

$$pH_{initial}=6/4 \text{ و } Voltage=4 \text{ V, } [NaCl]=5 \text{ g/L, } [AB14]_0=50 \text{ mg/L}$$

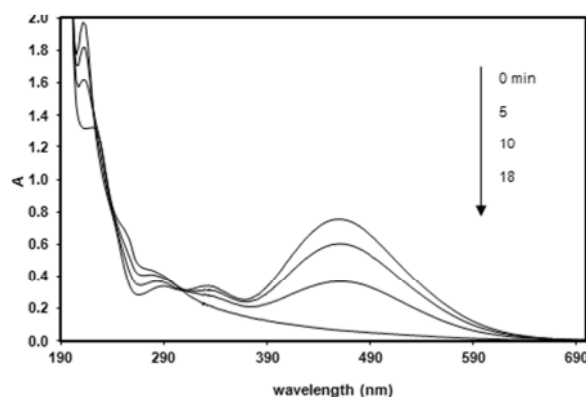
$t_{EO}$ (min)	$i$ (mA)	$X_{CR}$	$X_{COD}$	Econ(Wh)	Cost (Rial/L)	AE (kgCODr/A.m <sup>2</sup> .h)
۱۸	۹۰	۰/۹۲	۰/۳۶	۰/۱۱۸	۰/۰۹۴	۰/۸۳



شکل ۵- نمودار بررسی حذف رنگ AB14 در فرایند اکسایش

الکتریکی در شرایط:

$$pH_{initial}=6/4, [NaCl]_0=50 \text{ mg/L, } i=90 \text{ mA, } [AB14]=50 \text{ mg/L}$$



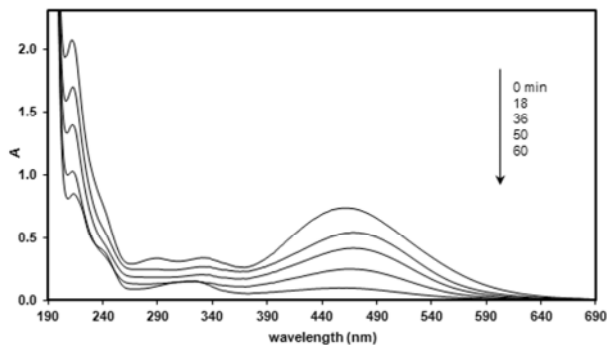
شکل ۴- نمودار UV-vis کاهش رنگ AB14 در شرایط:

$$pH_{initial}=6/4, [NaCl]_0=50 \text{ mg/L, } i=90 \text{ mA, } [AB14]=50 \text{ mg/L}$$

مثبت افزایش سینتیک فرایند را دارد اما اثر منفی تبدیل HOCl به OCl<sup>-</sup> نیز با آن مقابله می‌کند [۱۷].

#### ۴-۵- فرایند اکسایش الکتریکی در راکتور پایلوت

به منظور بررسی جنبه‌های کاربردی فرایند اکسایش الکتریکی بر اساس نتایج به دست آمده از راکتور آزمایشگاهی، آزمایشی در راکتور پایلوت انجام شد. در راکتور پایلوت مورد استفاده در این قسمت برای اقتصادی بودن روش، از الکترودهای ارزان قیمت و قابل دسترس و نسبتاً پایدار استیل ضد زنگ ۳۰۴ استفاده شد. در شرایط آزمایش، الکتروود آند استیلی خورده شده و دو فرایند الکتروشیمیایی مهم، انعقاد و اکسایش به طور همزمان رخ می‌دهد. در این مورد نیز ابتدا نمونه‌ها با دستگاه UV-vis بررسی شد که شکل ۷ طیف حاصل از آن را نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که بعد از گذشت زمان ۶۰ دقیقه، هر دو پیک ۴۶۱ و ۲۱۳ نانومتر کاهش یافته است. این روند در راکتور آزمایشگاهی اکسایش الکتریکی مشاهده نشد.



شکل ۷- نمودار UV-vis کاهش رنگ AB14 در راکتور پایلوت اکسایش

الکتریکی در شرایط:

$$pH_{initial}=6/4, [NaCl]_0=5mg/L, i=650mA, [AB14]=50mg/L$$

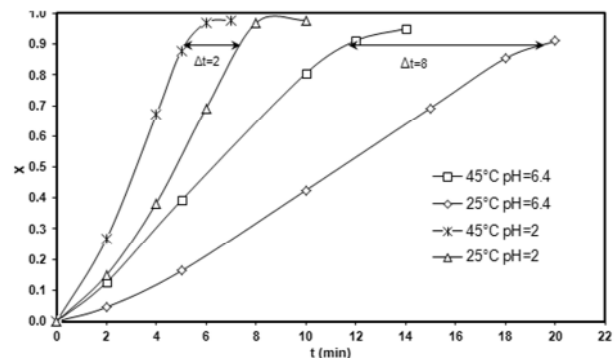
در فرایند انعقاد همان‌طور که در بخش مقدمه بیان شد، هیدروکسید آهن به‌عنوان هسته اولیه، رنگ را جذب سطحی کرده و بدون شکستن از محیط جدا می‌کند، بنابراین کاهش COD باید بیشتر از راکتور پایلوت باشد. پس می‌توان نتیجه گرفت که فرایند انعقاد در حذف آلودگی در این راکتور، کمک زیادی می‌کند.

در ادامه بررسی فرایند، COD نمونه‌های راکتور پایلوت بررسی شد که نتایج آن به همراه بازده حذف رنگ در شکل ۸ ارائه شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که بعد از گذشت ۶۰ دقیقه از انجام فرایند، مقدار حذف رنگ برابر ۸۷ درصد و مقدار حذف COD برابر ۵۹ درصد است که این مقادیر با مصرف ۲/۹۸ وات انرژی الکتریکی به دست آمده است. در راکتور پایلوت، حذف

خواهد بود. البته این هزینه فقط شامل انرژی الکتریکی مصرف شده صرفاً برای خود فرایند اکسایش است و با توجه به نوع طراحی راکتور صنعتی و شرایط عملیاتی، هزینه‌های دیگری نیز به آن اضافه می‌شود. جدول ۱ نتایج این محاسبات را برای فرایند اکسایش الکتریکی در راکتور آزمایشگاهی نشان می‌دهد.

#### ۴-۴- اثر دما در فرایند اکسایش الکتریکی

برای بررسی اثر دما، فرایند اکسایش الکتریکی در دو pH ۲ و ۶/۴ مورد بررسی قرار گرفت زیرا در این دو pH، نوع اکسنده متفاوت است. برای بررسی این موضوع با استفاده از حمام آب که برای گرم کردن آن از هیتر و برای سرد کردن از یخ استفاده می‌شد و دما با استفاده از دماسنج جیوه ای کنترل می‌شد، آزمایش‌هایی در دو دمای ۲۵ و ۴۵ درجه سلسیوس انجام شد که نتایج مربوطه در شکل ۶ ارائه شده است.



شکل ۶- نمودار بررسی اثر دما در فرایند اکسایش الکتریکی در شرایط:

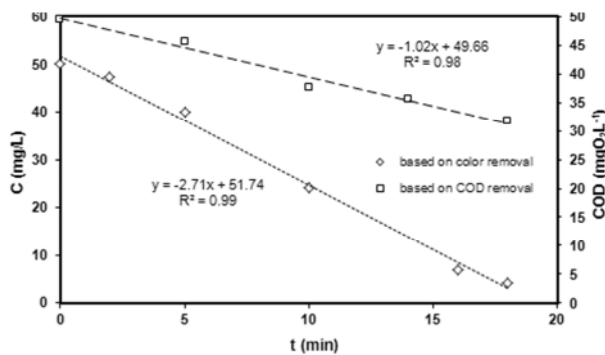
$$pH_{initial}=6/4, [NaCl]_0=5mg/L, i=90mA, [AB14]=50mg/L$$

نتایج نشان می‌دهد که در pH برابر ۲ فرایند بهتر انجام شده که علت آن این است که در حضور NaCl به‌عنوان الکترولیت در اکسایش غیر مستقیم OCl<sup>-</sup> نقش اصلی اکسایش را بر عهده دارد. در pH اسیدی OCl<sup>-</sup> به صورت اسید هیپوکلرو HOCl است، اکسنده قوی‌تری نسبت به OCl<sup>-</sup> است به همین دلیل در pH برابر ۲ فرایند اکسایش بهتر رخ داده است [۱۶]. شکل ۶ نشان می‌دهد که در هر دو pH با افزایش دما، بازده فرایند افزایش یافته است که به دلیل افزایش سینتیک فرایند است. اما در pH برابر ۲، افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس زمان رسیدن به بازده مطلوب را ۲ دقیقه کاهش داد، در حالی که در pH برابر ۶/۴ با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس، این زمان ۸ دقیقه کاهش یافت. یعنی افزایش دما در pH برابر ۲ اثر کمتری بر افزایش بازده نسبت به pH برابر ۶/۴ دارد. این موضوع به این دلیل است که در pH برابر ۲ اکسنده HOCl است که با افزایش دما به OCl<sup>-</sup> تبدیل می‌شود که اکسنده ضعیف‌تری است. در واقع در pH برابر ۲ افزایش دما اثر

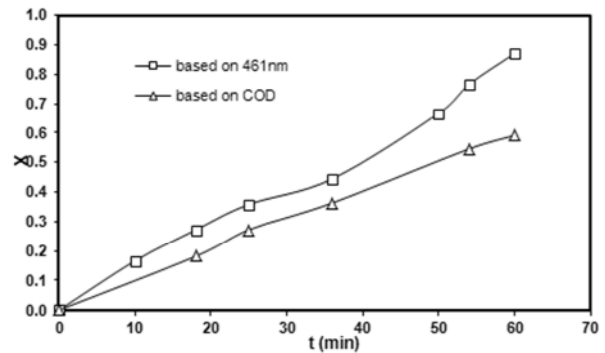
حتی اگر کل جریان مصرفی برای خورده شدن الکتروود مصرف شود با توجه به این که مقدار جریان ۶۵۰ میلی آمپر و زمان فرایند ۱ ساعت است، حدود ۰/۰۰۱۵ گرم از الکتروود، خورده می شود که مقدار آن بسیار کم است. بنابراین الکتروود مدت زمان زیادی قابل استفاده است.

#### ۴-۶- سینتیک فرایند اکسایش الکتریکی

سینتیک این فرایند بر اساس کاهش رنگ و COD در راکتورهای آزمایشگاهی و پایلوت بررسی شد. شکل ۹ بررسی سینتیک در راکتور آزمایشگاهی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود کاهش رنگ و COD با سینتیک مرتبه صفر متناسب است. از نقاط تجربی به دست آمده از آزمایش خطوطی با ضریب برازش ۰/۹۸ بر اساس حذف COD و ۰/۹۹ بر اساس حذف رنگ به دست می آید. نتایج مربوط به راکتور پایلوت نیز به صورت نمودار در شکل ۱۰ ارائه شده است. مشاهده می شود که در راکتور پایلوت نیز نتایج با سینتیک مرتبه صفر متناسب است. از نقاط تجربی خطوطی با ضریب برازش ۱ بر اساس حذف COD و ۰/۹۹ بر اساس حذف رنگ به دست آمده است. شیب این خطوط برابر قرینه ثابت سرعت انجام فرایند و عرض از مبدأ برابر غلظت اولیه است که برای هر دو راکتور در جدول ۲ ارائه شده است. از آنجا که  $OCI^-$  پیوسته تولید شده و سینتیک تا حذف ۹۰ درصد بررسی شده، کاهش غلظت رنگ و  $OCI^-$  محسوس نبوده و سینتیک مرتبه صفر است.



شکل ۹- نمودار بررسی سینتیک فرایند اکسایش الکتریکی در راکتور آزمایشگاهی بر اساس کاهش رنگ و COD در شرایط:  $pH_{initial}=6/4$ ,  $[NaCl]_0=5mg/L$ ,  $i=90mA$ ,  $[AB14]=50mg/L$



شکل ۸- نمودار بررسی حذف رنگ و COD در راکتور پایلوت فرایند اکسایش الکتریکی در شرایط:

$$pH_{initial}=6/4, [NaCl]_0=5mg/L, i=650mA, [AB14]=50mg/L$$

رنگ نسبت به حذف COD بیشتر رخ داده است که به علت انجام فرایند اکسایش الکتریکی است زیرا مقداری از رنگ شکسته شده و تبدیل به حد واسطه‌هایی شده است که هنوز در محیط هستند و این حد واسطه‌ها در آزمایش COD اثر می گذارند. در مقایسه فرایند اکسایش الکتریکی در راکتور آزمایشگاهی و پایلوت مشاهده می شود که حذف COD در راکتور پایلوت حدود ۲۳ درصد بیشتر است زیرا همان طور که گفته شد در راکتور پایلوت، انعقاد نیز به همراه اکسایش انجام می شود که در فرایند انعقاد رنگ بدون شکستن از محیط خارج می شود و این امر باعث کاهش COD می شود. در خصوص کارایی الکتروود آند در این راکتور نیز لازم به ذکر است که به دلیل انجام فرایند انعقاد الکتریکی، الکتروود خورده می شود که مقدار کاهش وزن آن بر اساس قانون فارادی از رابطه زیر قابل محاسبه است

$$\Delta M_{theo} = \frac{Mit}{nF} \quad (10)$$

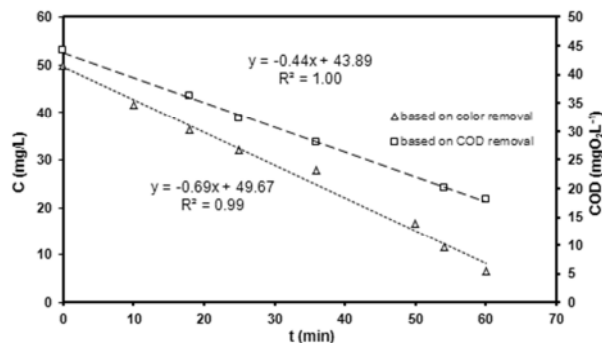
که در این رابطه

$\Delta M_{theo}$  مقدار کاتیون فلز تولید شده بر حسب گرم،  $M$  جرم اتمی فلز بر حسب گرم بر مول و  $i$  شدت جریان بر حسب آمپر،  $t$  زمان انجام فرایند بر حسب ساعت و  $n$  تعداد الکترون مبادله شده در واکنش ردوکس است (برای تولید آهن ۲ و آهن ۳).  $F$  ثابت فارادی است که برابر  $96487 C/mol$  است. در مورد این تحقیق

جدول ۲- نتایج مربوط به ثابت سرعت فرایند اکسایش الکتریکی در راکتورهای آزمایشگاهی و پایلوت

راکتور پایلوت			راکتور آزمایشگاهی			راکتور
k	$[A]_0$ mg/L	$R^2$	k	$[A]_0$ mg/L	$R^2$	پارامتر
$0/69(mgL^{-1}min^{-1})$	۴۹/۶۷	۰/۹۹	$۲/۷۱(mgL^{-1}min^{-1})$	۵۱/۷۴	۰/۹۹	حذف رنگ
$0/44(mgO_2L^{-1}min^{-1})$	۴۳/۸۹	۱	$۱/02(mgO_2L^{-1}min^{-1})$	۴۹/۶۶	۰/۹۸	حذف COD

NaCl یا KCl. فرایند اکسایش الکتریکی به عنوان یکی از روش های پیشرفته تصفیه برای رنگبری و از بین بردن مواد آلی بدون ترکیبات بنزنی پایدار، مناسب است، زیرا اکسایش حلقه های بنزنی مشکل است، طوری که نتیجه حذف رنگ در این پژوهش برابر ۹۲ درصد و حذف COD برابر ۳۶ درصد بود. نتایج نشان داد که در این فرایند pH پایین نتیجه بهتری دارد اما در pH تقریباً خنثی نیز نتایج مناسب است. بهتر است برای کاهش هزینه و جلوگیری از خوردگی، فرایند در pH خنثی انجام شود. در فرایند اکسایش الکتریکی افزایش دما اثر مثبت بر روی فرایند داشته و این اثر در pH طبیعی در رنگ بیشتر از pH های پایین است. در فرایند اکسایش الکتریکی در سیستم پایلوت، به دلیل کاهش هزینه بالای الکتروود آند، می توان آند را از جنس استیل انتخاب کرد اما باید توجه داشت که فرایند انعقاد الکتریکی به همراه اکسایش الکتریکی انجام شده و فرایند غالب باشد. نتایج بررسی سینتیک نشان داد که سینتیک فرایند اکسایش الکتریکی تا زمان رسیدن به حذف ۹۰ درصد در هر دو راکتور آزمایشگاهی و پایلوت از مرتبه صفر پیروی می کند.



شکل ۱۰- نمودار بررسی سینتیک فرایند اکسایش الکتریکی در راکتور پایلوت بر اساس کاهش رنگ و COD در شرایط:  $pH_{initial}=6/4$ ,  $[NaCl]_0=5\text{mg/L}$ ,  $i=650\text{mA}$ ,  $[AB14]=50\text{mg/L}$

## ۵- نتیجه گیری

در فرایند اکسایش الکتریکی، آلاینده آلی توسط اکسنده  $OCI^-$  اکسید شده و به  $CO_2$  تبدیل می شود. در این فرایند الکترولیت علاوه بر کاهش مقاومت محیط در تولید  $OCI^-$  نیز نقش دارد پس باید از الکترولیتی استفاده شود که یون کلراید داشته باشد مانند

## ۶- مراجع

- Basiri Parsa, J., Rezaei, M., and Soleymani, A.R. (2009). "Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics." *J. Hazard. Mater.*, 168, 997-1003.
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., D and Jafarzadeh, N. (2006). "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters." *J. Hazard. Mater.*, 129, 116-122.
- Feng, C., Sugiura, N., Shimada, S., and Maekawa, T.(2003). "Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system." *J. Hazard. Mater.*, 103, 65-78.
- Panizza, M., and Cerisola, G. (2006). "Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes." *Water Res.*, 40, 1179-1184.
- Mohan, N., Balasubramanian, N., and Basha, C.A. (2007). "Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse." *J. Hazard. Mater.*, 147, 644-651.
- Deng, Y., and Englehardt, J.D. (2007). "Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment." *Waste Manage.*, 27, 380-388.
- Arapoglou, D., Vlyssides, A., Israilides, C., Zorpas, A., and Karlis, P. (2003). "Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation." *J. Hazard. Mater.*, 98, 191-199.
- Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P.K., and Zorpas, A.A. (2000). "Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater." *Waste Manage.*, 20, 569-574.
- Oturan, M.A., Peiroten, J., Chartrin, P., and Acher, A.J. (2000). "Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method." *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3474-3479.
- Manisankar, P., Rani, C., and Viswanathan, S. (2004). "Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent." *Chemosphere*, 57, 961-966.

11. Parsa, J.B., Vahidian, H.R., Soleymani, A., and Abbasi, M. (2011). "Removal of acid brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption." *Desalination*, 278, 295-302.
12. Jiang, J.-Q., Graham, N., André, C., Kelsall, G.H., and Brandon, N. (2002). "Laboratory study of electrocoagulation–flotation for water treatment." *Water Res.*, 36, 4064-4078.
13. APHA. (1997). *Standard method for the examination of water and wastewater*, 17<sup>th</sup> Ed., USA.
14. Vlyssides, A., Karlis, P., Rori, N., and Zorpas, A.(2002). "Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes." *J. Hazard. Mater.*, 95, 215-226.
15. Muthukumar, M., Karuppiah, M.T., and Raju, G.B. (2007). "Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions." *Sep. Purif. Technol.*, 55, 198-205.
16. Costa, C.R., Montilla, F., Moralln, E., and Olivi, P. (2009). "Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions." *Electrochim. Acta*, 54, 7048-7055 .
17. Morris, J.C. (1966) "The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35." *J. Phys. Chem.*,70, 3798-3805.