

بررسی کارایی فرآیند الکتروفتون در تجزیه فنل از محیط‌های آبی

علی رضا رحمانی^۱، جمال مهر علی پور^۲، امیر شعبانلو^۳

دریافت: ۹۲/۰۶/۲۰

پذیرش: ۹۲/۰۹/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: روش های الکتروشیمیایی به عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به طور موثری برای تجزیه مواد آلی در محلول های آبی استفاده شده است. در این مطالعه کارایی روش الکتروفتون با کاربرد الکتروود آهن در تجزیه فنل مورد مطالعه قرار گرفت.

روش بررسی: در این مطالعه، یک راکتور منقطع الکتروفتون در مقیاس آزمایشگاهی مجهز به ۴ الکتروود و منبع برق مستقیم به منظور حذف فنل مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر پارامترهای بهره‌برداری نظیر: pH، ولتاژ، غلظت (پراکسید هیدروژن) H_2O_2 ، غلظت اولیه فنل، و زمان بهره‌برداری بررسی شد. در این مطالعه H_2O_2 به صورت دستی به راکتور اضافه شد، در صورتی که الکتروود آند آهن به عنوان منبع یون فرو استفاده شد.

یافته ها: نتایج مطالعات نشان داد در این فرآیند، pH اولیه محلول، غلظت اولیه H_2O_2 و ولتاژ کاربردی بیشترین تاثیر را در کارایی حذف فنل داشته است، به طوری که ۸۷٪ از فنل بعد از ۱۵ min در pH ۳، ولتاژ ۲۶ V و $100 \text{ mg/L } H_2O_2$ حذف شد. با افزایش pH کارایی حذف فنل کاهش یافت، به طوری که در pH برابر ۱۰، بعد از ۱۵ min کارایی ۱۱٪ بدست آمد. برای حذف ۹۹/۹۹٪ فنل در pH برابر ۳، غلظت $100 \text{ mg/L } H_2O_2$ و ولتاژ ۲۶ V به ۶۰ min زمان نیاز بود.

نتیجه‌گیری: فرآیند الکتروفتون با کاربرد الکتروودهای آهن می تواند فرآیندی امیدوار کننده برای تجزیه فنل و تصفیه فاضلاب های صنعتی باشد.

واژگان کلیدی: الکتروفتون، فنل، پراکسید هیدروژن، محلول های آبی

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

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

۳-(نویسنده مسئول): کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران، کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همدان
shabanlo_a@yahoo.com

مقدمه

تصفیه فاضلاب های صنعتی یکی از نگرانی های رو به رشد جوامع امروزی، در بحث بهداشت محیط زیست محسوب می شود، در میان آلاینده های سمی فاضلاب های صنعتی، فاضلاب های حاوی فنل به دلیل قابلیت زیست تخریب پذیری کم و سمیت بالا از مشکلات جدی برای محیط زیست محسوب می شود (۱). صنایعی که به طور عمده این ترکیبات را وارد محیط زیست می کنند شامل صنایع تولید زغال کک، تهیه پلاستیک، کاغذ، پالایشگاه های نفت، سرامیک و فرآیند های رزین و فولاد است (۲، ۳). فنل از طریق تنفس، خوردن، تماس با چشم و پوست وارد بدن می شود و اثر خود را با ایجاد سوختگی در پوست و چشم نشان می دهد، از طرفی مصرف ۱ g از آن باعث مرگ آنی خواهد شد (۱). به همین دلیل سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا فنل را در گروه آلاینده های دارای اولویت طبقه بندی کرده و خواستار کاهش غلظت آن به کمتر از ۱ mg/L در پساب خروجی از صنایع است (۴). روش های متنوعی جهت حذف فنل از آب و فاضلاب مطالعه شده است، که شامل روش های بیولوژیکی، استخراج، اکسیداسیون مرطوب (۵)، جذب با کربن فعال و اکسیداسیون شیمیایی است (۳). محدودیت ها و نواقص موجود در این فرآیند ها و عملیات را می توان با کاربرد فناوری های جایگزین بهبود بخشید، در این میان، در چند سال اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes)، با توجه به ویژگی های که دارند مورد توجه محققان قرار گرفته است (۲). از متداول ترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می توان به فنتون، فتوفنتون، سونولیز (۶)، کاربرد ازن همراه با کاتالیزورهای TiO_2 و V_2O_5 اشاره نمود (۷). این فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته: بر مبنای تولید اکسیدان های قوی نظیر رادیکال هیدروکسیل (OH°) عمل میکنند، پتانسیل اکسیداسیون این رادیکال برابر $E^\circ=2.8$ V vs. NHE بوده، که تنها از پتانسیل اکسیداسیون فلئوئور کمتر است، OH° قادر است در زمان تماس کوتاه و به صورت غیر انتخابی آلاینده های آلی را تجزیه کند (۸-۱۱). در پایان مواد آلی در مواجهه با OH° به ترکیبات غیر سمی نظیر آب و دی اکسید کربن تجزیه می شود (۹، ۱۲). متداول ترین فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند معروف فنتون است (۱۳، ۱۴)،

در واکنش فنتون و در شرایط اسیدی، انتقال الکترون بین یون های آهن فرو (Fe^{2+}) و H_2O_2 منجر به تولید رادیکال می شود (واکنش ۱) (۱۵).

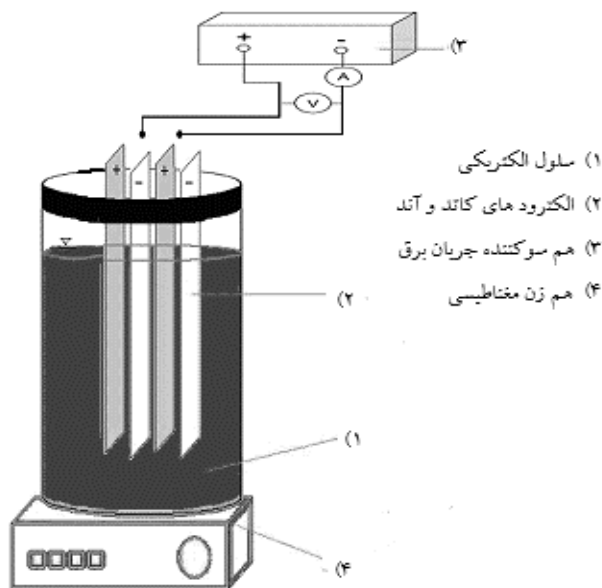


در ده سال اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی ((Electrochemical AOPs (EAOPs))، که بر مبنای فرآیند فنتون انجام می شوند، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند (۱۶). یکی از این فرآیندها، فرآیند الکتروفنتون است، ترکیب دو فرآیند فنتون و الکتروکواگولاسیون برای دست یابی به کارایی بیشتر هدف این فرآیند است (۱۷، ۱۸). این فرآیند از نظر نوع راهبری در چهار گروه طبقه بندی می گردد؛ در نوع اول، یون Fe^{2+} و H_2O_2 به طریق الکتریکی به ترتیب در سطح الکتروود آند قربانی و الکتروود کاتد تولید می شود (۱۸). در نوع دوم H_2O_2 به طور دستی به راکتور اضافه می شود، در حالی که از یک الکتروود آند آهن به عنوان منبع الکتریکی Fe^{2+} استفاده می شود (۱۹). در نوع سوم Fe^{2+} به صورت دستی به راکتور اضافه می شود و H_2O_2 از طریق انتشار اکسیژن در سطح الکترودهای کاتد انتشار-گاز و مبتنی بر کربن تولید می شود (۲۰، ۲۱). در نوع چهارم، از معرف فنتون استفاده می شود (۲۲). فرآیند الکتروفنتون کم هزینه بوده و نیاز به زمان تماس کمی دارد، آلودگی ثانویه در آب ایجاد نمی کند و روش حذف نهایی به شمار می رود (۲۲). البته در این فرآیند نیاز به محیط اسیدی و تولید زیاد لجن به عنوان مشکلی خاص مطرح است (۲۳). Ghanbari و همکاران (۲۴) از این فرآیند برای تصفیه فاضلاب واقعی صنایع نساجی استفاده کرده اند، پارامترهای چون، دانسیته جریان، میزان جریان هوا، pH اولیه و غلظت یون فرو مورد مطالعه قرار گرفت، کارایی فرآیند ۶۳ و ۷۷٪ برای حذف COD و رنگ بود. Malakootian و همکاران (۲۵) از این فرآیند برای حذف COD و رنگ راکتیو بلو ۱۹ استفاده کرده اند، شرایط بهینه برای حذف ۱۰۰٪ رنگ در pH برابر ۴ و غلظت 0.5 mg/L Fe^{2+} و زمان ماند ۶۰ min بدست آمد. با توجه به تحقیقات صورت گرفته در این زمینه هدف از پژوهش حاضر، بررسی کارایی فرآیند الکتروفنتون با الکتروود آند آهن (نوع دوم از نظر نوع بهره برداری) در حذف فنل از محیط های آبی بود. تاثیر پارامترهای موثر در فرآیند

هر فرآیند ۶۰ min بود و در بازه زمان های ۰ تا ۶۰ min نمونه برداری انجام شد. حجم نمونه برداشتی ۱۰ mL بود، قبل از آنالیز و به منظور رفع اثر سوء لخته‌ها در قرائت، نمونه‌ها به مدت ۳ min با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شده‌اند. مقادیر جذب فنل باقی‌مانده در نمونه‌ها طبق دستورالعمل توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۵۵۳۰ nm اندازه‌گیری شد (۲۶). برای تبدیل مقادیر جذب به غلظت بر مبنای mg/L؛ منحنی استاندارد غلظت-جذب تهیه شد؛ برای این منظور غلظت‌های معلوم ۱ تا ۱۰ mg/L فنل تهیه و میزان جذب آنها تعیین گردید. داده‌ها در نرم افزار Excel وارد و منحنی استاندارد رسم گردید. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است، همچنین در خلال نمونه‌برداری میزان تغییرات pH و دانسیته جریان الکتریکی ثبت شد.

یافته‌ها

- تاثیر تغییرات pH اولیه در کارایی فرآیند الکتروفتون: نتایج حاصل از تاثیر pH در میزان حذف فنل در نمودار ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است؛ بیشترین



شکل ۱) شماتیک راکتور مورد استفاده در این مطالعه

نظیر pH اولیه، میزان ولتاژ، غلظت H_2O_2 ، غلظت اولیه فنل و زمان تماس مطالعه شد، همچنین میزان تغییرات pH و دانسیته جریان الکتریکی در خلال فرآیند بررسی شد.

مواد و روش‌ها

- مواد و وسایل

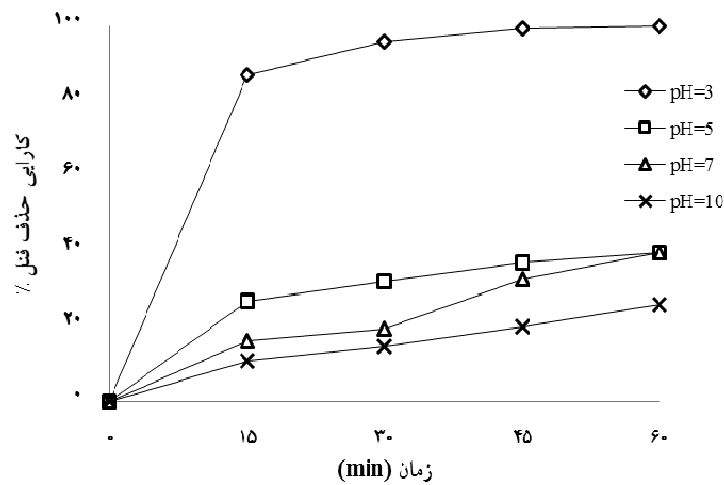
فنل با خلوص ۹۹/۵٪، هیدروکسید آمونیوم ۰/۵ N، فری سیانید پتاسیم، ۴-آمینوآنتی پیرین، H_2O_2 مایع ۳۰٪، سولفات سدیم (Na_2SO_4)، بافر فسفات، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، تهیه شده از شرکت مرک آلمان، pH متر دیجیتالی ساخت شرکت HACH آلمان، اسپکتروفتومتر DR۵۰۰۰ ساخت شرکت HACH آلمان، دستگاه دیجیتالی همسو کننده جریان برق مدل PS-۴۰۵.

- مشخصات پیلوت و روش کار

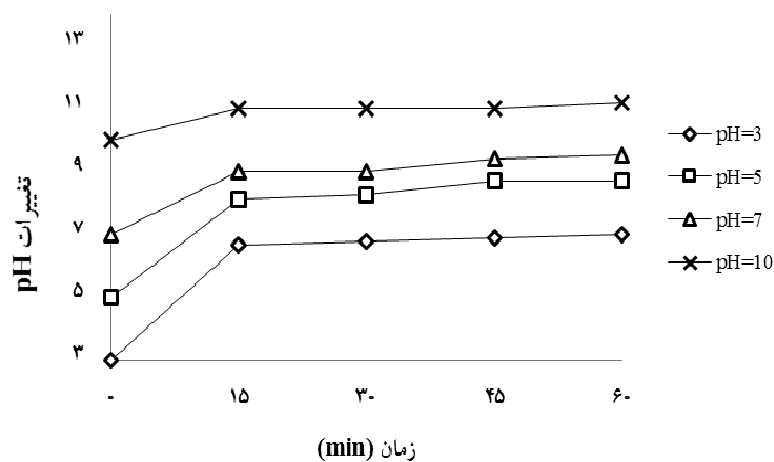
این مطالعه تجربی در تابستان سال ۱۳۹۱ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در یک راکتور جریان منقطع انجام شد، یک سلول الکتروشیمیایی از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۲۵۰ mL که تا ۱۰۰۰ mL با نمونه پر شده بود، راکتور مورد نظر را تشکیل داد، ۴ الکتروده آهن (۲ الکتروده آنود و ۲ الکتروده کاتد)، یک در میان با فاصله ۲۰ mm از هم به صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شد. ابعاد هر ۴ الکتروده مساوی و برابر ۲۰×۲۰×۲۰۰ mm بود. هر ۴ الکتروده توسط سیم‌های رابط به منبع دیجیتالی هم سوکننده جریان برق (DC Power Supply) متصل شد. دستگاه توانایی ایجاد ولتاژ تا ۴۰ V و شدت جریان الکتریکی تا ۵ A را داشت. تنظیم pH توسط سود و اسید سولفوریک ۱ N صورت گرفت. برای بهبود خاصیت یونی از Na_2SO_4 به مقدار ثابت ۱۰۰ mg/L در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. نمونه حاوی غلظت‌های مورد نظر از فنل (۵۰ تا ۲۰۰ mg/L) با استفاده از محلول استوک (۱ g در ۱۰۰۰ mL آب مقطر) تهیه و استفاده شد، همچنین غلظت‌های مورد نیاز H_2O_2 (۲۵ تا ۱۰۰ mg/L) به صورت دستی و جریان منقطع وارد راکتور شد، تنظیم ولتاژ در محدوده (۱۳ تا ۳۹ V) انجام شد. بعد از شروع به کار، محتویات داخل راکتور، توسط مغنت مغناطیسی و هم‌زن با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده شد. مدت زمان انجام

در غالب نمودار ۲ نشان داده شده است، همانطور که مشاهده میشود، فرآیند الکتروفتون در طی عملیات حذف فنل باعث افزایش pH در تمام نمونه های مورد مطالعه شد، بیشترین تغییرات pH در ۱۵ min ابتدایی و برای نمونه های اسیدی صورت گرفت، زمانی که pH نمونه در ابتدا برابر ۳ بود در پایان ۶۰ min، pH به ۷ رسید. اما زمانی که pH اولیه نمونه ۱۰ بود در پایان ۶۰ min از واکنش تنها یک واحد افزایش در pH نهایی مشاهده شد.

کارایی فرآیند در حذف فنل، مربوط به pH برابر ۳ است، در این pH بعد از ۱۵ min از زمان واکنش کارایی فرآیند در حذف فنل برابر ۸۷/۱۶٪ بدست آمد، با افزایش pH نمونه های مورد مطالعه، کارایی حذف به طور چشمگیری کاهش پیدا کرد، به طوری که در pH برابر ۱۰ بیشترین کارایی در پایان ۱۵ min و ۶۰ به ترتیب ۱۱ و ۲۶٪ بود، pH بهینه در این مرحله ۳ انتخاب شد. در این مرحله میزان تغییرات pH در خلال فرآیند اندازه گیری شد، نتایج این بخش از مطالعه



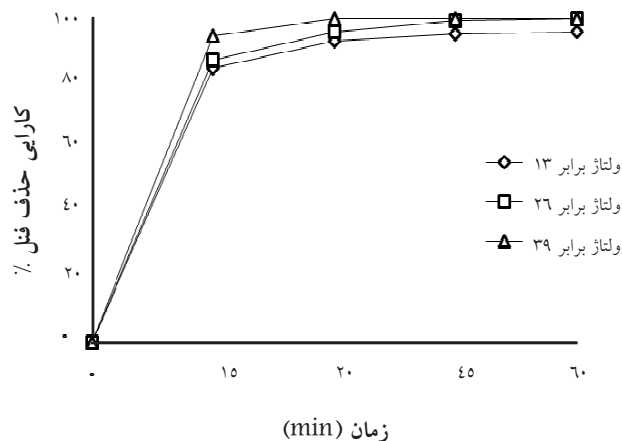
نمودار ۱: تأثیر pH بر کارایی فرآیند الکتروفتون (فنل ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۲۶ V، ۱۰۰ mg/L H₂O₂، ۱۰۰ mg/L Na₂SO₄)



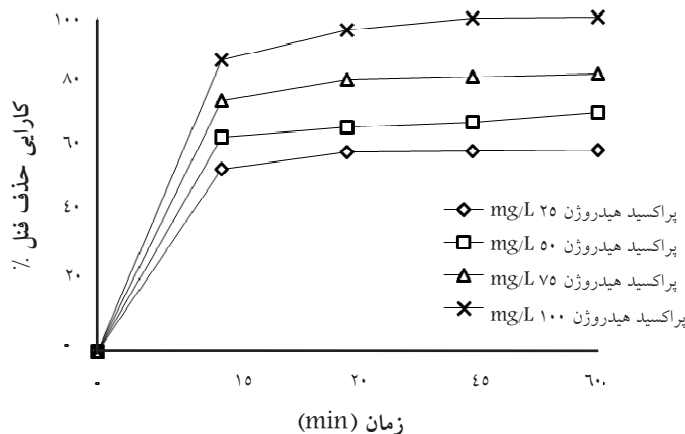
نمودار ۲: تأثیر فرآیند الکتروفتون بر تغییرات pH (فنل ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۲۶ V، ۱۰۰ mg/L H₂O₂، ۱۰۰ mg/L Na₂SO₄)

- تاثیر تغییرات غلظت H_2O_2 در فرآیند الکتروفتون
تاثیر غلظت های مختلف H_2O_2 در محدوده ۲۵ تا mg/L تا ۱۰۰ در فرآیند الکتروفتون مورد بررسی قرار گرفت، نتایج این مرحله از مطالعات در غالب نمودار ۴ نشان داده شده است، همانطور که مشاهده میشود تغییرات غلظت این ترکیب به عنوان عامل اصلی تولید OH^\bullet ، تاثیر شگرفی در کارایی حذف فنل دارد، به طوری که در غلظت H_2O_2 برابر $100 mg/L$ راندمان واکنش بعد از ۱۵ min به حدود ۸۷٪ رسید، با کاهش غلظت H_2O_2 به $25 mg/L$ ، کارایی حذف فنل کاهش و به ترتیب به ۵۴ و ۶۰٪ در زمان های ۱۵ و ۶۰ min رسید. غلظت H_2O_2 برابر $100 mg/L$ غلظت بهینه این ماده انتخاب شد.

- تاثیر تغییرات ولتاژ در فرآیند الکتروفتون
نمودار ۳ تاثیر تغییرات ولتاژ در محدوده ۱۳ تا $39 V$ در کارایی فرآیند را نشان می دهد. همانطور که از نمودار مشخص است، کارایی فرآیند بعد از ۱۵ min از واکنش با شیب ثابتی ادامه پیدا می کند، برای ولتاژ $39 V$ ، بعد از ۱۵ min کارایی حذف در حدود ۹۵٪ بدست آمد، در حالی که در ولتاژ ۲۶، برای رسیدن به ۹۵٪ حذف به ۳۰ min زمان نیاز بود. ولتاژ بهینه در این مرحله $26 V$ انتخاب شد. ولتاژ $26 V$ برابر $0.07 A/dm^2$ دانسیته جریان الکتریکی بود.



نمودار ۳: تاثیر ولتاژ بر کارایی فرآیند الکتروفتون (فصل ۳، $100 mg/L H_2O_2$ ، $100 mg/L Na_2SO_4$ ، pH برابر ۳)



نمودار ۴: تاثیر H_2O_2 بر کارایی فرآیند الکتروفتون (فصل ۴، ولتاژ ۲۶، pH برابر ۳، $100 mg/L Na_2SO_4$)

- تعیین اثر هم افزایی اجزاء مختلف فرآیند، در کارایی حذف فنل

برای مشخص کردن اثر هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرآیند الکتروفتون، ۶ نمونه مجزا تهیه شد، در نمونه اول فرآیند الکتروفتون در شرایط بهینه خود انجام شد، در این شرایط کارایی بعد از ۱۵ min برابر ۸۷٪ بدست آمد. در نمونه دوم، تنها غلظت H_2O_2 صفر بود، در این حالت بعد از ۱۵ min کارایی فرآیند بیشتر از ۱۰٪ مشاهده نشد، در نمونه سوم، فرآیند الکتروفتون بدون جریان الکتریکی ولتاژ انجام شد، در این شرایط، کارایی در حدود ۲٪ بود، در نمونه چهارم، هیچ فرآیندی انجام نشد و تنها pH نمونه روی ۳ تنظیم شد، در این حالت کارایی حذف فنل صفر شد، در نمونه پنجم فرآیند الکتروفتون بدون حضور الکترولیت Na_2SO_4 انجام شد، در این نمونه نیز کارایی بهتر از ۲٪ بدست نیامد و در آخرین نمونه تنها اثر H_2O_2 در حذف فنل بررسی شد، که این نمونه نیز به کارایی حدود ۳٪ در حذف فنل رسید. نتایج در نمودار ۷ نشان داده شده است.

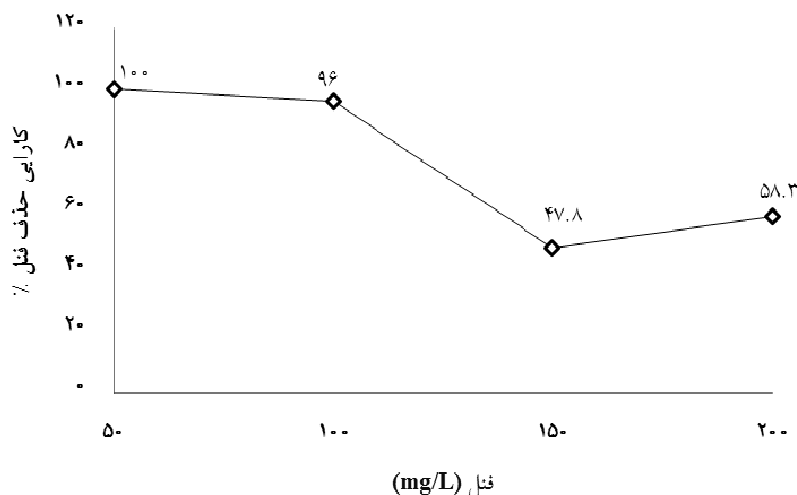
بحث

واکنش های اصلی فرآیند الکتروفتون در غالب واکنش های ۲ تا ۵ نشان داده شده است: الکتروکاتولیز آهن، یون های Fe^{2+} آزاد

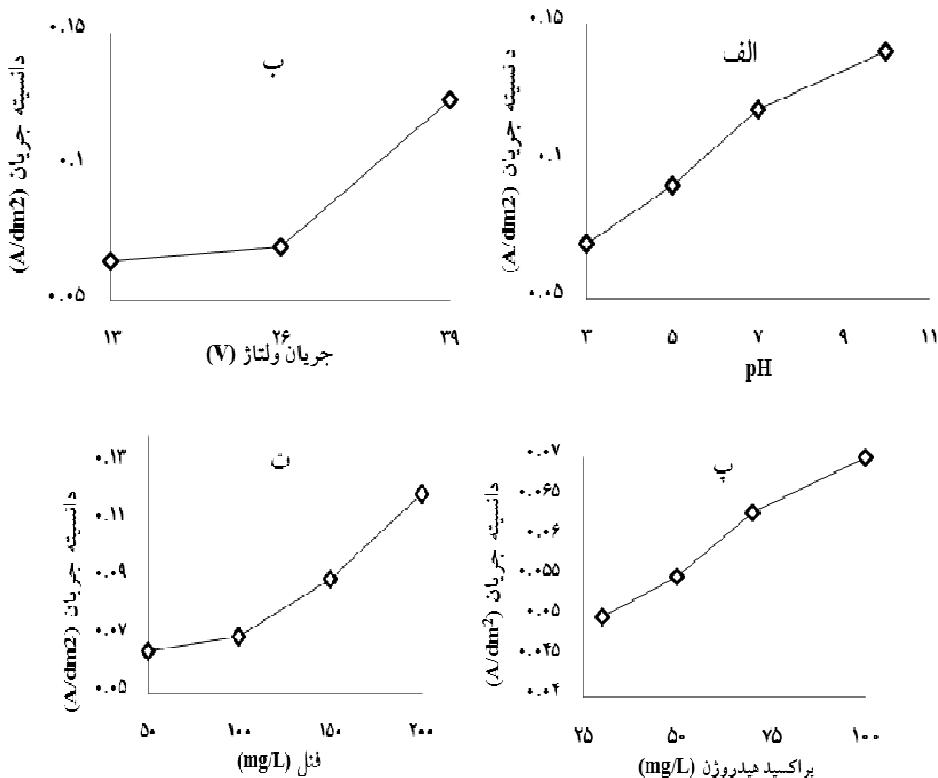
- تاثیر تغییرات غلظت اولیه فنل در کارایی فرآیند الکتروفتون

نمودار ۵ تاثیر تغییرات غلظت فنل در کارایی فرآیند الکتروفتون را نشان می دهد. برای این منظور زمان ماند ۳۰ min انتخاب و نمونه برداری در پایان این زمان صورت گرفت. با افزایش غلظت فنل از ۵۰ به ۱۰۰ mg/L کارایی حذف فنل از ۱۰۰٪ به ۹۴٪ کاهش یافت. افزایش غلظت فنل به ۱۵۰ mg/L کارایی را تا حدود ۴۷٪ کاهش داد اما افزایش غلظت فنل به ۲۰۰ mg/L کارایی را قدری افزایش و به حدود ۵۸٪ رساند.

- تغییرات دانسیته جریان الکتریکی در فرآیند الکتروفتون: بهره برداری از فرآیند الکتروفتون در این مطالعه با جریان الکتریکی ولتاژ صورت گرفت، نتایج مراحل مختلف فرآیند مشخص کرد، میزان دانسیته جریان الکتریکی بر حسب A/dm^2 در شرایط مختلف متفاوت است. به طور مثال در مرحله ۱-۳ با افزایش pH و با ثابت ماندن سایر فاکتور-های بهره برداری، دانسیته جریان الکتریکی از ۰/۰۷ به ۰/۱۴ افزایش یافت. در مرحله ۲-۳ نیز با افزایش ولتاژ جریان از ۱۳ به ۳۹ V، دانسیته جریان از ۰/۰۶۵ به ۰/۱۲۵ A/dm^2 افزایش داشت. سایر نتایج مربوط به تغییرات دانسیته جریان الکتریکی در برابر تغییرات غلظت H_2O_2 و فنل در نمودار ۶ نشان داده شده است.



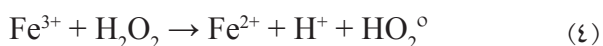
نمودار ۵: تاثیر غلظت فنل بر کارایی فرآیند الکتروفتون (۱۰۰ mg/L H_2O_2)، ولتاژ ۲۶V، زمان ماند ۳۰ min، pH برابر ۳، Na_2SO_4 (۱۰۰ mg/L)



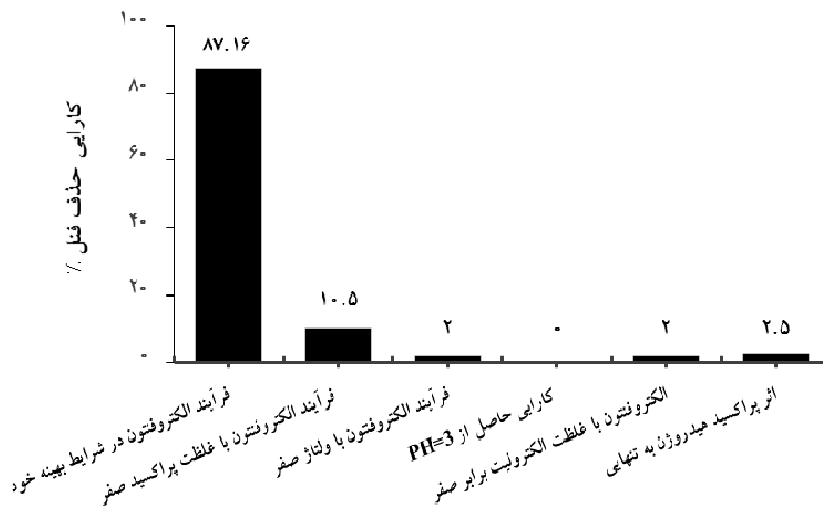
نمودار ۶: تغییرات دانسیته جریان در فرآیند الکتروفنتون الف (فنل ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۲۶ V، ۱۰۰ mg/L H₂O₂، ۱۰۰ mg/L Na₂SO₄)-ب (فنل ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۳، ۱۰۰ mg/L Na₂SO₄)-پ (فنل ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۲۶ V، pH برابر ۳، ۱۰۰ mg/L Na₂SO₄)-ت (۱۰۰ mg/L H₂O₂، ولتاژ ۲۶ V، pH برابر ۳، ۱۰۰ mg/L Na₂SO₄)-زمان در تمامی فرآیندها ۱۵ min

موجود در محلول دارد (۱۰). فرآیند فنتون و فرآیندهای برگرفته از آن؛ نظیر فرآیند الکتروفنتون در محلول های اسیدی با pH ۲ تا ۴ انجام می شود (۲۱، ۲۸-۳۱). در pH های بالا به خصوص بالای ۵ کارایی فرآیند به شدت کاهش می یابد، چرا که H₂O₂ در محیط های قلیایی به دلیل ناپایداری در ساختار، سریع به آب و دی اکسید کربن تجزیه می شود، همچنین افزایش pH باعث کاهش پتانسیل اکسیداسیون OH[•] خواهد شد (۶، ۳۱، ۳۲). در pH های بالای ۴ یونهای Fe^{۲+}، به گونه فریک (Fe^{۳+}) تبدیل می شود، با افزایش بیشتر pH یون های Fe^{۳+} به صورت هیدروکسید فریک (Fe(OH)_۳) و اوکسی هیدروکسید فریک (FeOOH⁺) رسوب کرده و تولید لجن را افزایش می دهد، همچنین یون های آهن تنها در حالت محلول توانایی شرکت در واکنش فنتون را دارد و با افزایش pH آهن به فرم کلونیدی در می آید و از واکنش فنتون خارج می شود، به عبارت دیگر آهن تنها به شکل Fe^{۲+} و حالت محلول می تواند در فرآیند

می کند (واکنش ۲)، همزمان در سطح الکترو کاتد مولکول های آب کاهیده می شود (واکنش ۳)، در این حین با وارد کردن H₂O_۲ به راکتور واکنش فنتون رخ می دهد (واکنش ۱ و ۴)، همچنین احیاء مداوم یون های فریک در سطح کاتد، باعث دوباره سازی یون های فرو می شود (واکنش ۵) (۲۷)



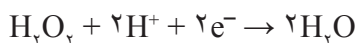
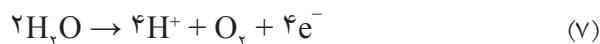
در این فرآیند و سایر فرآیندهای الکتروشیمیایی، تاثیرگذارترین پارامتر در کارایی pH محلول است، pH تاثیر مستقیم در مدت پایداری H₂O_۲، میزان تولید OH[•] و تعیین گونه و حالت آهن



نمودار ۷: اثر هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرآیند الکتروفتون (فنل ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۲۶، زمان ۱۵ min، pH برابر ۳، ۱۰۰ mg/L H₂O₂، ۱۰۰ mg/L Na₂SO₄)

یون های Fe²⁺ از طریق احیاء مداوم یون های Fe³⁺ در سطح کاتد (واکنش ۵) و در نهایت میزان غلظت تولیدی از OH⁻ با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل می شود (۳۶)، اهمیت Fe²⁺ به قدری است که؛ در فقدان Fe²⁺، H₂O₂ به تنهایی قادر نیست مولکول های بزرگ نظیر رنگ ها را اکسید کند (۲۹). البته وقوع واکنش های جانبی و مداخله گر با افزایش ولتاژ دور از انتظار نخواهد بود، این واکنش ها باعث کاهش کارایی فرآیند خواهند شد، انتشار گاز اکسیژن از سطح آند (واکنش ۶)، و انتشار گاز هیدروژن از سطح کاتد (واکنش ۷) کارایی را کاهش می دهد، همچنین H₂O₂ در ولتاژهای بالا به آب تجزیه می شود، که به نوبه خود کارایی را بیشتر کاهش می دهد (واکنش ۸)، یکی از دلایل کاهش کارایی حذف فنل در این مطالعه بعد از ۱۵ min ابتدایی همین واکنش های مداخله گر است (۳۱).

(۶)



طبق مطالعه ای که Mohammadi و همکاران (۳۸) در رابطه با حذف نترات با فرآیند الکتروفتون با الکترودهای

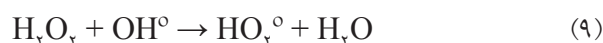
فتون شرکت کند (۲۸). همچنین باز سازی Fe²⁺ (به عنوان عامل مورد نیاز در فرآیند) توسط واکنش ۵ تنها در pH های ۲ تا ۴ انجام می شود (۳۳). با افزایش pH به حدود ۹ تقریباً فرآیند الکتروفتون متوقف و فرآیند انعقاد جایگزین خواهد شد، در نتیجه کارایی کاهش بیشتری پیدا خواهد کرد (۳۰). در این مطالعه pH بهینه برای فرآیند، ۳ انتخاب شد، که با مطالعات مشابه مطابقت دارد، چرا که بیشتر گزارشات؛ pH بین ۲ تا ۴ را به عنوان pH بهینه انتخاب کرده اند (۱۸). همچنین در خلال فرآیند الکتروفتون افزایش pH به دلیل کاهش شدن آب در سطح الکتروکاتد (واکنش ۳) و تشکیل یون هیدروکسید (OH⁻) در خلال واکنش ۱ در مطالعات متعدد گزارش شده است (۳۴). طبق مطالعه ای که توسط Ting و همکاران (۳۵) انجام شد، حذف کامل dimethyl aniline-۲,۶ در pH برابر ۲ در مدت زمان ۱۴۰ min بدست آمد. در تحقیقات Khataee و همکاران (۱۲) نیز مشخص شد با افزایش pH از ۳ به ۵ کارایی حذف رنگ اسید بلو ۹ از ۹۰٪ به ۳۸٪ کاهش پیدا کرد. از آنجایی که در این پژوهش، تنها منبع یون های Fe²⁺ در راکتور برای انجام واکنش الکتروفتون، الکتروکاتد آند آهن بود، تغییرات ولتاژ اعمال شده در سطح الکتروکاتد قربانی، فاکتور اصلی در تولید الکتریکی Fe²⁺، در فرآیند الکتروفتون بود (واکنش ۲) (۳۰). تعیین میزان و غلظت یون های آهن آزاد شده از الکتروکاتد آهن (واکنش ۲)، انجام فرآیند دوباره سازی

با تولید الکتریکی آهن از قابلیت مناسبی در حذف فنل برخوردار است؛ حذف فنل در pH های اسیدی بیشتر و با افزایش pH میزان کارایی حذف فنل کاهش یافت، به طوری که راندمان حذف در پایان ۶۰ min از ۹۹/۹۹٪ برای غلظت ۱۰۰ mg/L فنل در pH برابر ۳ به ۲۶٪ در pH برابر ۱۰ کاهش یافت. همچنین کارایی فرآیند در حذف فنل، با غلظت اولیه فنل و غلظت H_2O_2 به ترتیب دارای رابطه معکوس و مستقیم است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان مقایسه کارایی فرآیند الکتروفنتون و الکتروکواگولاسیون در حذف فنل از محیط‌های آبی مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان در سال ۹۱ با کد ۹۱۰۹۰۷۳۴۴۴ است، که با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان اجرا شده است.

آهن انجام دادند، کارایی فرآیند در pH برابر ۲ و و لثاژ V بیشترین مقدار را داشت، در این مطالعه کارایی فرآیند بعد از ۳۰ min تقریباً ثابت و برابر ۹۴٪ شد. در بحث مربوط به تاثیر H_2O_2 باید به این موضوع اشاره کرد که تنها منبع تولید OH° در فرآیند فنتون و الکتروفنتون، H_2O_2 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 OH° و در نتیجه افزایش کارایی فرآیند خواهد شد (۳۵). افزایش بیش از حد این ماده کارایی را کاهش می دهد؛ چرا که H_2O_2 در غلظت های بالا نقش رباینده رادیکال (Radical Scavenger) 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 H_2O_2 است، محصول این واکنش تولید رادیکال هیدروپراکسید (HO_2°) است، این رادیکال به طور غیر مستقیم در واکنش ۱۰ مصرف کننده OH° خواهد بود، در نتیجه کارایی کاهش بیشتری پیدا خواهد کرد (۲۸).



افزایش غلظت فنل، به عنوان آلاینده در این مطالعه کاهش کارایی را به دنبال داشت، افزایش غلظت آلاینده در شرایط ثابت عملیاتی، به دو دلیل عمده کارایی را کاهش می دهد؛ در مقادیر ثابت OH° با افزایش غلظت آلاینده میزان تماس و مواجهه کاهش می یابد (۳۹). همچنین افزایش غلظت آلاینده باعث تولید بیشتر محصولات جانب ناشی از اکسیداسیون خواهد شد که این ترکیبات مصرف کننده مقادیر بیشتری از OH° خواهند بود (۳۰). گزارش سایر مطالعات همسو، حاکی از همین نتایج بوده است، Malakootian و همکاران (۲۵) نیز در مطالعه خود به کاهش کارایی فرآیند الکتروفنتون در برابر افزایش غلظت آلاینده رنگ راکتیو بلو ۱۹ اشاره داشته اند.

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از این پژوهش نشان داد، فرآیند الکتروفنتون

منابع

- Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2):265-88.
- Babuponnusami A, Muthukumar K. Degradation of phenol in aqueous solution by Fenton, sono-Fenton and sono-photo-Fenton methods. *Clean-Soil, Air, Water*. 2011;39(2):142-47.
- Abdelwahab O, Amin N, El-Ashtouky E. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(2):711-16.
- Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A. Effectiveness of rice husk ash in removal of phenolic compounds from aqueous solutions, equilibrium and kinetics studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(1):107-20 (in Persian).
- Santos A, Yustos P, Gomis S, Ruiz G, Garcia-Ochoa F. Reaction network and kinetic modeling of wet oxidation of phenol catalyzed by activated carbon. *Chemical Engineering Science*. 2006;61(8):2457-67.
- Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*. 2012;183:1-9.
- Ranjit PJD, Palanivelu K, Lee C-S. Degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2008;25(1):112-17.
- Ghoneim MM, El-Desoky HS, Zidan NM. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination*. 2011;274(1):22-30.
- Karimi A, Mahdizadeh F, Eskandarian M. Enzymatic in-situ generation of H₂O₂ for decolorization of Acid Blue 113 by fenton process. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2012;18(1):89-94.
- Ruiz EJ, Arias C, Brillas E, Hernández-Ramírez A, Peralta-Hernández J. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*. 2011;82(4):495-501.
- Golbaz S, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantari R. The study of fenton performance in removal of cyanide from aqueous solution. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;5(4):423-32 (in Persian).
- Khataee A, Vatanpour V, Amani Ghadim A. Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(2):1225-33.
- Fan Y, Ai Z, Zhang L. Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;176(1):678-84.
- Ma J, Song W, Chen C, Ma W, Zhao J, Tang Y. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation. *Environmental Science & Technology*. 2005;39(15):5810-15.
- Safarzadeh-Amiri A, Bolton JR, Cater SR. The use of iron in advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 1996;1:18-26.
- Brillas E, Sirés I, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Rodríguez RM, et al. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*. 2005;58(4):399-406.
- Akyol A, Can OT, Demirbas E, Kobya M. A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant. *Separation and Purification Technology*. 2013;112:11-19.
- Umar M, Aziz HA, Yusoff MS. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*. 2010;30(11):2113-21.
- 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(1-2):33-40.
- Badellino C, Rodrigues CA, Bertazzoli R. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(2):856-64.
- Wang CT, Hu JL, Chou WL, Kuo YM. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152(2):601-606.
- Rosales E, Pazos M, Sanromán MÁ. Advances in the Electro-Fenton process for remediation of recalcitrant organic compounds. *Chemical Engineering & Technology*. 2012;35(4):609-17.
- Wang Y, Zhao H, Chai S, Wang Y, Zhao G, Li D. Electrosorption enhanced electro-Fenton process for efficient mineralization of imidacloprid based on mixed-valence iron oxide composite cathode at neutral pH. *Chemical Engineering Journal*. 2013;223:524-35.
- Eslami A, Massoudinejad MR, Ghanbari F, Moradi M. Study on treatability of real textile wastewater by electrochemically generated fenton reagent using graphite felt cathode. *Iranian Journal of Health and*

- Environment. 2012;5(3):273-82 (in Persian).
25. Malakootian M, Asadi M, Mahvi AH. Evaluation of Electro-Fenton process performance for COD and Reactive Blue 19 removal from aqueous solution. Iranian Journal of Health and Environment. 2013;5(4):433-44 (in Persian).
26. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Twenty-First ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
27. Bagheri A, Moussavi G, Khavanin A. Investigating the Electro-Fenton (EF) process performance in treating highly formaldehyde-polluted industrial wastewater. Iranian Journal of Health and Environment. 2012;5(2):143-56 (in Persian).
28. Masomboon N, Ratanatamskul C, Lu M-C. Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials. 2010;176(1-3):92-98.
29. Wang CT, Chou WL, Chung MH, Kuo YM. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. Desalination. 2010;253(1): 129-34.
30. Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. Separation and Purification Technology. 2007;57(2):380-87.
31. Nidheesh P, Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. Desalination. 2012;299:1-15.
32. Shemer H, Linden KG. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment. Journal of Hazardous Materials. 2006;136(3):553-59.
33. Ramirez JH, Duarte FM, Martins FG, Costa CA, Madeira LM. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. Chemical Engineering Journal. 2009;148(2-3):394-404.
34. Mollah MYA, Schennach R, Parga JR, Cocke DL. Electrocoagulation (EC)—science and applications. Journal of hazardous materials. 2001;84(1):29-41.
35. Ting W-P, Lu M-C, Huang Y-H. Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process. Journal of Hazardous Materials. 2009;161(2-3):1484-90.
36. Li C-W, Chen Y-M, Chiou Y-C, Liu C-K. Dye wastewater treated by Fenton process with ferrous ions electrolytically generated from iron-containing sludge. Journal of Hazardous Materials. 2007;144(1-2):570-76.
37. Daneshvar N, Aber S, Vatanpour V, Rasoulifard MH. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2008;615(2):165-74.
38. Mohammadi AS, Mehralipour J, Shabanlo A, Roshanaie G, Barafreshtepour M, Asgari G. Comparing the electrocoagulation and electro-Fenton processes for removing nitrate in aqueous solution for Fe electrodes. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2013;23(104):57-67 (in Persian).
39. Zazouli MA, Taghavi M. Phenol removal from aqueous solutions by electrocoagulation technology using iron electrodes: Effect of some variables. Journal of Water Resource and Protection. 2012;4(11):980-83.

Investigation of Electro-Fenton process in degradation of phenol from aqueous solutions

Alireza Rahmani¹, Jamal Mehralipour², Amir Shabanlo^{3*}

¹Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

²Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

³Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Received; 11 September 2013

Accepted; 5 December 2013

Abstract

Background and Objective: Electrochemical methods as one of the advanced oxidation processes (AOPs), have been applied effectively to degrade recalcitrant organics in aqueous solutions. In the present work, the performance of electro-Fenton (EF) method using iron electrodes on the degradation of phenol was studied.

Materials and Methods: In this study, a lab-scale EF batch reactor equipped with four electrodes and a DC power supply was used for removing phenol. The effect of operating parameters such as pH, voltage, H₂O₂ and initial phenol concentration and operating time were evaluated. We added H₂O₂ manually to the reactor while iron anode electrode was applied as a ferrous ion source.

Results: It was found that initial pH of the solution, initial H₂O₂ concentration, applied voltages were highly effective on the phenol removal efficiency in this process, so that 87% of phenol after 15 min of reaction at pH=3.0, voltage 26 V and H₂O₂ 100 mg/L was removed. Phenol removal efficiency decreased with increasing pH, so that at pH 10, after 15 min, efficiency was 11%. To remove 99.99% phenol at pH 3, 100 mg/L concentration of H₂O₂ and voltage 26 V for 60 min was required.

Conclusion: Electro-Fenton process using iron electrodes for phenol degradation and remediation of wastewater could be a promising process.

Keywords: Electro-Fenton, phenol, H₂O₂, aqueous solution

*Corresponding Author: shabanlo_a@yahoo.com
Tel: 09186727757