

بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب واقعی صنعت نساجی به وسیله فرایند تولید الکتروشیمیایی واکنش گر فنتون با استفاده از کاتد گرافیت فلت

اکبر اسلامی^۱، محمدرضا مسعودی نژاد^۲، فرشید قنبری^۳، مهسا مرادی^۳

نویسنده مسئول: تهران، ولنجک، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط Ghanbari.env@gmail.com

پذیرش: ۹۱/۰۴/۱۴

دریافت: ۹۱/۰۱/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: به تازگی فرایند الکتروفنتون به طور گسترده‌ای برای حذف رنگ از محلول‌های آبی به کار برده می‌شود. واکنش گر فنتون از طریق الکترولیز به وسیله احیای الکتروشیمیایی هم‌زمان مولکول اکسیژن و یون فریک به ترتیب به پراکسید هیدروژن و یون فرو در سطح کاتد، تشکیل می‌شود. در این مطالعه پتانسیل کاهش COD و رنگ‌زدایی از فاضلاب واقعی نساجی بر پایه اسیدی که بسیار مقاوم در برابر تصفیه زیستی و عوامل اکسیدکننده متداول است به وسیله فرایند تولید الکتروشیمیایی واکنش گر فنتون مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش بررسی: فرایند الکتروفنتون در دمای محیط، در یک سل باز و تقسیم نشده با کاتد از جنس گرافیت فلت و آند صفحه‌ای از جنس پلاتین برای حذف COD و رنگ از فاضلاب واقعی نساجی انجام شد. اثر دانسیته جریان، میزان جریان هوا، زمان الکترولیز، pH اولیه و غلظت یون فرو برای فاضلاب واقعی نساجی بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که شرایط بهینه پارامترهای موثر بر فرایند از قبیل دانسیته جریان $4/8 \text{ mA/cm}^2$ ، $\text{pH}=3$ ، میزان جریان هوا $1/5 \text{ L/min}$ ، غلظت یون فرو 3 mol و زمان الکترولیز 160 min است. تحت این شرایط کارایی حذف COD و رنگ به ترتیب ۶۳ و ۷۷٪ حاصل شد. **نتیجه‌گیری:** براساس نتایج به دست آمده، فرایند الکتروفنتون برای تجزیه فاضلاب حاوی رنگ و آلاینده‌های مقاوم می‌تواند به عنوان پیش تصفیه استفاده شود. این تکنولوژی قابل اجرا، باعث بهبود قابلیت تصفیه‌پذیری زیستی فاضلاب نساجی نیز می‌شود.

واژگان کلیدی: الکتروفنتون، فاضلاب صنعت نساجی، رنگ، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی

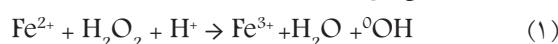
۱- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

۲- دکترای محیط زیست، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

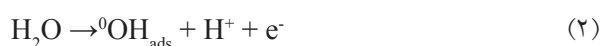
مقدمه

فاضلاب صنعت نساجی دارای طیف وسیعی از رنگ‌ها و مواد شیمیایی افزودنی است که باعث چالش‌های بسیار زیادی در محیط زیست می‌شود. روش‌های تصفیه زیستی به علت کم بودن قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی مواد رنگ‌زا و همچنین سمیت آنها برای میکروارگانیسم‌ها چندان موثر نیست (۱). مواد رنگ‌زای اسیدی از دسته رنگ‌های آلی سولفونیک هستند که به صورت تجاری معمولا با نمک سدیم همراه بوده و به خوبی در آب قابل حل هستند. اهمیت دیگر این مواد در ترکیب با انواع مختلف پارچه‌ها مثل پلی آمید، پشم، ابریشم آکرلیک اصلاح شده و پلی پروپیلن است. از نظر ساختار، رنگ‌زاهای اسیدی به گروه‌های شیمیایی دیگری از رنگ‌زاهای قبیل آزو، آنتراکینون، تری فنیل متان، پیرازولون، نیترو و کوینولین وابسته هستند. به علت تنوع رنگ‌زاهای آلی، تصفیه فاضلاب حاوی رنگ‌زا با روش‌های متداول مشکل است (۲). از بین روش‌های تصفیه شیمیایی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) شامل تولید رادیکال هیدروکسیل آزادند که به طور موفقیت آمیزی برای حذف آلاینده‌های مقاوم با قدرت اکسیداسیون بالا به کار می‌روند (۳). همان طور که در واکنش ۱ نشان داده می‌شود روش اکسیداسیون فنتون نیز یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که از ترکیب پراکسید هیدروژن و یون فرو در محیط اسیدی حاصل می‌شود (۴ و ۵).



فرایند فنتون در تصفیه فاضلاب‌های نساجی به عنوان یک روش موثر مطرح است، حال آن که واکنش فنتون محدودیت‌هایی در کاربرد دارد: از جمله آنها استفاده از مقادیر زیادی معرف شیمیایی، تولید لجن هیدروکسید فریک که خود مستلزم فرایند اضافی برای جداسازی و دفع لجن است (۵-۷) هم‌چنین واکنش‌های مزاحم و راندمان معدنی‌سازی متوسط از محدودیت‌های دیگر این روش است (۸). در سال‌های اخیر توجه زیادی به کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی برای تجزیه آلاینده‌های آلی مقاوم به تجزیه زیستی و سمی در تصفیه فاضلاب شده است (۹ و ۱۰). توسعه، طراحی و کاربرد تکنولوژی‌های الکتروشیمیایی در تصفیه آب و فاضلاب، به ویژه در فرایندهایی مانند الکتروکواگولاسیون، شناورسازی

الکتروشیمیایی و الکترواکسیداسیون تمرکز یافته است. فرایندهای الکترواکسیداسیون به دو دسته مهم الکترواکسیداسیون مستقیم یا اکسیداسیون آندی و الکترواکسیداسیون غیرمستقیم تقسیم می‌شوند. در فرایند الکترواکسیداسیون مستقیم، رادیکال هیدروکسیل به صورت مستقیم از اکسیداسیون آب در آند تولید شده و به همین دلیل به عنوان اکسیداسیون آندی شناخته می‌شود (واکنش ۲). رادیکال هیدروکسیل در سطح آندهایی از جنس پلاتین، دی اکسید سرب، دی اکسید قلع، (BDD) Boron Diamond Doped و غیره تولید می‌گردد. براساس مطالعات Oturan و Brillas (۲۰۰۷) بیشترین آندهای مورد استفاده از لحاظ زیست محیطی پلاتین و BDD هستند (۱۱ و ۱۲).



روش‌های الکترواکسیداسیون غیر مستقیم شامل واکنش همگن آلاینده‌های آلی با اکسیدان‌های قوی تولید شده در طی فرایند الکترولیز هستند. یکی از این روش‌ها، فرایند الکتروفنتون که شامل تولید الکتروشیمیایی H_2O_2 در محیط از طریق احیا دو الکترون از مولکول O_2 در الکتروکاتد است که به وسیله یون آهن به عنوان کاتالیزور، تجزیه شده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند (۱۳). واکنش الکتروشیمیایی مورد نظر که به وسیله ۲ الکترون احیا شده از مولکول اکسیژن محلول تحت شرایط اسیدی به صورت واکنش ۳ انجام می‌شود. به عبارت دیگر فرایند الکتروفنتون یکی از روش‌های تصفیه الکتروشیمیایی است که دارای مزایای ترکیب دو فرایند الکتروشیمی و فنتون است (۱۴ و ۱۵).

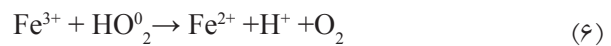


الکترودهای کربنی شامل گرافیت، کربن فلت، لیاف کربنی، کربن شبکه‌ای و الکتروکاتد کربنی پخش‌کننده اکسیژن هستند که برای تولید پراکسید هیدروژن استفاده می‌شود. رادیکال هیدروکسیل در محیط به وسیله واکنش بین یون فرو و H_2O_2 تولید می‌شود. مزیت اصلی این فرایند رفتار $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ است که در آن یون فرو در کاتد با احیای یون فریک، دوباره تولید می‌شود. البته مقداری از Fe^{3+} با H_2O_2 و نیز HO^\bullet با Fe^{3+} واکنش می‌دهد. واکنش‌هایی که اشاره شد به صورت زیر است (۱۶-۱۹ و ۲۱).

تولیدی در سطح آند از واکنش (۲) و واکنش فنتون از واکنش (۴) به طور هم‌زمان اتفاق افتاده و باعث افزایش راندمان می‌شود. قدرت اکسیداسیون به عواملی هم‌چون جنس آند و کاتد، pH، شدت جریان، نوع و مقدار کاتالیست بستگی دارد (۲۰). در مطالعه Bellakhal و همکاران بر روی رنگ تارترازین به منظور معدنی سازی این رنگ با غلظت ۰/۰۵ m mol با شدت جریان ۲۰ mA در pH=۳ به راندمان ۸۰٪ حذف COD دست یافتند (۱۸). Panizza و Cerisola به منظور مطالعه حذف آلیزارین رد با غلظت ۱۲۰ mg/L با بررسی بر روی پارامترهایی مثل یون فرو، pH، شدت جریان، دما و زمان در شرایط بهینه راندمان بیش از ۹۰٪ حذف COD گزارش کردند (۲۳). با توجه به تحقیقات انجام شده بر روی نمونه‌های سینتتیک، هدف از انجام این مطالعه ارزیابی میزان رنگ‌زدایی و حذف COD توسط فرایند الکتروفنتون در فاضلاب واقعی صنعت نساجی بر پایه اسیدی بوده است.

مواد و روش‌ها

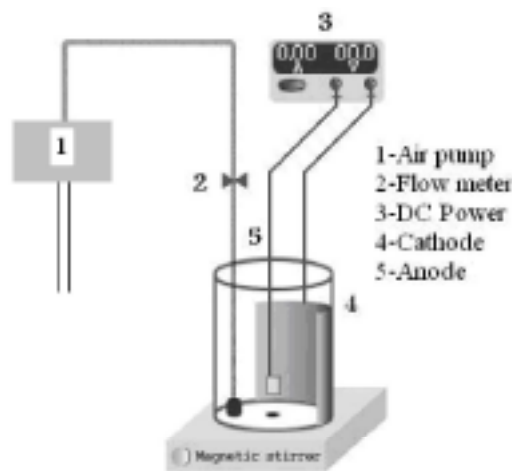
نمونه فاضلاب واقعی صنعت نساجی از یک کارخانه نساجی واقع در شهر خرمدره جمع‌آوری و در یک ظرف تیره به آزمایشگاه منتقل و در دمای ۴۰°C نگهداری گردید. خصوصیات فاضلاب نساجی بر اساس روش‌های مندرج در کتاب استاندارد متد مورد آنالیز قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری COD از روش تقطیر برگشتی استفاده شد، هم‌چنین اندازه‌گیری رنگ



واکنش‌های ۴ و ۷ واکنش‌گر فنتون را افزایش می‌دهد و با تولید رادیکال هیدروکسیل، تخریب و تجزیه سریع آلاینده‌های آلی در محلول را سبب می‌گردد. البته مقداری از رادیکال هیدروکسیل با ترکیب با یون فرو و پراکسید هیدروژن از بین می‌رود (۲۰ و ۲۱).



الکتروفنتون یا تولید H_2O_2 از اکسیژن محلول در محلول آبی به صورت الکتروشیمیایی، تازه را به صورت پیوسته تولید می‌کند که موثرتر و ارزان‌تر از روش‌های اضافه کردن مواد شیمیایی متداول است (۲۲). این فرایند دوست‌دار محیط زیست، برای تصفیه فاضلاب به نظر فرایندی نوید بخش و آینده‌دار برای پالایش آب‌های آلوده شده با آلاینده‌های آلی سمی و مقاوم است (۱۶). رادیکال هیدروکسیل تولید شده قادر به تجزیه و تخریب آلاینده‌های آلی و فلزات با بنیان آلی بوده، که به صورت غیرانتخابی، معدنی شدن کامل مواد آلی و تبدیل آنها به دی‌اکسید کربن، آب و یون‌های معدنی را به همراه دارد (۱۲). در یک سل الکتروشیمیایی تقسیم نشده، فرایند الکتروفنتون منجر به تخریب آلاینده‌های آلی فاضلاب شده به طوری که مکانیسم اکسیداسیون آندی با رادیکال هیدروکسیل



شکل ۱: شماتیکی از راکتور الکتروفنتون

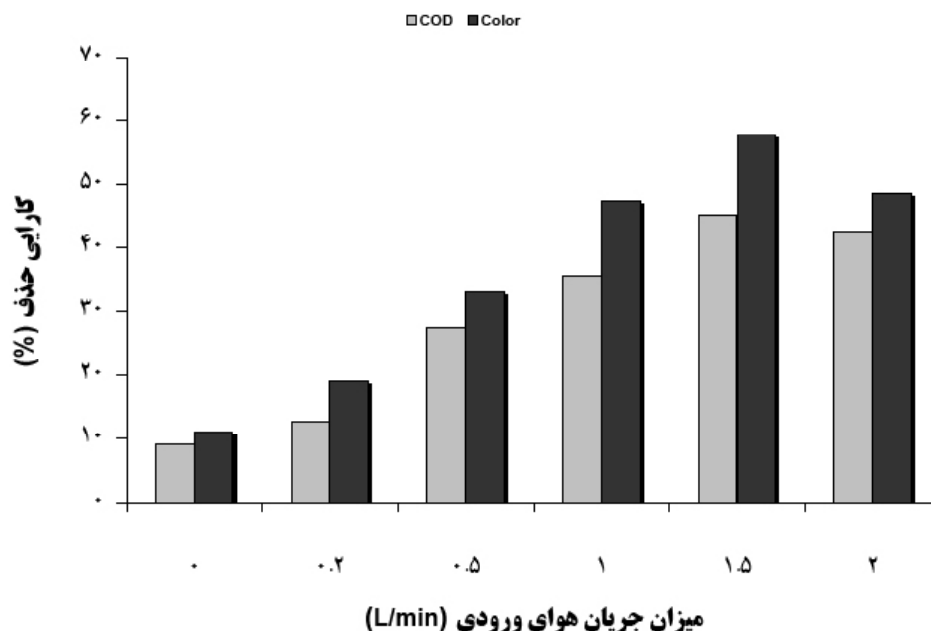
جدول ۱: کیفیت فاضلاب خام صنعت نساجی بر پایه اسیدی

پارامتر	COD	رنگ	هدایت الکتریکی	pH	BOD ₅	کاربر
واحد	mg/L	ADMI	mS/cm	-	mg/L	
مقدار	۱۳۵۰	۲۰۱۰۵۱۵	۱/۸	۶/۵	۲۲۰	۱۲۰

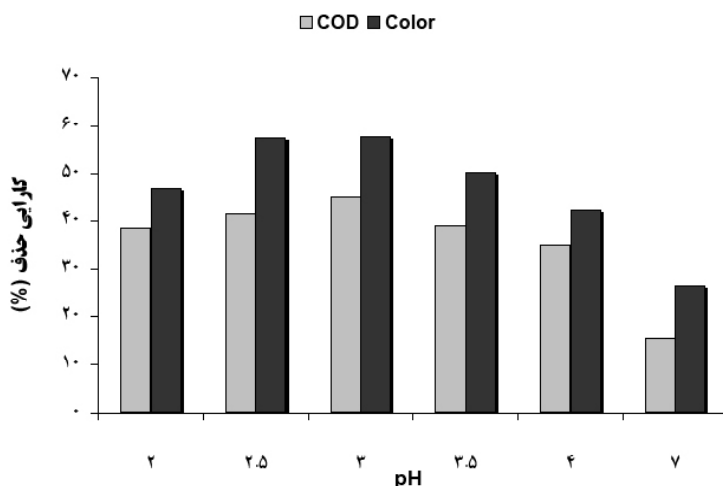
به وسیله یک پمپ هوا تامین گردید. در طول فرایند، محلول به وسیله هم‌زن مغناطیسی در حال اختلاط بود. قبل از الکترولیز نمونه به مدت ۱۰ min با هوایی که به داخل آن دمیده می‌شد، اشباع گردید. سپس مقدار معینی یون فرو با استفاده از $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ به منظور ترکیب با پراکسید هیدروژن تولیدی برای تشکیل رادیکال هیدروکسیل به نمونه اضافه گردید. برای تنظیم pH اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۰/۵ mol مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی فرایند الکتروفتون، اثر میزان هوای دمیده شده pH، دانسیته جریان، میزان غلظت یون فرو و زمان واکنش مورد آنالیز قرار گرفت و تاثیر این پارامترها بر روی کارایی حذف COD و رنگ ارزیابی شد.

فاضلاب، با استفاده از روش ADMI با دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 Uv-vis (HACH) انجام گردید (۲۴).

به منظور مطالعه فرایند الکتروفتون، در دمای محیط از یک سل تقسیم نشده با حجم ۲۵۰ mL برای ۲۰۰ mL نمونه فاضلاب نساجی استفاده شد. الکتروود آند صفحه‌ای از جنس پلاتین تجاری در ابعاد ۲×۱ cm در مرکز سل (با فاصله ۳ cm از کاتد) و الکتروود کاتد از جنس گرافیت فلت (شرکت سازه مرکب) با سطح مخصوص برابر با ۲۹۰ g/m² در ابعاد ۱۰×۹×۰/۳ cm و سطح موثر ۶۲/۵ cm² که در دیواره درونی سل نصب شده بود، به کار رفت. برای تامین جریان الکتریکی مستقیم از منبع تغذیه دیجیتال مدل ۶۰V، ۵A، Zhaoxin استفاده شد. هوای مورد نیاز برای تزریق به سل از طریق پنخس کننده سرامیکی و



شکل ۲: اثر میزان جریان هوای ورودی بر کارایی حذف COD و رنگ به وسیله فرایند الکتروفتون در فاضلاب واقعی نساجی بر پایه رنگ اسیدی (pH=۳، غلظت یون فرو ۲ m mol/L، دانسیته جریان ۳/۲ mA/cm² و زمان واکنش ۱۶۰ min)



شکل ۳: اثر میزان pH بر کارایی حذف COD و رنگ به وسیله فرایند الکتروفتون در فاضلاب واقعی نساجی بر پایه رنگ اسیدی (هوای ورودی غلظت یون فرو ۱/۵ min/L، شدت جریان ۳/۲ mA/cm² و زمان واکنش ۱۶۰ min)

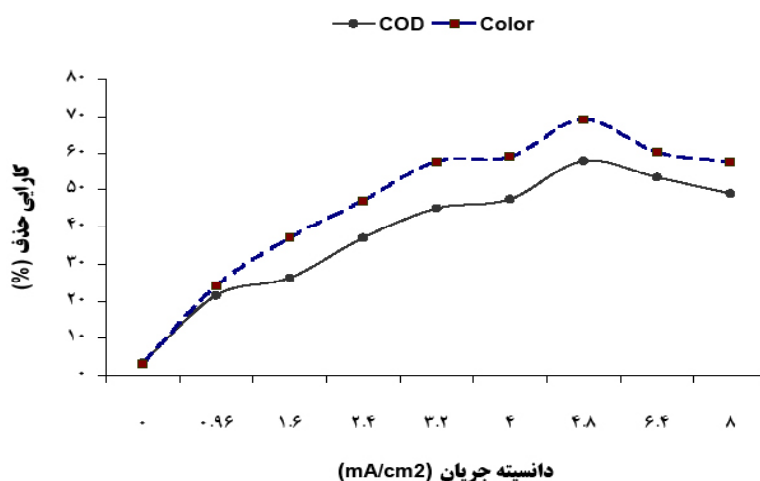
بحث

اثر میزان جریان هوای ورودی

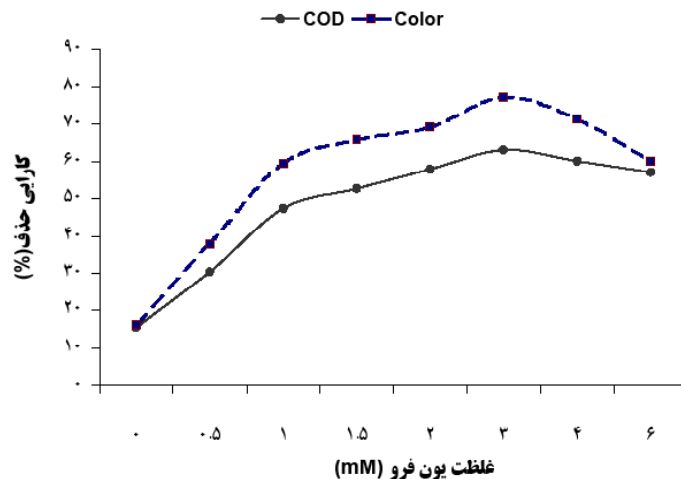
یکی از پارامترهای موثر در تولید الکتروشیمیایی، H₂O₂ میزان اکسیژن یا هوای ورودی به سل الکتروشیمیایی است. اکسیژن موجود در اثر احیای کاتدی به H₂O₂ تبدیل می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ آمده، در غیاب هوای دمیده شده میزان حذف COD و رنگ بسیار کم است که ناشی از عدم حضور اکسیژن کافی برای تولید H₂O₂ است. این کارایی پایین ممکن است بر اثر اکسیداسیون آب توسط فرایند اکسیداسیون آندی در الکتروود پلاتین باشد (۲۵). با افزایش شدت هوای دمیده

یافته‌ها

مشخصات کیفی فاضلاب واقعی نساجی در جدول ۱ آمده است. شکل‌های ۲-۶ بررسی کارایی حذف رنگ و COD در فرایند الکتروفتون است. در فرایند الکتروفتون با توجه به تولید پیوسته پراکسید هیدروژن، ممکن است با مواد آلی موجود در فاضلاب واکنش داده و از مقدار واقعی آن کاسته شود. به منظور اطمینان از تولید الکتروشیمیایی پراکسید هیدروژن این ماده در الکتروولیت سولفات سدیم ۵۰ m mol به عنوان الکتروولیت متداول اندازه‌گیری گردید (۱۵) و مقدار آن در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۴: اثر دانسیته جریان بر کارایی حذف COD و رنگ به وسیله فرایند الکتروفتون در فاضلاب واقعی نساجی بر پایه رنگ اسیدی (هوای ورودی ۱/۵ L/min، غلظت یون فرو ۲ m mol، pH=۳ و زمان واکنش ۱۶۰ min)



شکل ۵: اثر غلظت یون فرو بر کارایی حذف COD و رنگ به وسیله فرایند الکتروفنتون در فاضلاب واقعی نساجی بر پایه رنگ اسیدی (هوای ورودی ۱/۵ L/min، دانسیته جریان ۴/۸ mA/cm²، pH=۳ و زمان واکنش ۱۶۰ min)

شده به سیستم ۱/۵ L/min -۰، در حضور ۲ m mol یون فرو در دانسیته جریان ۳/۲ mA/cm²، کارایی سیستم به سرعت افزایش می یابد به طوری که رنگ زدایی فرایند الکتروفنتون از ۱۱ به ۵۷/۷ درصد افزایش پیدا می کند.

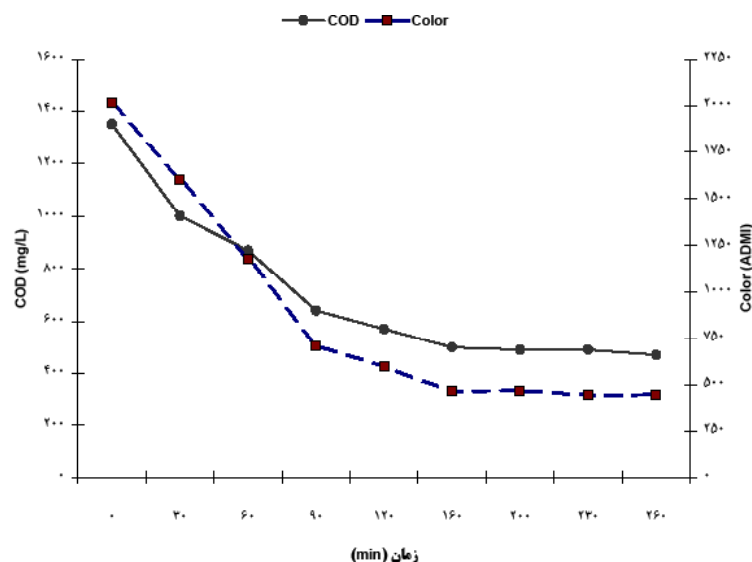
اثر میزان pH

علاوه بر این که pH در فرایند فنتون نقش بسیار کلیدی دارد در تولید H₂O₂ نیز موثر است. در شکل ۳ با توجه به این که فرایند فنتون در pH=۲-۴ بیشترین تاثیر را دارد، کارایی فرایند الکتروفنتون در حذف رنگ و COD در این محدوده سنجیده شد. کارایی فرایند در حذف COD در pH های ۲، ۳، ۴، ۵/۳، ۷ و ۹/۳۴ به ترتیب ۲/۵، ۳، ۳/۵، ۴ و ۷ به ترتیب ۳۸/۵، ۴۱/۵، ۴۵، ۳۸/۹، ۳۴/۹ و ۱۵/۶ است. بیشترین کارایی حذف در pH=۳ دیده شد. در این pH بهترین شرایط برای تشکیل رادیکال هیدروکسیل در فرایند فنتون مهیاست. هم چنین در شرایط اسیدی طبق واکنش ۳، پراکسید هیدروژن در اثر احیای کاتدی به خوبی تشکیل می شود. با افزایش pH به سمت خنثی مشاهده می شود که فرایند الکتروفنتون کارایی کمتری در حذف رنگ و COD دارد که ناشی از تشکیل گونه های فریک به شکل هیدروکسید بوده که باعث کاهش بازتولید یون فرو شده و در نتیجه از تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل جلوگیری می کند (۳، ۸، ۲۶ و ۲۷).

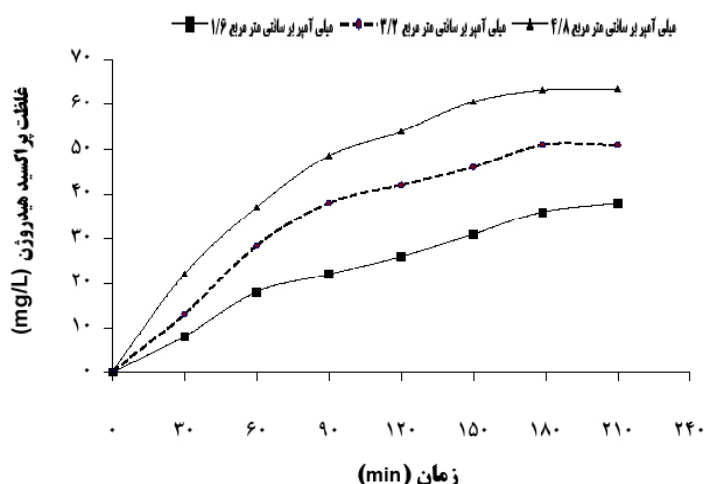
شده به سیستم ۱/۵ L/min -۰، در حضور ۲ m mol یون فرو در دانسیته جریان ۳/۲ mA/cm²، کارایی سیستم به سرعت افزایش می یابد به طوری که رنگ زدایی فرایند الکتروفنتون از ۱۱ به ۵۷/۷ درصد افزایش پیدا می کند.

اثر میزان pH

علاوه بر این که pH در فرایند فنتون نقش بسیار کلیدی دارد در تولید H₂O₂ نیز موثر است. در شکل ۳ با توجه به این که فرایند فنتون در pH=۲-۴ بیشترین تاثیر را دارد، کارایی فرایند الکتروفنتون در حذف رنگ و COD در این محدوده سنجیده شد. کارایی فرایند در حذف COD در pH های ۲، ۳، ۴، ۵/۳، ۷ و ۹/۳۴ به ترتیب ۲/۵، ۳، ۳/۵، ۴ و ۷ به ترتیب ۳۸/۵، ۴۱/۵، ۴۵، ۳۸/۹، ۳۴/۹ و ۱۵/۶ است. بیشترین کارایی حذف در pH=۳ دیده شد. در این pH بهترین شرایط برای تشکیل رادیکال هیدروکسیل در فرایند فنتون مهیاست. هم چنین در شرایط اسیدی طبق واکنش ۳، پراکسید هیدروژن در اثر احیای کاتدی به خوبی تشکیل می شود. با افزایش pH به سمت خنثی مشاهده می شود که فرایند الکتروفنتون کارایی کمتری در حذف رنگ و COD دارد که ناشی از تشکیل گونه های فریک به شکل هیدروکسید بوده که باعث کاهش بازتولید یون فرو شده و در نتیجه از تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل جلوگیری می کند (۳، ۸، ۲۶ و ۲۷).



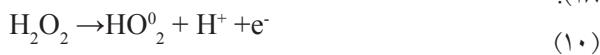
شکل ۶: اثر زمان واکنش بر کاهش COD و رنگ به وسیله فرایند الکتروفنتون در فاضلاب واقعی نساجی بر پایه رنگ اسیدی در شرایط بهینه (هوای ورودی ۱/۵ min/L، دانسیته جریان ۴/۸ mA/cm²، pH=۳ و غلظت یون فرو ۳ m mol/L)



شکل ۷: مقدار پراکسید هیدروژن تولیدی در دانسیته جریان‌های مختلف (pH=۳، الکترولیت سولفات سدیم ۰.۵ mol/L، هوای ورودی ۱/۵ L/min)

اثر دانسیته جریان

بی تردید یکی از مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار در فرایندهای الکتروشیمیایی دانسیته جریان است که در تجزیه مواد آلی و همچنین تولید اکسیدانت‌هایی مثل H_2O_2 و HO^0 موثر است. به منظور تعیین اثر این پارامتر محدوده $0-8 \text{ mA/cm}^2$ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ میزان رنگ‌زدایی و کارایی حذف COD در دانسیته جریان‌های متفاوت، در غلظت یون فرو 2 mmol ، pH=۳ و میزان هوای دمیده شده $1/5 \text{ L/min}$ را نشان می‌دهد. طبق شکل ۴، با افزایش دانسیته جریان میزان کارایی فرایند به صورت خطی در حال افزایش است این روند تا دانسیته جریان $4/8 \text{ mA/cm}^2$ به حداکثر خود می‌رسد که نشان‌دهنده تولید بهینه H_2O_2 در ترکیب با یون فرو است. میزان حذف رنگ و COD در این دانسیته جریان به ترتیب $69/1$ و $57/8$ درصد است. با افزایش دانسیته جریان بیش از $4/8 \text{ mA/cm}^2$ کارایی فرایند کاهش یافته است. بر اساس واکنش‌های ۱۰ و ۱۱ این پدیده می‌تواند ناشی از تجزیه H_2O_2 در شدت جریان‌های بالا در آند باشد که توسط Brillas و همکاران (۱۹۹۸) و Zhang و همکاران (۲۰۰۸) نیز گزارش شده است (۷، ۲۷ و ۲۸).



علاوه بر این با توجه به واکنش ۱۲، احیای ۴ الکترون از مولکول O_2 و تولید ۲ مولکول آب می‌تواند با تولید H_2O_2 رقابت کند (۲۵). در نتیجه H_2O_2 کمتری تولید شده و از اکسیداسیون مواد

رنگ‌زا در فاضلاب واقعی کاسته می‌شود.



اما در زمانی که هیچ‌گونه شدت جریانی به سیستم اعمال نمی‌شود ($I=0$) و تنها دمیدن هوا در سیستم وجود دارد تجزیه و تخریب مواد آلی بسیار کم است که بیان‌گر اهمیت شدت جریان اعمالی به عنوان یک پارامتر موثر در فرایند الکتروفوتون است.

اثر غلظت یون فرو

پراکسید هیدروژن تولیدی به تنهایی قادر به اکسید کردن ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه زیستی نبوده و حضور یون فرو به مقدار خیلی کم باعث تشکیل رادیکال هیدروکسیل می‌شود. در بهترین شرایط دانسیته جریان $4/8 \text{ mA/cm}^2$ ، pH=۳ و میزان هوای $1/5 \text{ L/min}$ اثر میزان یون فرو در محیط مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۵ در شرایط عدم حضور یون فرو میزان تجزیه مواد آلی بر حسب COD بسیار کم است. این مقدار ناچیز به علت حضور H_2O_2 در محیط است که در حدود $15/5$ درصد است. با افزایش غلظت یون فرو کارایی حذف COD و رنگ به سرعت افزایش یافته به طوری که افزودن تنها 1 mmol یون فرو کارایی حذف COD را از $15/5$ به $47/4$ درصد افزایش می‌دهد. افزایش مقدار یون فرو تا 3 mmol با افزایش راندمان همراه است اما بعد از این مقدار کارایی فرایند کاهش یافته است، بر اساس واکنش‌های پیشنهادی Haber و Weiss این فرضیه مطرح است که مقدار بیش از حد یون فرو با رادیکال هیدروکسیل واکنش می‌دهد (واکنش ۸) که متعاقباً با

برای حذف COD و رنگ اسیدی از فاضلاب نساجی "مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط به راهنمایی دکتر اسلامی در دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی است. از زحمات خانم میرشفیعیان کارشناس آزمایشگاه شیمی محیط گروه مهندسی بهداشت محیط و آقای قدیمی که برای نمونه برداری فاضلاب صنعتی مساعدت نمودند، تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

1. Ahmad AA, Hameed BH. Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;173(1-3):487-93.
2. Attia AA, Rashwan WE, Kehdr SA. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments*. 2006;69(3):128-36.
3. Farrokhi M, Kouti M, Mousavi GhR, Takdastan A. The study on biodegradability enhancement of landfill leachate by Fenton oxidation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):114-23 (in Persian).
4. Bautista P, Mohedano AF, Gilarranz MA, Casas JA, Rodriguez JJ. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;143(1-2):128-34.
5. Gulkaya I, Surucu AG, Dilek FB. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;136(3):763-9.
6. Zhang H, Zhang D, Zhou J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;135(1-3):106-11.
7. Ozcan A, Sahin Y, Koparal AS, Oturan MA. A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prophan from water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89(3-4):620-6.
8. Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;83(1-2):140-9.
9. Narayanan S, Magesh G, Rajendran N. Degradation of chlorophenol from aqueous solution by electro-Fenton process. *Fresenius environmental Bulletin*.

کاهش اکسیداسیون ترکیبات آلی از جمله رنگ همراه است. در نتیجه می توان گفت که کنترل غلظت یون فرو در واکنش فنتون بسیار تاثیرگذار و حیاتی است (۲۷-۳۰).

اثر مدت زمان واکنش بر کارایی فرایند الکتروفنتون

تغییرات مقدار COD و رنگ در طول زمان در شکل ۶ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش زمان، میزان تجزیه و تخریب آلاینده ها افزایش می یابد. در ۹۰ min اول واکنش، سرعت تجزیه آلاینده ها بسیار زیاد است. میتوان گفت غلظت یون فرو و پراکسید هیدروژن در شرایط مناسبی قرار دارد و رادیکال هیدروکسیل به خوبی قادر به تجزیه آلاینده ها است. در مطالعه Cerisola و Panizza نیز در pH=۳ با شدت جریان ۲۰۰ mA نیز این پدیده دیده شده است (۲۳) اما بعد از این زمان واکنش سرعت تجزیه کاهش پیدا کرده است به طوری که بعد از زمان ۱۶۰ min عملاً تغییری در کارایی فرایند ملاحظه نمی شود. در فرایندهای الکتروشیمیایی، به علت حضور الکتروسیسته به عنوان منبع انرژی، میزان انرژی مصرفی از اهمیت خاصی برخوردارست با توجه به این که با افزایش زمان واکنش، مصرف انرژی نیز افزایش می یابد، زمان ۱۶۰ min برای این فرایند مناسب به نظر می رسد.

نتیجه گیری

نظر به این که فرایند الکتروفنتون قادر به تجزیه ترکیبات آلی بدون تولید لجن است و هم چنین ماده اکسیدکننده (H₂O₂) را در محیط تولید می کند، این فرایند نوظهور برای تصفیه و یا پیش تصفیه فاضلاب های حاوی مواد مقاوم به تجزیه زیستی و سمی به ویژه فاضلاب نساجی بر پایه اسیدی که بسیار مقاوم در برابر تصفیه زیستی و عوامل اکسیدکننده متداول است می تواند مناسب باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از نتایج طرح تحقیقاتی به شماره ۲۵/۱۱/۱۲۶۳ پ و پایان نامه با عنوان "بهینه سازی فرایند تولید الکتروشیمیایی واکنش گر فنتون با الکترودهای گرافیت و پلاتین

- 2003;12(7):776-80.
10. Da Pozzo A, Ferrantelli P, Merli C, Petrucci E. Oxidation efficiency in the electro-Fenton process. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005;35:391-8.
 11. Martinez Huitle CA, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;87(3-4):105-45.
 12. Oturan MA, Brillas E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2007;25:1-18.
 13. Serra A, Domenech X, Arias C, Brillas E, Parel J. Oxidation of α -methylphenylglycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the dark and in the presence of solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89:12-21.
 14. Peralta-Hernández JM, Martínez Huitle CA, Guzmán-Mar JL, Hernández-Ramírez A. Recent advances in the application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton process for removal of synthetic dyes wastewater treatment. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2009;19(5):257-65.
 15. Kurt U, Apaydin O, Gonullu MT. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;143:33-40.
 16. Ozcan A, Sahin Y, Oturan MA. Removal of protham from water by using electro-Fenton technology: Kinetics and mechanism. *Chemosphere*. 2008;73(5):737-44.
 17. Panizza M, Cerisola G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Research*. 2001;35(16):3987-92.
 18. Bellakhal N, Darchraoui M, Oturan N, Oturan MA. Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*. 2006;8(2):223-8.
 19. Montanaro D, Petrucci E, Merli C. Anodic, cathodic and combined treatments for the electrochemical oxidation of an effluent from the flame retardant industry. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008;38(7):947-54.
 20. Brillas E, Sires I, Cabot PL. Use of both anode and cathode reactions in wastewater treatment. In: Comninellis C, Chen G, editors. *Electrochemistry for the environment*. New York: Springer Science Business Media; 2010. p. 515-52.
 21. Edelahe MC, Oturan N, Oturan MA, Padellec Y, Bermond A, Kacemi KE. Degradation of diuron by the electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*. 2003;1(4):233-6.
 22. Liu H, Li XZ, Leng C, Wang C. Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. *Water Research*. 2007;41(5):1161-7.
 23. Panizza M, Cerisola G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water research*. 2009;43(2):339-44.
 24. APHA, AWWA, WEF. *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewaters*. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association; 1998.
 25. Ozcan A, Sahin Y, Koparal AS, Oturan MA. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008;616(1-2):71-8.
 26. Sheng Y, Song S, Wang X, Song L, Wang C, Sun H, et al. Electrogeneration of hydrogen peroxide on a novel highly effective acetylene black-PTFE cathode with PTFE film. *Electrochimica Acta*. 2011;56(24):8651-6.
 27. Flox C, Ammar S, Arias C, Brillas E, Vargas-Zavala AV, Abdelhedi R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;67(1-2):93-104.
 28. Brillas E, Mur E, Sauleda R, Sanchez L, Perel J, Domenech X, et al. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998;16(1):31-42.
 29. Zhang G, Yang F, Gao M, Fang X, Liu L. Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions. *Electrochimica Acta*. 2008;53:5155-61.
 30. Haber F, Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the royal society*. 1934;147(861):332-51.

Study on Treatability of Real Textile Wastewater by Electrochemically Generated Fenton Reagent using Graphite Felt Cathode

Akbar Eslami, Mohammad Reza Massoudinejad, *Farshid Ghanbari, Mahsa Moradi

Department of Environmental Health, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received; 21 April 2012 Accepted; 22 July 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: Electro-Fenton process has been widely applied for dye removal from aqueous solution lately. Fenton's reagent is formed in the electrolysis medium through the simultaneous electrochemical reduction of O_2 and Fe^{3+} to H_2O_2 and Fe^{2+} respectively on the cathode surface. In this paper, COD reduction potential and decolorization of real textile wastewater were evaluated by electrochemically generated Fenton reagent process. This wastewater mainly contains non-biodegradable acidic dyes, which are highly resistant against conventional oxidizing agents.

Materials and Methods: Electro-Fenton process was carried out in an open and undivided cell in order to evaluate the removal of color and COD from real textile wastewater using graphite felt (cathode) and Pt plate (anode) at room temperature. The effects of current density, flow rate of air, electrolysis time, initial pH, and ferrous ion concentration were investigated for real textile wastewater.

Results: The results showed that the optimal experimental conditions obtained in electrochemical studies were as follows: current density= 4.8 mA cm^{-2} , pH=3, flow rate of air=1.5 L/min, Fe^{2+} =3mM and reaction time=160 min. Under these conditions, COD removal and decolorization achieved were 63% and 77.2% respectively.

Conclusion: According to the results achieved, electro-Fenton process can be used as a pretreatment for degradation of colored wastewater and refractory pollutants. Moreover, this feasible technology improves biodegradability of the textile wastewater.

Keywords: Electro-Fenton, Textile wastewater, Color, COD

*Corresponding Author: Ghanbari.env@gmail.com

Tel: +98 21 22432040, Fax: +98 21 22432037