

# بررسی کارایی فرایند الکتروفتون در تجزیه رنگ‌های اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ در محیط‌های آبی

علیرضا رحمانی<sup>۱</sup>، امیر شعبانلو<sup>۲</sup>، جمال مهرعلی پور<sup>۳</sup>، اعظم مبارکیان<sup>۳</sup>

۱- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

(نویسنده مسئول) ۳۴۴۲۰۴۷۲ (۰۸۱) shabanlo\_a@yahoo.com

۳- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

(دریافت ۹۲/۶/۹ پذیرش ۹۲/۱۰/۱۵)

## چکیده

حضور حلقه‌های بنزن در ساختار رنگ‌های آزو، مشکلات عمده‌ای برای محیط زیست ایجاد می‌کند. در این مطالعه تجربی، قابلیت فرایند الکتروفتون به‌عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی، در تجزیه رنگ اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه، یک راکتور منقطع الکتروفتون در مقیاس آزمایشگاهی مجهز به چهار الکترود و منبع برق DC به‌منظور حذف رنگ مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر پارامترهای بهره‌برداری نظیر pH، ولتاژ، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه رنگ، جنس کاتد و زمان بهره‌برداری بررسی شد. نتایج نشان داد در این فرایند، pH اولیه محلول، غلظت اولیه پراکسید هیدروژن، ولتاژ کاربردی مختلف و زمان واکنش در میزان حذف رنگ بیشترین تأثیر را داشته است؛ به طوری که ۹۸ درصد از هر دو رنگ بعد از ۱۰ دقیقه در pH برابر ۳، ولتاژ ۲۰ ولت، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر حذف شد. با افزایش pH از ۳ به ۱۱ و ولتاژ از ۲۰ به ۴۰ کارایی حذف به‌شدت کاهش یافت. حضور پراکسید هیدروژن شرط لازم برای این فرایند بود، به طوری که در غلظت برابر صفر حداکثر کارایی حذف ۷ درصد برای هر دو رنگ مشاهده شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد، روش الکتروفتون، می‌تواند یک فرایند جایگزین برای فرایندهای متداول باشد.

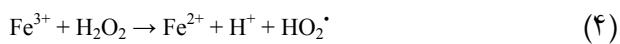
**واژه‌های کلیدی:** الکتروفتون، الکتروود، اسید بلک ۱، اسید بلو ۱۱۳

## ۱- مقدمه

سرطان‌زایی و ایجاد مشکلات زیبا شناختی در منابع آبی، یک خطر بزرگ برای محیط‌زیست به‌شمار می‌روند [۸]. فرایندهای تصفیه فاضلاب‌های رنگی را می‌توان در سه گروه روش‌های فیزیکی و فرایندهای شیمیایی و بیولوژیکی طبقه‌بندی کرد [۹، ۱۰ و ۱۱]. برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی، روش‌هایی مانند جذب روی کربن فعال، ته‌نشینی، تجزیه نوری و بیولوژیکی، کوآگولاسیون متداول و الکتروکوآگولاسیون به‌کار برده شده‌اند. جذب روی کربن فعال روشی گران و زمان‌بر است که در نهایت، راندمان متناسب با هزینه‌های صورت گرفته نخواهد داشت. روش‌های اکسیداسیون محصولات جانبی خطرناک تولید می‌کنند. روش‌هایی مانند شناورسازی و انعقاد نیز تنها آلاینده را از فاز مایع به فاز جامد انتقال می‌دهند [۱]. همچنین نسبت پایین BOD/COD (برابر ۰/۲۵) حاکی از امکان کم تصفیه بیولوژیکی فاضلاب صنایع

توسعه سریع صنایع نساجی، رنگ‌های سنتتیک را به یکی از منابع اصلی آلودگی آب تبدیل کرده است [۱ و ۲]. رنگ‌های سنتتیک به طور گسترده‌ای در محصولات صنعتی چون: نساجی، چرم، آرایشی بهداشتی، چاپ و پرینت، تهیه مواد غذایی، ساخت کاغذ و پلاستیک، ساخت رنگدانه استفاده می‌شود [۲ و ۳]. سالانه در حدود  $7 \times 10^5$  تن رنگ در سرتاسر جهان تولید می‌شود، برآوردها حاکی از آن است که حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد از کل رنگ تولیدی در جهان بدون هیچ فرایند تصفیه‌ای، وارد محیط زیست می‌شود [۴ و ۵]. اهمیت زیاد رنگ‌های گروه آزو به‌دلیل وجود گروه آزو  $(-N=N-)$  و حلقه‌های آروماتیک است. علاوه بر آن، ۷۰ درصد از کل رنگ‌های تولیدی در جهان، رنگ‌های گروه آزو هستند [۶ و ۷]. رنگ‌های آزو به‌دلیل دیر تجزیه‌پذیری، سمیت، جهش‌زایی،

به محیط اسیدی و تولید زیاد لجن در این فرایند، لزوم مطالعات بیشتر را نشان می‌دهد [۲۷]. واکنش‌های اصلی این فرایند در قالب واکنش‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده است: با ایجاد جریان الکتریکی، الکتروکاتود آهن، یون‌های فرو آزاد می‌کند (واکنش ۲)، همزمان در سطح الکتروکاتود، مولکول‌های آب الکترولیز می‌شود (واکنش ۳)، در این حین با وارد کردن پراکسید هیدروژن به راکتور واکنش فنتون رخ خواهد داد (واکنش ۱ و ۴)، همچنین احیاء مداوم یون‌های فریک در سطح کاتد، باعث دوباره‌سازی یون‌های فرو می‌شود (واکنش ۵) [۲۸]



قنبری و همکاران از این فرایند برای تصفیه فاضلاب واقعی صنایع نساجی استفاده کرده‌اند، پارامترهایی مانند دانسیته جریان، میزان جریان هوا، pH اولیه و غلظت یون فرو مورد مطالعه قرار گرفته است، کارایی فرایند به ترتیب ۶۳ و ۷۷ درصد برای حذف COD و رنگ بوده است [۲۹]. ملکوئیان و همکاران از این فرایند برای حذف COD و رنگ راکتیو بلو ۱۹ استفاده کردند. شرایط بهینه برای حذف ۱۰۰ درصد رنگ در pH برابر ۴ و غلظت ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر  $\text{Fe}^{2+}$  و زمان ماند ۶۰ دقیقه به دست آمد [۳۰]. هدف از پژوهش حاضر، حذف رنگ‌های آزو اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ با فرایند الکتروفنتون با الکتروکاتود آهن (نوع ۲) در راکتور منقطع بود. تأثیر پارامترهای مؤثر در فرایند نظیر pH اولیه، میزان ولتاژ، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه رنگ، نوع الکتروکاتود و زمان تماس مطالعه شد. همچنین تأثیر فرایند در pH نهایی مشخص شد.

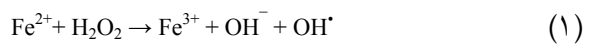
## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد و وسایل

رنگ‌های اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳، از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد. هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، سولفات سدیم و پراکسید هیدروژن مایع ۳۰ درصد از شرکت مرک<sup>۸</sup> تهیه

<sup>۸</sup> Merck

نساجی است [۱۲]. در نتیجه حذف رنگ، به خصوص رنگ‌های گروه آزو، به دلیل پایداری در برابر تجزیه بیولوژیکی، وزن مولکولی بالا و داشتن حلقه‌های آروماتیک با روش‌های متداول، مشکل است [۴]. در این میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱</sup>، در چند سال اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است [۸]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید در محل<sup>۲</sup> عوامل اکسیدان نظیر رادیکال هیدروکسیل (پتانسیل اکسیداسیون (  $E^0=2.80 \text{ V vs. (NHE)}$  )) عمل می‌کنند. این رادیکال قادر است در زمان کوتاه و به صورت غیرانتخابی، آلاینده‌های آلی را تجزیه کند [۶]. اما به دلیل نیمه عمر کوتاه باید آن را به طور دائم از طرق واکنش‌های شیمیایی و نوری در محیط آبی تولید کرد [۱۳]. متداول‌ترین فرایند اکسیداسیون پیشرفته، فرایند معروف فنتون است [۱۴]. واکنش ۱ این فرایند را نشان می‌دهد [۱۵]



از محدودیت عمده این فرایند برای کاربرد در مقیاس‌های بزرگ، هزینه بالای ذخیره و جابجایی مواد است [۱۶، ۱۷ و ۱۸]. در ده سال اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی<sup>۳</sup>، که بر مبنای فرایند فنتون انجام می‌شوند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۹]. یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی، الکتروفنتون<sup>۴</sup> است. این فرایند ترکیب دو فرایند فنتون و الکتروکواگولاسیون برای دستیابی به کارایی بیشتر است [۲۰ و ۲۱]. فرایند الکتروفنتون از نظر نوع راهبری در چهار گروه طبقه‌بندی می‌شود: در نوع اول، یون فروس و پراکسید هیدروژن به طریق الکتریکی به ترتیب در سطح الکتروکاتود قربانی<sup>۵</sup> و الکتروکاتود تولید می‌شود [۲۲]: در نوع دوم، پراکسید هیدروژن به راکتور الکتروشیمیایی اضافه شده در حالی که از یک الکتروکاتود آهن به عنوان منبع الکتریکی آهن فرو استفاده می‌شود [۲۳]: در نوع سوم، آهن فرو به راکتور اضافه می‌شود و پراکسید هیدروژن از طریق انتشار اکسیژن در سطح الکتروکاتود از جنس کربن<sup>۶</sup> و انتشار گاز<sup>۷</sup> تولید می‌شود [۲۴]: در نوع چهارم، از معرف فنتون استفاده می‌شود [۲۵]. این فرایند از ماده سمی استفاده نمی‌کند، کم هزینه است و نیاز به زمان تماس کمی دارد، آلودگی ثانویه در آب ایجاد نمی‌کند و روش حذف نهایی به شمار می‌رود [۲۶]. البته نیاز

<sup>۱</sup> Advanced Oxidation Processes (AOPs)

<sup>۲</sup> In Situ Production

<sup>۳</sup> Electrochemical AOPs (EAOPs)

<sup>۴</sup> Electro-Fenton (EF)

<sup>۵</sup> Sacrificial anode

<sup>۶</sup> Carbon-based

<sup>۷</sup> Gas-diffusion

شد. دستگاه دیجیتالی همسوکننده جریان برق مدل PS-405، pH متر دیجیتالی و اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت هچ<sup>۱</sup> آلمان مورد استفاده قرار گرفت. ساختار شیمیایی و اسکن طول موج رنگ‌های اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ در جدول ۱ نشان داده شده است.

## ۲-۱- مشخصات پایلوت و روش کار

این مطالعه تجربی در دو مرحله مجزا برای اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ انجام شد. راکتور جریان منقطع الکتروفنتون، شامل یک سلول الکتروشیمیایی به حجم ۱۲۵۰ میلی‌لیتر بود، که تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر با نمونه پر شد. چهار الکتروود شامل دو الکتروود آند آهن و دو الکتروود کاتد، یک در میان با فاصله ۲۰ میلی‌متر از هم به صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شد. ابعاد هر چهار الکتروود، برابر  $200 \times 200 \times 2$  میلی‌متر بود. هر چهار الکتروود توسط سیم‌های رابط به دستگاه دیجیتالی همسوکننده جریان برق<sup>۲</sup> متصل بودند. این دستگاه توانایی ایجاد ولتاژ تا ۴۰ ولت و جریان الکترونیکی تا ۵ آمپر را داشت. تنظیم pH توسط سود و اسید سولفوریک ۱ نرمال انجام گرفت. برای بهبود خاصیت یونی و ایجاد هدایت الکترونیکی مناسب در نمونه‌ها از سولفات سدیم به مقدار ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. نمونه حاوی غلظت‌های مورد نظر از رنگ (۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با استفاده از محلول استوک رنگ (۱ گرم در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر) تهیه و استفاده شد. همچنین غلظت‌های مورد نیاز پراکسید هیدروژن (۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) به صورت دستی و جریان منقطع وارد راکتور شد. بعد از شروع به کار راکتور، محتویات داخل راکتور، توسط مگنت مغناطیسی و همزن با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده شد. مدت زمان

<sup>1</sup> Hach

<sup>2</sup> DC Power Supply

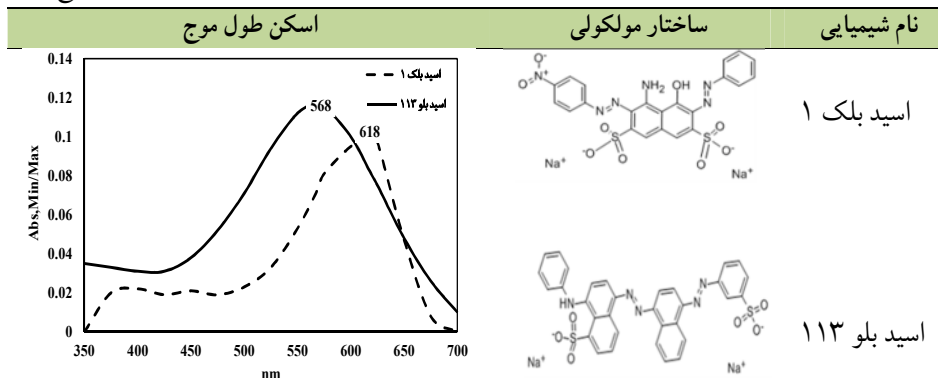
انجام آزمایش‌ها ۳۰ دقیقه بود و در زمان‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ دقیقه نمونه برداری انجام شد. حجم نمونه برداشتی ۱۰ میلی‌لیتر بود که قبل از آنالیز به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. مقدار جذب باقیمانده از اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ به ترتیب در طول موج ۶۱۸ و ۵۶۸ نانومتر و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 انجام شد و منحنی استاندارد رسم و غلظت برحسب میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. برای انتخاب این دو طول موج، غلظت‌های ۵ میلی‌گرم در لیتر از هر دو رنگ تهیه شد، سپس با استفاده از دستگاه DR5000 در محدوده ۳۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر عملیات اسکن طول موج به طور مجزا برای هر دو رنگ انجام شد. داده‌ها در نرم‌افزار اکسل وارد شد. در نمودار موجود در جدول ۱، نقطه‌ای که بیشترین مقدار جذب را داشت به عنوان بهترین طول موج انتخاب و استفاده شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تأثیر pH محلول در کارایی فرایند الکتروفنتون

نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه در محدوده ۳ تا ۱۱، بر کارایی فرایند در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج حاکی از تأثیر زیاد pH در کارایی فرایند بود. بعد از ۱۰ دقیقه از فرایند و در pH برابر ۳؛ حداکثر کارایی حذف برای رنگ اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ به ترتیب ۹۹/۴ و ۹۸/۲ درصد مشاهده شد. با افزایش pH کارایی کاهش چشمگیری داشت، به طوری که در pH برابر ۱۱ و بعد از ۱۰ دقیقه، حداکثر کارایی ۴۷/۴ و ۲۷/۸ درصد به ترتیب برای اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ به دست آمد. همچنین در پایان ۳۰ دقیقه، pH نهایی اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از افزایش pH نهایی در همه آزمایش‌ها بود. تغییر pH برای نمونه‌های اسیدی بیشتر و برای نمونه‌های قلیایی کمتر بود. این تغییرات در شکل ۳ بهتر نشان داده

جدول ۱- ساختار شیمیایی رنگ‌های اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ و نتیجه آزمون اسکن انتخاب طول موج بهینه

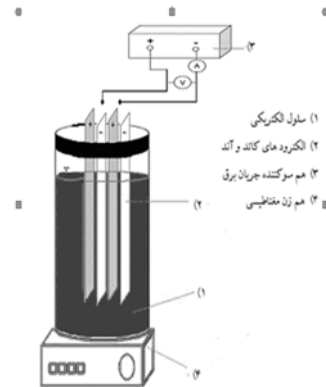


ناپایداری در ساختار، سریع به آب تجزیه می‌شود، همچنین افزایش pH باعث کاهش پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل می‌شود [۳۴ و ۳۵]. در pH های بالای ۴، یون‌های فرو به گونه فریک تبدیل می‌شود. با افزایش بیشتر pH یون‌های فریک به صورت هیدروکسید فریک ( $Fe(OH)_3$ ) و اوکسی هیدروکسید فریک ( $FeOO^{2+}$ ) رسوب می‌کنند و تولید لجن افزایش می‌یابد. یون‌های آهن تنها در حالت محلول توانایی شرکت در واکنش فنتون را دارند و با افزایش pH، آهن به فرم کلوئیدی و جامد در می‌آید، به عبارت دیگر آهن فرو محلول تنها در pH اسیدی در راکتور حضور خواهد داشت [۳۱]. با افزایش pH به حدود ۹، تقریباً فرایند الکتروفنتون متوقف و فرایند انعقاد الکتریکی<sup>۱</sup> جایگزین آن خواهد شد، در نتیجه کارایی کاهش شدیدتری نیز پیدا خواهد کرد [۳۳].

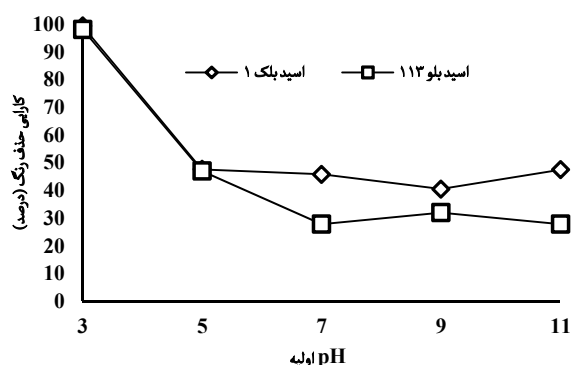
در این مطالعه pH بهینه برای فرایند، ۳ به دست آمد، که با مطالعات مشابه همخوانی دارد زیرا در بیشتر گزارش‌ها، pH بین ۲ تا ۴ به عنوان pH بهینه انتخاب شده است [۲۱]. در خلال فرایند الکتروفنتون، افزایش pH به دلیل کاهیده شدن آب در سطح الکتروکاتد (واکنش ۳) و تشکیل یون هیدروکسید در خلال واکنش ۱ است، البته میزان کارایی حذف رنگ در pH های قلیایی را می‌تواند به فرایند الکتروکواگولاسیون نسبت داد [۳۶].

**۳-۲- تأثیر ولتاژ اعمال شده در کارایی فرایند الکتروفنتون**  
تأثیر تغییرات ولتاژ در محدوده ۰ تا ۴۰ ولت در pH برابر ۳ برای تجزیه رنگ، مطالعه و نتایج آن در شکل ۴-الف، نشان داده شده است. زمانی که ولتاژ اعمال شده به راکتور الکتروفنتون صفر بود، کارایی فرایند به ترتیب ۱۴/۵ و ۱۰ درصد برای اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ به دست آمد. افزایش ولتاژ از صفر به ۲۰ ولت، کارایی را به حدود ۹۸ تا ۹۹ درصد برای هر دو رنگ رساند، اما افزایش ولتاژ از ۲۰ به ۴۰ ولت، کارایی را کاهش و به میزان ۷۰ درصد برای اسید بلک ۱ و ۵۵ درصد برای اسید بلو ۱۱۳ رساند. میزان جریان الکتریکی قرائت شده از روی دستگاه نیز در قسمت ب و پ شکل ۴ نشان داد شده است. مطابق شکل ۴، افزایش pH و ولتاژ باعث افزایش جریان الکتریکی مصرفی شد.

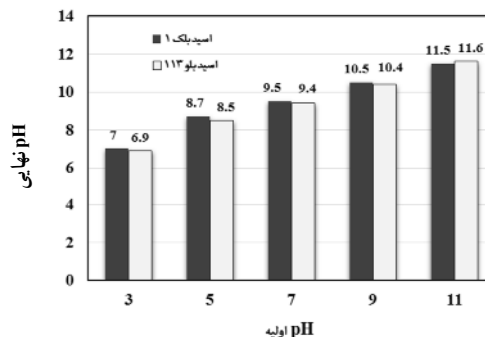
ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی یکی دیگر از پارامترهای اساسی در بهره‌برداری از فرایند الکتروفنتون است. تعیین میزان و غلظت یون‌های آهن آزاد شده از الکتروکاتد آهن (واکنش ۲)، انجام واکنش احیای اکسیژن در سطح الکتروکاتد و تولید پراکسید هیدروژن، انجام فرایند دوباره‌سازی یون‌های فرو از طریق احیای مداوم یون‌های فریک در سطح کاتد (واکنش ۵) و در نهایت



شکل ۱- شماتیک راکتور مورد استفاده در این مطالعه



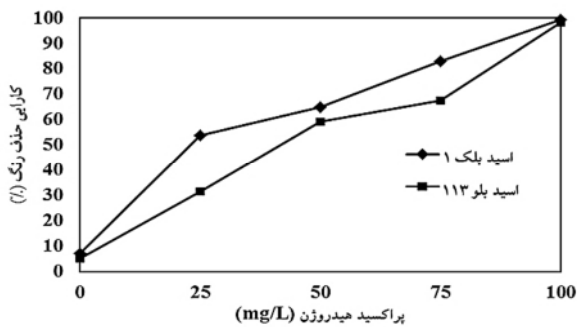
شکل ۲- تأثیر pH محلول در کارایی فرایند الکتروفنتون



شکل ۳- تأثیر فرایند الکتروفنتون در pH نهایی

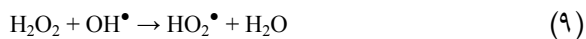
شده است. تأثیرگذارترین پارامتر در کارایی فرایندهای الکتروشیمیایی به خصوص فرایند الکتروفنتون، pH محلول است، pH تأثیر مستقیم در مدت پایداری پراکسید هیدروژن، میزان تولید رادیکال هیدروکسیل و تعیین گونه و حالت آهن موجود در محلول دارد [۱۳]. به طور کلی فرایند فنتون و فرایندهای ایجاد شده از آن؛ نظیر فرایند الکتروفنتون در محلول‌های اسیدی با pH ۲ تا ۴ انجام می‌شود [۳۴-۳۱ و ۱۸]. در pH های بالای ۵ کارایی به شدت کاهش پیدا می‌کند، زیرا پراکسید هیدروژن در چنین محیطی به دلیل

<sup>1</sup> Electrocoagulation

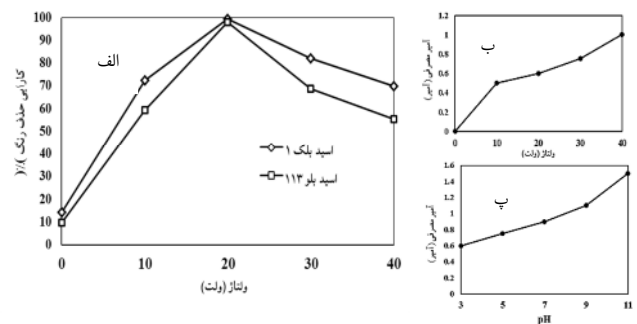


شکل ۵- تأثیر پراکسید هیدروژن در کارایی فرایند الکتروفتون (غلظت رنگ ۱۰۰ mg/L و غلظت سدیم سولفات ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۳، ولتاژ ۲۰ ولت، الکتروکاتد آهن)

عامل اکسید کننده در فرایند فتون و الکتروفتون، پراکسید هیدروژن است. این ماده یا به صورت دستی به راکتور اضافه می شود و یا از طریق انتشار اکسیژن در سطح کاتد تولید می شود، افزایش مقدار این ماده تا حد خاصی، باعث افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه افزایش کارایی فرایند خواهد شد [۳۹]. افزایش بیش از حد این ماده کارایی را کاهش می دهد؛ زیرا پراکسید هیدروژن در غلظت های زیاد نقش رابیننده رادیکال<sup>۱</sup> دارد، این خاصیت باعث مصرف رادیکال ها خواهد شد، این پدیده در غالب واکنش های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است، واکنش ۹ اثر مستقیم افزایش پراکسید هیدروژن می دهد، محصول این واکنش تولید رادیکال هیدروپراکسید است، این رادیکال به طور غیر مستقیم در واکنش ۱۰ مصرف کننده رادیکال هیدروکسیل خواهد بود، در نتیجه کارایی کاهش بیشتری پیدا خواهد کرد [۳۱].



۳-۴- تأثیر غلظت رنگ در کارایی فرایند الکتروفتون  
تأثیر غلظت رنگ در مقدار ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در کارایی حذف با کاتدهای آهنی مطالعه و نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. در این مرحله نمونه هایی با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر پراکسید هیدروژن و سولفات سدیم در pH برابر ۳ و ولتاژ ۲۰ ولت تهیه و نمونه برداری در پایان ۱۰ دقیقه انجام شد. تغییر غلظت رنگ از ۵۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در کارایی آن چنان مؤثر نبود. نتایج حاکی از آن بود که افزایش غلظت رنگ از ۱۰۰ به ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، کارایی حذف اسید بلک ۱ را از حدود ۹۹ درصد به ۳۲



شکل ۴- الف) تأثیر ولتاژ اعمال شده در کارایی فرایند الکتروفتون (ب) تأثیر تغییرات ولتاژ بر آمپر مصرفی (پ) تأثیر تغییرات pH در آمپر مصرفی

میزان غلظت تولیدی از رادیکال هیدروکسیل، با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل می شود [۳۲، ۳۷ و ۳۸]. افزایش ولتاژ تا حد خاصی باعث افزایش غلظت یون های آهن فرو خواهد شد [۳۲]. افزایش بیش از حد ولتاژ و جریان الکتریکی، وقوع واکنش های جانبی و مداخله گر در راکتور را افزایش می دهد که این واکنش ها باعث کاهش کارایی فرایند خواهند شد. انتشار گاز اکسیژن از سطح آند (واکنش ۶)، و انتشار گاز هیدروژن از سطح کاتد (واکنش ۷) در ولتاژ های بالا انجام می شود و کارایی کاهش می یابد، همچنین پراکسید هیدروژن در ولتاژ های بالا به آب تجزیه می شود، که به نوبه خود کارایی را کاهش می دهد (واکنش ۸) [۳۱ و ۳۴].

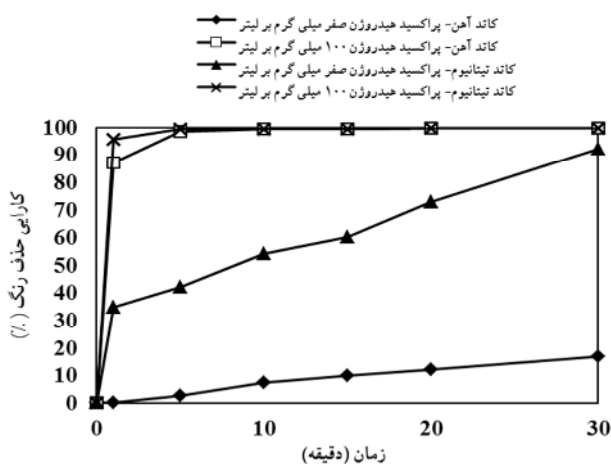


۳-۳- تأثیر پراکسید هیدروژن در کارایی فرایند الکتروفتون  
نتایج این مرحله از انجام پژوهش در شکل ۵ نشان داده شده است. تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن در محدوده صفر تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در کارایی فرایند مطالعه شد. در این مطالعه پراکسید هیدروژن به صورت دستی و منقطع به راکتور اضافه شد. زمانی که غلظت پراکسید هیدروژن برابر صفر بود، کارایی در حدود ۷ درصد برای اسید بلک ۱ و ۵ درصد برای اسید بلو ۱۱۳ بود. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از صفر تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، کارایی فرایند به صورت صعودی افزایش داشت، به طوری که حداکثر کارایی در حداکثر غلظت پراکسید هیدروژن دیده شد.

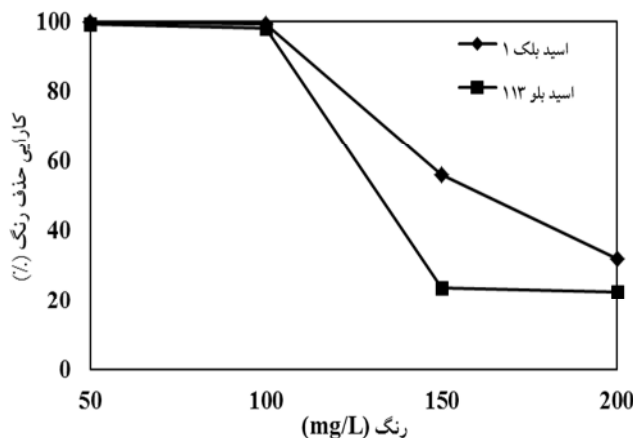
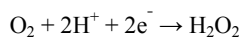
<sup>1</sup> Radical Scavenger

۳۵ درصد به دست آمد. در این حالت بعد از ۳۰ دقیقه کارایی با حالتی که غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بود، برابر شد. برای الکترودهای کاتد آهن در حالتی که غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بود، کارایی بعد از ۱ دقیقه ۸۷ درصد و برای حالتی که غلظت پراکسید هیدروژن صفر بود در پایان ۱۰ و ۳۰ دقیقه، کارایی به ترتیب ۷ و ۱۷ درصد بود. با افزایش زمان واکنش، کارایی فرایند افزایش یافت. البته برای حالتی که پراکسید هیدروژن در نمونه‌ها برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بود، بعد از ۱۰ دقیقه کارایی فرایند ثابت شد.

در مطالعات مختلف از کاتدهای مختلفی در فرایند الکتروفنتون استفاده شده است، اما بیشترین کارایی مربوط به دو گروه از الکترودها است: الکترودها از جنس کربن، شامل کربن فعال و گرافیت و الکترودهای انتشار گاز، این دو گروه از الکترودهای کاتد قادراند در صورت اعمال جریان الکتریکی در الکترودها، پراکسید هیدروژن تولید کنند [۱۸ و ۲۴]. بدیهی است این الکترودها کارایی بیشتری خواهند داشت و در مواردی می‌توانند مصرف پراکسید هیدروژن را کاهش دهند [۳۱ و ۳۹]. کاتدهای آهنی تنها در احیاء یون‌های فریک و دوباره سازی یون‌های فرو نقش دارند و زمانی که پراکسید هیدروژن در این آرایش الکترودی صفر باشد، فرایند الکتروکواگولاسیون انجام خواهد شد [۲۰ و ۲۱]. الکترودهای کاتد تیتانیوم می‌توانند در حضور اکسیژن، پراکسید هیدروژن تولید کنند، واکنش تولید پراکسید هیدروژن در واکنش ۱۱ نشان داده شده است [۳۹]. همچنین در مطالعات مشابه به اهمیت تأثیر زمان واکنش اشاره شده است، به طوری که با افزایش زمان فرایند، کارایی افزایش داشته است [۴۱].



شکل ۷- تأثیر جنس کاتد و زمان ماند در کارایی فرایند الکتروفنتون در حذف اسید بلک ۱



شکل ۶- تأثیر غلظت رنگ در کارایی فرایند الکتروفنتون

درصد و برای اسید بلو ۱۱۳ از حدود ۹۸ درصد به ۲۲ درصد کاهش می‌دهد. سایر مطالعات نیز، همین نتایج را تأیید می‌کنند. افزایش غلظت رنگ در شرایط ثابت عملیاتی، به دو دلیل عمده کارایی را کاهش می‌دهد: ۱- در مقادیر ثابت رادیکال هیدروکسیل، با افزایش غلظت آلاینده میزان تماس و مواجهه کاهش می‌یابد [۴۰]. ۲- افزایش غلظت آلاینده باعث تولید بیشتر محصولات جانب ناشی از اکسیداسیون می‌شود که این ترکیبات مصرف کننده مقادیر بیشتری از رادیکال هیدروکسیل خواهند بود [۳۳].

### ۳-۵- تأثیر جنس الکتروکاتد و زمان ماند بر کارایی فرایند الکتروفنتون در حذف اسید بلک ۱

برای بیان تأثیر جنس الکتروکاتد (آهن و تیتانیوم) در کارایی فرایند، رنگ اسید بلک ۱ انتخاب شد. آزمایش در دو مرحله انجام شد، یک بار در عدم حضور پراکسید هیدروژن (pH برابر ۳، ولتاژ برابر ۲۰ ولت، غلظت رنگ و سدیم سولفات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و یک بار در شرایط بهینه (غلظت پراکسید هیدروژن، رنگ، سدیم سولفات برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳ و ولتاژ برابر ۲۰ ولت). در مجموع چهار نمونه تهیه شد: دو نمونه برای الکتروکاتد آهن و دو نمونه برای الکتروکاتد تیتانیوم. در نمونه‌هایی که غلظت پراکسید هیدروژن صفر بود، با کاربرد یک پمپ هوا با دبی ۳/۵ لیتر در دقیقه، نمونه‌ها هوادهی شدند. نمونه برداری در بازه زمانی ۰ تا ۳۰ دقیقه انجام شد. نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج حاصل از این مرحله نشان داد، الکتروکاتد تیتانیوم کارایی بیشتری در هر دو حالت آزمایش دارد، به طوری که زمانی که غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بود، بعد از ۱ دقیقه در حدود ۹۶٪ از رنگ اسید بلک ۱ حذف شد. این کارایی برای حالتی که غلظت پراکسید هیدروژن صفر بود،

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد، pH، غلظت پراکسید هیدروژن و ولتاژ تأثیر چشمگیری در کارایی فرایند دارد. بیشترین کارایی فرایند در pH اسیدی مشاهده شد و با افزایش pH کارایی به شدت کاهش یافت. کارایی فرایند با تغییرات افزایشی پراکسید هیدروژن رابطه مستقیم داشت، از طرفی تأثیر تغییرات ولتاژ در

کارایی حذف دوگانه بود، به طوری که افزایش ولتاژ از صفر به ۲۰ کارایی را افزایش داد، در حالی که افزایش ولتاژ از ۲۰ به ۴۰ کارایی را کاهش داد. افزایش غلظت رنگ، کاهش کارایی فرایند را به دنبال داشت. الکتروکاتد تیتانیم در مقایسه با الکتروکاتد آهن کارایی بیشتری داشت. کارایی حذف اسید بلک ۱ نسبت به اسید بلو ۱۱۳ در تمام آزمایش‌ها بیشتر بود.

#### ۵- مراجع

1. 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.
2. Li, M., Li, J-T., and Sun, H-W. (2008). "Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite." *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 37-42.
3. Ghodsian, M., Ayati, B., and Ganjidoost, H. (2011). "Determination of optimum amounts of effective parameters in reactive dyes removal using photocatalytic reactions by immobilized  $TiO_2$  nano particles on concrete surface." *J. of Water and Wastewater*, 24-3 (87), 45-53. (In Persian)
4. Martínez, S.S., and Uribe, E.V. (2012). "Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the electroFenton process." *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(1), 174-178.
5. Movahedian Athar, H., and Rezaei, R. (2006). "Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/ $H_2O_2$  process." *J. of Water and Wastewater*, 17-3 (59), 75-83. (In Persian).
6. Ruiz, E.J., Arias, C., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., and Peralta-Hernández, J. (2011). "Mineralization of acid yellow 36 azo dye by electro-fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode." *Chemosphere*, 82(4), 495-501.
7. Krishnakumar, B., and Swaminathan, M. (2010). "Solar photocatalytic degradation of Acid Black 1 with  $ZnO$ ." *Indian Journal of Chemistry*, 49, 1035-1040.
8. Ghoneim, M.M., El-Desoky, H.S., and Zidan N.M. (2011). "Electro-fenton oxidation of sunset yellow FCF azo-dye in aqueous solutions." *Desalination*, 274(1), 22-30.
9. 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(1), 295-302.
10. Rasoulifard, M.H., Doust Mohammadi, S.M.M., and Mohammad, M. D.M., and Azam H. (2012). "Removal of acid red 14 from contaminated water using UV/ $S_2O_8^{2-}$  advanced oxidation process." *J. of Water and Wastewater*, 23-3 (83), 112-118. (In Persian)
11. Hadi, M., Samarghandi, M.R. Azizian, S., Samadi, M. T., Shokoohi, R., and Rahmani, A. R. (2010). "Using Thomas model to evaluate dye removal from aqueous solutions in fixed-bed columns of activated carbon." *J. of Water and Wastewater*, 22-3 (79), 23-34. (In Persian).
12. Oller, I, Malato, S., and Sanchez- Perez, J. A. (2011). "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review." *Sci. Total Environ.*, 409, 4141-4166.
13. Khataee, A.R., Vatanpour, V., and Amani Ghadim, A.R. (2009). "Decolorization of C.I. acid blue 9 solution by UV/Nano- $TiO_2$ , fenton, fenton-like, electro-fenton and electrocoagulation processes: A comparative study." *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1225-1233.

14. Ma, J., Song, W., Chen, C., Ma, W., Zhao, J., and Tang, Y. (2005). "Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation." *Environmental Science and Technology*, 39(15), 5810-5815.
15. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., and Cater, S.R. (1996). "The use of iron in advanced oxidation processes." *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1, 18-26.
16. Brillas, E., and Casado, J. (2002). "Aniline degradation by Electro-Fenton<sup>®</sup> and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment." *Chemosphere*, 47(3), 241-248.
17. Brillas, E., Calpe, J.C., and Casado, J. (2000). "Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes." *Water Research*, 34(8), 2253-2262.
18. Wang, C-T., Hu, J-L., Chou, W-L., and Kuo Y-M. (2008). "Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode." *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 601-606.
19. Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., and Rodríguez, R.M., and Garrido, J.A.M. (2005). "Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode." *Chemosphere*, 58(4), 399-406.
20. Akyol, A., Can, O.T., Demirbas, E., and Kobya, M. (2013). "A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant." *Separation and Purification Technology*, 112, 11-19.
21. Umar, M., Aziz, H.A., Yusoff, M.S. (2010). "Trends in the use of fenton, electro-fenton and photo-fenton for the treatment of landfill leachate." *Waste Management*, 30(11), 2113-2121.
22. Su, C-C., Chang, A-T., Bellotindos, L.M., and Lu, M-C. (2012). "Degradation of acetaminophen by Fenton and electro-Fenton processes in aerator reactor." *Separation and Purification Technology*, 99, 8-13.
23. Şengil, İ.A, and Ozacar, M. (2006). "Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes." *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1197-1205.
24. Badellino, C., Rodrigues, C.A., and Bertazzoli R. (2006). "Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid." *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 856-864.
25. Babuponnusami, A., and Muthukumar, K. (2012). "Advanced oxidation of phenol: A comparison between fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes." *Chemical Engineering Journal*, 183, 1-9.
26. Rosales, E., Pazos, M., and Sanromán, M. (2012). "Advances in and the electro-fenton process for remediation of recalcitrant organic compounds." *Chemical Engineering and Technology*, 35(4), 609-617.
27. Wang, Y., Zhao, H., Chai, S., Wang, Y., Zhao, G., and Li, D. (2013). "Electrosorption enhanced electro-Fenton process for efficient mineralization of imidacloprid based on mixed-valence iron oxide composite cathode at neutral pH." *Chemical Engineering Journal*, 223, 524-535.
28. Guivarch, E., Oturan, N., and Oturan, M. (2003). "Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent." *Environmental Chemistry Letters*, 1(3), 165-168.
29. Bagheri, A., Moussavi, G., and Khavanin, A. (2012). "Investigating the electro-fenton (EF) process performance in treating highly formaldehyde-polluted industrial wastewater." *Iranian Journal of Health and Environment*, 5(2), 143-156. (In Persian).
30. Malakootian, M., Asadi, M., and Mahvi, A.H. (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).



31. Masomboon, N., Ratanatamskul, C., and Lu, M-C. (2010). "Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated fenton's reagent." *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 92-98.
32. Wang, C-T., Chou, W-L., Chung, M-H., and Kuo, Y-M. (2010). "COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode." *Desalination*, 253(1-3), 129-134.
33. 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.
34. Nidheesh, P.V., and Gandhimathi, R. (2012). "Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview." *Desalination*, 299, 1-15.
35. Shemer, H., and Linden, K.G. (2006). "Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment." *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 553-559.
36. Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R, and Cocke, D.L. (2001). "Electrocoagulation (EC)—science and applications." *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41.
37. Li, C-W., Chen, Y-M., Chiou, Y-C., and Liu 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.
38. 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.
39. 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), 1484-1490.
40. 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.
41. Zhang, H., Ran, X., and Wu X. (2012). "Electro-fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor." *Journal of Hazardous Materials*, (241-242), 259-266.