



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی



## بررسی کارایی سیستم ناپیوسته انعقاد شیمیایی / الکتروفنتون در حذف مواد آلی از فاضلاب صنعت داروسازی

شیرما گودرزی<sup>۱</sup>، قدرت الله شمس خرم آبادی<sup>۱</sup>، مرضیه عصمتی<sup>۲</sup>، محمد امین کرمی<sup>۱</sup>، آیت حسین پناهی<sup>۳\*</sup>  
۱- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم آباد، ایران  
۲- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، خراسان جنوبی، ایران  
۳- مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، خراسان جنوبی، ایران

### اطلاعات مقاله: چکیده

**زمینه و هدف:** فاضلاب‌های داروسازی حاوی مقادیر متنوع و بالایی از مواد آلی هستند. به منظور تولید یک پساب مناسب روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی به‌خصوص در مقیاس پایلوت و آزمایشگاهی برای حذف ترکیبات آلی از فاضلاب صنایع داروسازی به‌کار رفته است. هدف کلی از این مطالعه بررسی کارایی فرایند ترکیبی انعقاد شیمیایی و الکتروفنتون جهت تصفیه فاضلاب داروسازی بود.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۱/۱۷  
تاریخ ویرایش: ۹۸/۰۴/۰۵  
تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۴/۱۱  
تاریخ انتشار: ۹۸/۰۶/۱۳

**روش بررسی:** در مطالعه حاضر نمونه‌های فاضلاب از کارخانه داروسازی تهیه شد، جهت ارزیابی فرایند انعقاد شیمیایی اثر دوز منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید در مقادیر ۲۵ الی ۳۰۰ mg/L و pH ۳، ۷ و ۱۰ توسط دستگاه جارتست مورد بررسی قرار گرفت، و در فرایند الکتروفنتون نیز تاثیر پارامترهای پتانسیل الکتریکی ۱۰ الی ۳۰ V، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ تا ۴۰۰۰ mg/L، زمان واکنش ۱۵ الی ۱۲۰ min و pH ۳، ۷ و ۱۰ بررسی شد.

### واژگان کلیدی: فرایند انعقاد شیمیایی /

الکتروفنتون، فاضلاب دارویی، مواد آلی، حذف

**یافته‌ها:** نتایج حاصل شده از فرایند انعقاد شیمیایی نشان داد که در شرایط بهینه (دوز منعقدکننده برابر ۲۰۰ mg/L و pH برابر ۷) حذف ۴۹ درصد اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) حاصل گردید. از طرف دیگر فرایند الکتروفنتون در شرایط بهینه (غلظت ۱۰۰ mg/L پراکسید هیدروژن، ولتاژ ۷۰ V، pH برابر ۳ و زمان واکنش ۳۰ min) توانست میزان ۹۳/۵ درصد COD را حذف کند. **نتیجه‌گیری:** بر طبق نتایج به‌دست آمده می‌توان نتیجه‌گیری کرد که فرایندهای ترکیبی ناپیوسته انعقاد شیمیایی/ الکتروفنتون نسبت به انعقاد الکتریکی به تنهایی برای حذف ترکیبات دارویی از فاضلاب صنایع داروسازی بسیار موثرتر است.

### پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

ayatpanahi@yahoo.com

## مقدمه

پیشرفت تکنولوژی و افزایش صنایع مختلف، منجر به افزایش مصرف آب و به پیرو آن تولید پساب‌هایی با بار آلودگی بسیار بالا شده است. این پساب‌ها بیشتر حاصل از مراحل مختلف فرایندی در کارخانه‌ها هستند که به علت داشتن بار آلودگی بسیار زیاد تهدیدی جدی برای محیط زیست به شمار می‌روند (۱-۳). یکی از این صنایع کارخانه‌های داروسازی هستند، فاضلاب این صنایع عمدتاً ناشی از شست و شوی تجهیزات، ماشین آلات، کف و فاضلاب فرایندی هستند و معمولاً حاوی ترکیباتی مانند داروها، تولوئن، ایزوپروپیل الکل (IPA)، استون، سیکلوهگزان، متیلن دی کلراید، و دیگر ترکیبات آلی محتمل هستند (۴-۶). ساختار اغلب این ترکیبات چربی دوست (لیپوفیلیک) بوده و از نظر بیولوژیکی بسیار فعال هستند و به همین دلیل به آسانی توسط بدن انسان جذب می‌شوند. همچنین این ترکیبات به علت پایداری و مقاومت بالا نسبت به تجزیه بیولوژیکی به مدت طولانی بدون تغییر در محیط باقی می‌مانند. از آنجایی که در فاضلاب صنایع داروسازی حجم بالایی از داروهای مختلف وجود دارد بنابراین رهاسازی چنین فاضلاب‌هایی اثرات منفی زیادی را در پی خواهد داشت. ترکیبات دارویی با ساختار مقاوم به تجزیه بیولوژیکی در صورت ورود به محیط به مدت طولانی باقی می‌مانند و حضور طولانی مدت آنها در محیط منجر به ایجاد مقاومت باکتریایی نسبت به این داروها می‌شود بنابراین ترکیبات دارویی قبل از ورود به محیط آبی باید در مبدا تولید حذف شوند (۷-۹).

در تکنولوژی‌های نوین تصفیه، هدف اصلی تجزیه و تبدیل مواد آلی مقاوم و پایدار به ترکیبات معدنی و کم خطر هست به طوری که از ورود مواد آلی فوق‌الذکر به محیط و اکوسیستم آبی جلوگیری شود. از میان روش‌های شیمیایی فرایند انعقاد شیمیایی یکی از روش‌های حذف آلاینده‌ها محسوب می‌شوند که با بکارگیری از یک ماده منعقدکننده موجب لخته شدن و در نهایت حذف این ترکیبات از محیط آبی خواهد شد. یکی از مهمترین و در عین حال کاربردی‌ترین مواد منعقدکننده

ترکیبات پلی آلومینیوم کلراید هستند. ترکیب پلی آلومینیوم کلراید (PAC) با فرمول شیمیایی  $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$  یک منعقدکننده پیش پلیمریزه شده‌ای است که در سال‌های اخیر بطور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است به نحوی که امروزه در کشورهای نظیر آمریکا، کانادا، چین، ایتالیا، فرانسه و انگلستان به یکی از رایج‌ترین منعقدکننده‌های مورد استفاده در علم تصفیه تبدیل شده است (۱۰). مطالعات نشان داده است که بکارگیری توأم فرایندهای شیمیایی و اکسیداسیون علاوه بر افزایش کارایی فرایند مذکور منجر به کاهش زمان در این گونه فرایندها خواهد شد. اخیراً فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات آلی مقاوم مانند آفت‌کش‌ها، ترکیبات رنگزا، و ترکیبات دارویی به صورت توأم به همراه سایر روش‌های دیگر تصفیه مورد استفاده قرار گرفته است (۱۱-۱۳). مبنای کار در این فرایندها تولید رادیکال‌های آزاد هست که این رادیکال‌ها با پتانسیل بالا اکسیداسیون باعث تجزیه مواد آلی می‌شوند. فرایند فنتون ساده‌ترین فرایند اکسیداسیون پیشرفته هست که با بکارگیری از آهن دو ظرفیتی ( $Fe^{+2}$ ) و پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) منجر به تولید رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل خواهد شد. اما از آنجایی که در فرایند فنتون آهن دو ظرفیتی مورد استفاده بعد از واکنش با پراکسید هیدروژن به آهن سه ظرفیتی تبدیل می‌شود و آهن سه ظرفیتی تولید شده قابلیت رسوب و تولید لجن را دارد و همچنین در فرایند فنتون واکنش تبدیل آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی به صورت یک طرفه صورت می‌گیرد، بنابراین لجن تولیدی نیازمند صرف هزینه جهت دفع آن خواهد بود. به منظور رفع این مشکل فرایند الکتروفنتون به عنوان جایگزین فرایند فنتون استفاده می‌شود. در واقع فرایند الکتروفنتون شکل پیشرفته فرایند فنتون بوده که به منظور تامین آهن دو ظرفیتی مورد نیاز واکنش از الکتروود آهن و منبع الکترونیسته استفاده می‌شود. مزیت‌های فرایند الکتروفنتون این است که علاوه بر کاهش هزینه مربوط به مصرف آهن دو ظرفیتی، راه اندازی و راهبری ساده، واکنش تبدیل آهن دو ظرفیتی به فرم سه ظرفیتی به صورت برگشت پذیر انجام

نسبت مولی  $H_2O_2/Fe^{2+}$  برابر ۱ و شدت جریان  $mA/cm^2$  ۴۹ حاصل گردید (۲۳).

لذا با توجه به پتانسیل اثرات منفی فاضلاب داروسازی و جهت جلوگیری از ورود آنها به محیط و همچنین با توجه به مزایای ذکر شده فرایند الکتروفنتون و کاربرد آن به صورت سیستم ترکیبی، هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند سیستم ناپیوسته انعقاد شیمیایی/الکتروفنتون در حذف مواد آلی از فاضلاب صنعت داروسازی بود.

### مواد و روش‌ها

#### - مواد و دستگاه‌ها

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. در این تحقیق جهت سنجش میزان آلودگی فاضلاب داروسازی از پارامتر COD استفاده شد. جهت اندازه‌گیری COD از راکتور COD متر و DR ۵۰۰۰ و برای تنظیم pH توسط اسید HCl، و سدیم هیدروکسید از دستگاه pH متر استفاده گردید. برای انجام این تحقیق نمونه از پساب کارخانه داروسازی شهر خرم آباد تهیه گردید و تحت دمای  $4^{\circ}C$  در آزمایشگاه نگهداری گردید. مشخصات فیزیکوشیمیایی نمونه اولیه در جدول ۱ نشان داده شده است. برای انجام فرایند انعقاد شیمیایی از دستگاه جارتست استفاده شد. جهت انجام فرایند الکتروفنتون از یک سلول الکتروشیمیایی از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱ L و دارای ۴ الکتروود مستطیلی شکل با اضلاع ۵ cm  $\times$  ۶ و ضخامت ۳ mm از جنس آهن (۲ الکتروود آند و ۲ الکتروود کاتد) استفاده گردید. همچنین نحوه قرارگیری الکتروودها در این سلول الکتروشیمیایی به صورت عمودی و موازی داخل راکتور در فاصله ۱ تا ۴ cm از هم و ۳ از کف تعبیه شده بودند. جهت تامین ولتاژ از یک منبع مولد جریان برق DC Power Supply و همچنین جهت تامین غلظت  $H_2O_2$  از آب اکسیژنه با ۳۰ درصد وزنی (m/m) استفاده شد.

می‌شود لذا مشکل تولید لجن در این فرایند وجود نخواهد داشت (۱۸-۱۴).

در مطالعه Yang و همکاران که از فرایند شبه فنتون به همراه امواج ماکروویو برای تصفیه فاضلاب داروسازی با اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) اولیه  $49912 \text{ mg/L}$  استفاده کردند و گزارش کردند که در شرایط بهینه pH برابر ۴/۲، مقدار پراکسید هیدروژن  $1300 \text{ mg/L}$  و غلظت سولفات آهن مصرفی  $4900 \text{ mg/L}$  میزان ۵۷ درصد حذف COD حاصل گردید (۱۹).

در طی مطالعه Segura و همکاران که در فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون، کاربرد کاتالیست آهن صفر را در حضور  $H_2O_2$  جهت حذف مواد آلی در فاضلاب صنعت داروسازی بررسی کردند و گزارش کردند که در نسبت مولی ZVI/TOC برابر ۱۲ و نسبت مولی  $H_2O_2/TOC$  برابر ۳/۲ کارایی بالای ۸۰ درصد حاصل شد (۲۰).

در طی مطالعه دیگر از Zeng و همکاران که از ترکیب  $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$  به عنوان کاتالیست در تخریب فاضلاب صنعت داروسازی استفاده کردند و نتایج این مطالعه نشان داد که در دوز کاتالیست  $10 \text{ g/L}$ ، زمان تماس ۶۰ min و فشار اکسیژن ۱ MPa بالای ۷۶ درصد کارایی حذف COD حاصل گردید (۲۱).

در مطالعه دیگری، Malakootian و همکاران گزارش کردند که با استفاده از فرایند الکتروفنتون جهت حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ و COD ناشی از آن در شرایط بهینه آزمایش (اختلاف پتانسیل الکتریکی ۲۰V، غلظت رنگ  $100 \text{ mg/L}$ ، زمان واکنش ۶۰ min، غلظت  $0.5 \text{ mg/L}$  یون آهن II و pH برابر ۴)، قادر به حذف ۱۰۰ درصد رنگ و ۹۵ درصد COD بوده است (۲۲).

در سال ۲۰۱۰ در مطالعه‌ای که Mohajeri و همکاران بر روی بهینه‌سازی آماری پارامترهای فرایند تصفیه شیرابه لندفیل با استفاده از فرایند الکتروفنتون انجام دادند، دریافتند که در مدت زمان ۴۳ min آزمایش میزان ۹۴/۷ درصد حذف COD و میزان ۹۵/۸۳ درصد حذف رنگ در pH برابر ۳،

جدول ۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های اولیه فاضلاب کارخانه داروسازی

پارامتر اولیه اندازه گیری شده	میزان و واحد پارامتر گزارش شده
COD	۳۳۰۰ mg/L
BOD	۰
pH	۶
کدورت	۲۰ NTU

## - آزمایشات

## آزمایشات انعقاد شیمیایی:

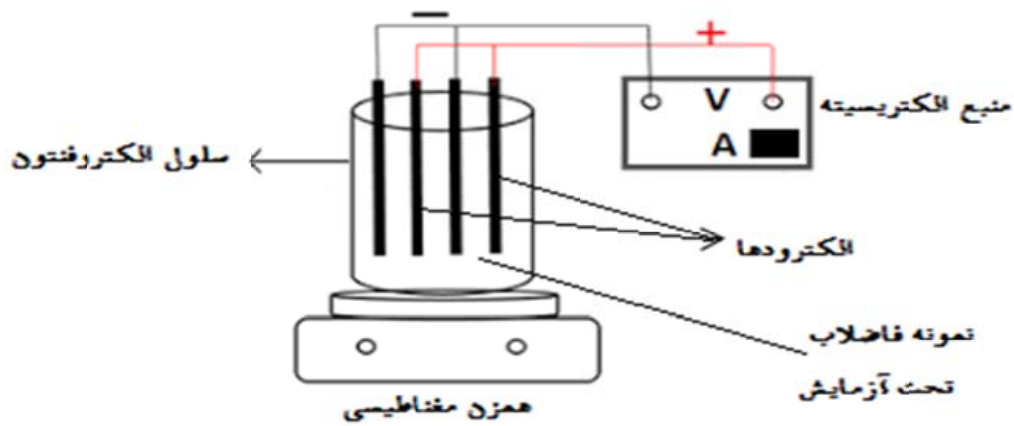
جهت تعیین کارایی فرایند انعقاد شیمیایی در حذف COD اثر پارامترهای، دوز منعقدکننده (۲۵-۳۰۰ mg/L) و pH (۳-۱۰) مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول جهت انجام فرایند انعقاد شیمیایی با دستگاه جارتست (به ترتیب دور تند (۱۰۰ rpm) به مدت ۱ min، دور کند (۴۰ rpm) به مدت ۱۰۰ min و در نهایت به مدت ۱ h ته نشینی) کارایی منعقدکننده PAC در دوزهای (۲۵-۳۰۰ mg/L) و pH برابر ۷ مورد بررسی قرار گرفت. بعد از به دست آوردن کارایی حذف COD با استفاده از معادله ۱، دوز بهینه PAC مقدار ۲۰۰ mg/L تعیین گردید. بعد از تعیین مقدار بهینه دوز منعقدکننده پلی‌آلومینیوم کلراید، جهت به دست آوردن بهینه pH، تاثیر pHهای مختلف (۳، ۷، ۱۰) در مقدار mg/L ۲۰۰ ماده منعقدکننده بر فرایند انعقاد شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت بعد از محاسبه کارایی حذف COD مقدار pH بهینه نیز تعیین شد. در هر مرحله از فرایند انعقاد شیمیایی، آزمایشات به صورت ۴ بار تکرار انجام گرفت.

## آزمایشات الکتروفنتون:

نمونه پساب خارج شده از راکتور انعقاد شیمیایی در حالت بهینه که بالاترین کارایی در آن حاصل شد، جهت بررسی کارایی فرایند الکتروفنتون به راکتور الکتروفنتون منتقل شد. این راکتور به صورت جریان منقطع که شامل یک سلول الکتروشیمیایی از جنس پلکسی گلاس که دارای حجم ۱ L و ۴ الکتروود بوده و الکتروودها به صورت عمودی

و موازی داخل راکتور به فاصله ۴ cm تا ۱ از همدیگر و ۳ cm از کف تعبیه شده بود. ابعاد هر ۴ الکتروود برابر ۳×۵۰×۶۰ mm و مساحت آن ۳۰ cm<sup>2</sup> بود. هر الکتروود توسط سیم‌های رابط به منبع دیجیتالی هم‌سو کننده جریان برق DC Power Supply متصل بود. بعد از هر مرحله از آزمایش الکتروودها توسط اسیدسولفوریک ۱ M و آب شستشو داده شد. برای همگن سازی، نمونه‌ها روی همزن مغناطیسی قرار داده شد (شکل ۱).

در این فرایند میزان تاثیر هر یک از پارامترهای H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg/L) (۱۰۰-۴۰۰)، pH (۳-۱۰)، ولتاژ (۷-۳۰ v) و زمان تماس (۱۵-۱۲۰ min) بر کارایی فرایند الکتروفنتون تعیین شد و آزمایشات در هر مرحله بدون تکرار انجام گرفت. ابتدا جهت بررسی اثر زمان تماس بر فرایند، پارامترهای H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، pH و ولتاژ به ترتیب در مقادیر ۱۰۰۰ mg/L، ۷ و ۲۰ v ثابت و زمان تماس‌های (۱۲۰-۹۰-۶۰-۴۵-۳۰-۱۵ min) به عنوان متغیر در نظر گرفته شد در ادامه برای تعیین زمان بهینه در هر یک از زمان‌ها کارایی فرایند توسط درصد حذف COD سنجش گردید و زمان تماس ۳۰ min با درصد حذف قابل قبول به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب گردید. جهت تعیین بهینه مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، اثر مقادیر (۳۰۰۰-۴۰۰۰ mg/L) -۲۵۰۰-۲۰۰۰-۱۵۰۰-۱۰۰۰) پراکسید هیدروژن در مقادیر ثابت pH برابر ۷، ولتاژ ۷ v و زمان تماس بهینه (۳۰ min) بر کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت بیشترین کارایی حذف COD در مقدار ۱۰۰ mg/L پراکسید هیدروژن به دست آمد که به عنوان بهینه مقدار پراکسید



شکل ۱- شماتیک گرافیکی راکتور الکتروفنتون

اثر به صورت منحنی‌های خطی ترسیم گردید.

#### یافته‌ها

#### - فرایند انعقاد شیمیایی

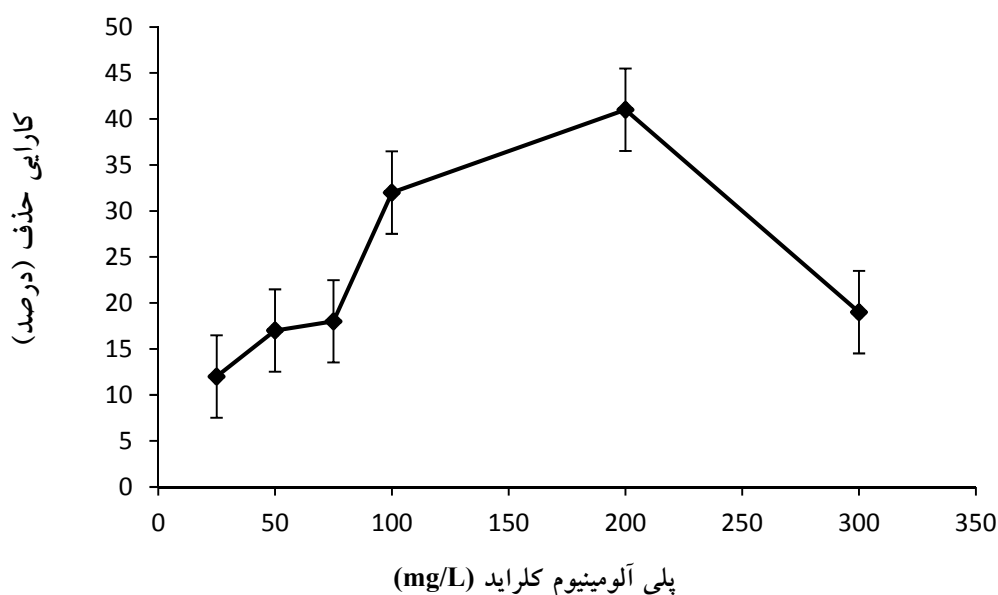
#### تأثیر غلظت منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید بر فرایند انعقاد شیمیایی:

در این پژوهش نمونه‌های تهیه شده از فاضلاب کارخانه داروسازی به‌عنوان نمونه اولیه آزمایشات وارد مرحله انعقاد شیمیایی گردید. در مرحله اول جهت بررسی تأثیر غلظت PAC و تعیین مقدار بهینه آن، مقادیر غلظت منعقدکننده PAC (۳۰۰-۲۰۰-۱۰۰-۷۵-۵۰-۲۵) mg/L در مقدار pH ثابت ۷ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار منعقدکننده مصرفی تا ۲۰۰ mg/L کارایی فرایند بیشتر شده است به طوری که در مقادیر ۲۵ mg/L و ۲۰۰ mg/L ماده منعقدکننده به ترتیب ۱۲ و ۴۱ درصد کارایی حذف COD به‌دست آمد. از طرف دیگر بر طبق نتایج، افزایش PAC از مقدار ۲۰۰ mg/L منجر به کاهش کارایی حذف مواد آلی شد به طوری که در مقادیر ۲۰۰ mg/L و ۳۰۰ mg/L ماده منعقدکننده مصرفی، به ترتیب کارایی حذف برابر با ۴۱ و ۱۹

هیدروژن انتخاب گردید. در ادامه کار جهت تعیین بهینه مقدار pH، تأثیر مقادیر مختلف pH (۱۱، ۷، ۳) در مقدار غلظت  $H_2O_2$  برابر با ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۲۰ V و زمان تماس ۳۰ min بر کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت بیشترین کارایی حذف COD، در pH برابر با ۳ حاصل شد که به عنوان بهینه pH انتخاب گردید. در نهایت جهت تعیین بهینه مقدار ولتاژ مقادیر (۷-۳۰-۲۰-۱۰) به‌عنوان متغیر در حضور مقدار بهینه هیدروژن پراکسید (۱۰۰ mg/L)، زمان تماس ۳۰ min و pH برابر با ۳ بر کارایی فرایند الکتروفنتون مورد بررسی قرار گرفت و مقدار بهینه آن تعیین گردید. در انتها هر مرحله (فرایند انعقاد شیمیایی یا فرایند الکتروفنتون) جهت محاسبه کارایی فرایند در حذف COD فاضلاب کارخانه داروسازی از معادله ۱ استفاده گردید که در این معادله R، C و  $C_0$  به ترتیب کارایی فرایند، COD باقیمانده در انتهای فرایند و COD اولیه بودند.

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در نهایت برای تفسیر و تحلیل داده‌های خام حاصل از آزمایشات تجربی، با استفاده از برنامه اکسل نمودار تغییرات مربوط به هر



نمودار ۱- تاثیر دوز منعقدکننده PAC بر کارایی حذف COD در فرایند انعقاد شیمیایی (pH برابر ۷)

درصد حاصل شد. آن در نمودار ۳ نشان داده شده است (آزمایشات یک بار انجام گرفت). مطابق نمودار ۳ در زمان تماس ۱۵ min ابتدایی واکنش ۶۵ درصد حذف COD حاصل شد و همچنین با افزایش زمان تماس تا ۳۰ min این کارایی حذف به مقدار ۸۳/۵ درصد رسید. اما افزایش زمان تماس از مقدار ۳۰ min به بعد تاثیر قابل توجهی بر کارایی نداشت.

**تاثیر غلظت پراکسید هیدروژن بر فرایند الکتروفتون:** جهت تعیین مقدار بهینه غلظت  $H_2O_2$  و همچنین جهت بررسی اثر غلظت آن بر فرایند، مقادیر (۳۰۰۰، ۴۰۰۰ mg/L)، ۲۵۰۰، ۲۰۰۰، ۱۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۰ در pH برابر ۳ با میزان ولتاژ ۷۲۰ و زمان تماس ۳۰ min بررسی گردید و نتایج آن در نمودار ۴ ارائه شده است. بر طبق نمودار با افزایش غلظت  $H_2O_2$  کارایی فرایند در حذف COD به صورت نزولی ادامه یافت و مشاهده شد که بیشترین مقدار حذف COD برابر ۹۳/۵ درصد بود که در غلظت ۱۰۰ mg/L حاصل گردید. همچنین کمترین مقدار درصد حذف COD (تقریباً ۲۱ درصد) در غلظت برابر ۴۰۰۰ mg/L  $H_2O_2$  مشاهده شد.

درصد حاصل شد.

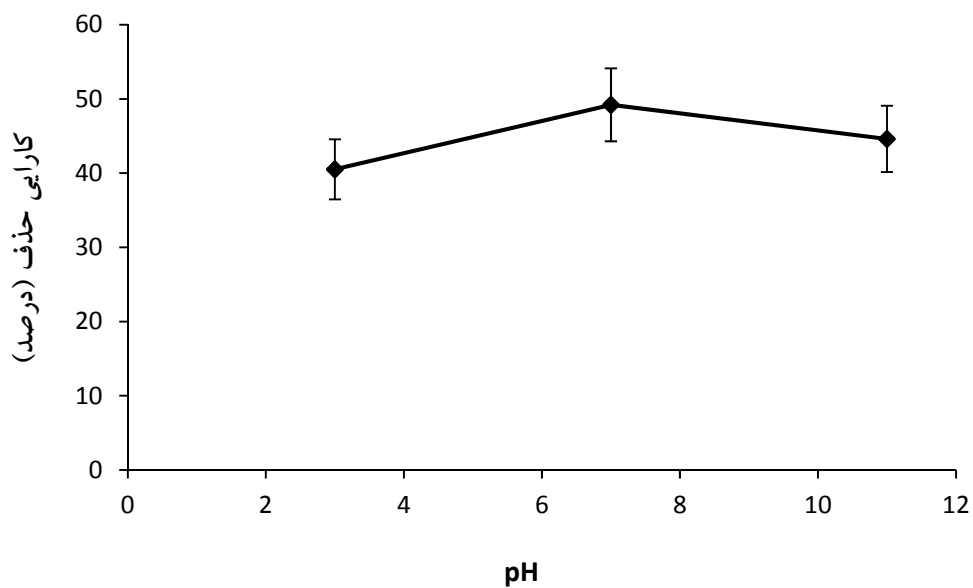
#### تاثیر pH بر فرایند انعقاد شیمیایی:

جهت تعیین بهینه مقدار pH، مقادیر ۳، ۷ و ۱۱ در مقدار PAC ۲۰۰ mg/L بر کارایی فرایند انعقاد شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۲ ارائه شده است. نمودار ۲ نشان می‌دهد که بیشترین مقدار حذف مواد آلی در فرایند انعقاد شیمیایی در مقدار pH برابر ۷ به دست آمد به طوری که با اعمال مقدار PAC ۲۰۰ mg/L در مقدار pH برابر ۷، کارایی حذف COD ۴۹ درصد بود اما مطابق نمودار ۲ با کاهش و افزایش مقدار pH از مقدار ۷ کارایی فرایند انعقاد شیمیایی به صورت نزولی ادامه یافت به گونه‌ای که در مقادیر pH برابر ۳ و ۱۱ کارایی حذف COD به ترتیب برابر ۴۰ و ۴۴ درصد مشاهده گردید.

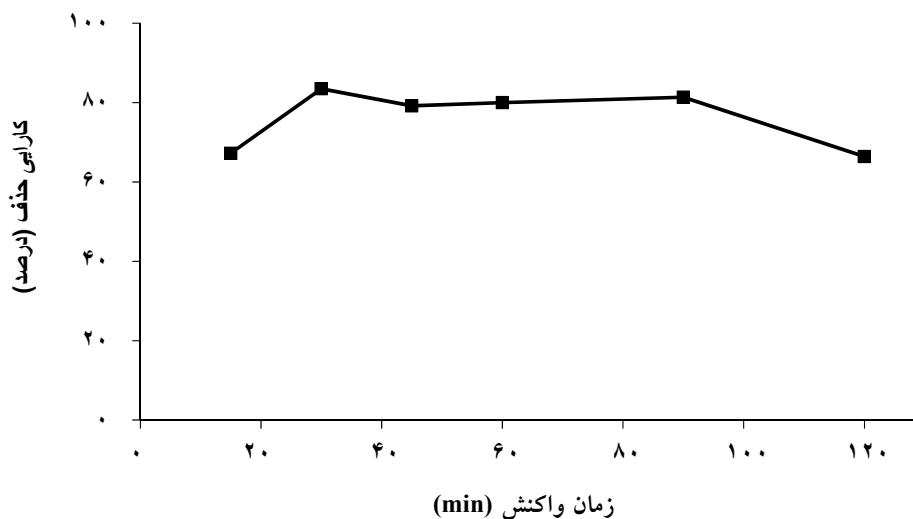
#### - فرایند الکتروفتون:

#### تاثیر زمان تماس بر فرایند الکتروفتون:

در این مطالعه جهت بررسی اثر زمان تماس بر کارایی حذف COD ناشی از فاضلاب صنایع داروسازی، زمان تماس (min) ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ در pH برابر ۳، غلظت  $H_2O_2$



نمودار ۲- تاثیر pH بر کارایی حذف COD در فرایند انعقاد شیمیایی (PAC ۲۰۰ mg/L)



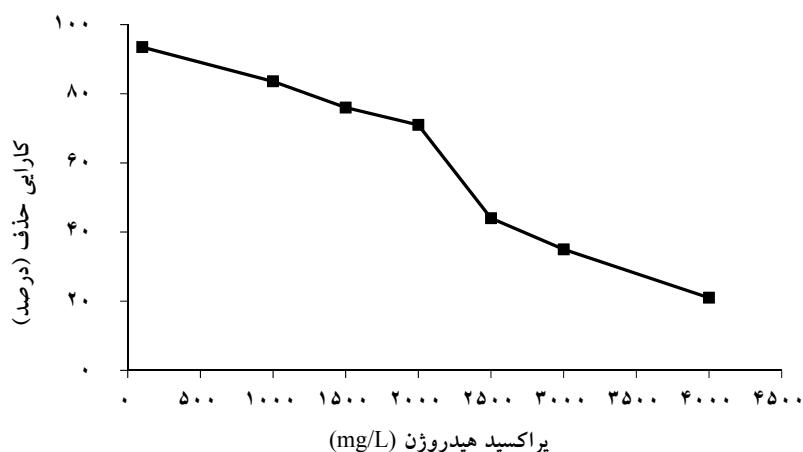
نمودار ۳- تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف COD در فرایند الکتروفتون (pH برابر ۳، غلظت  $H_2O_2$  برابر  $1000\text{ mg/L}$  و ولتاژ ۲۰ v)

### تأثیر تغییرات pH بر فرایند الکتروفتون:

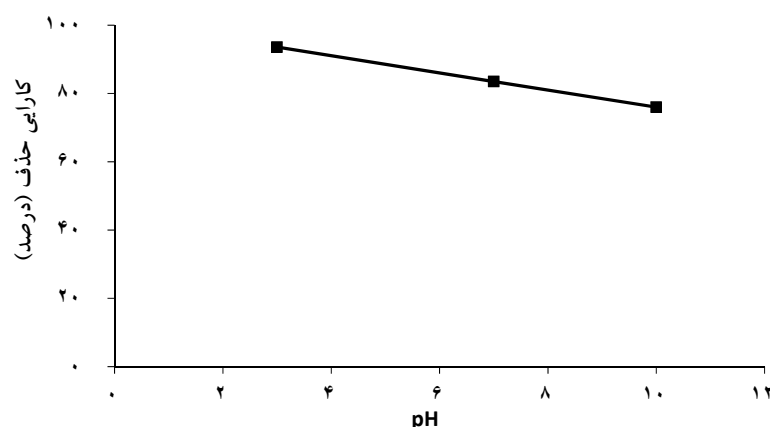
برای ارزیابی و بررسی اثر pH بر حذف COD ناشی از فاضلاب صنایع داروسازی توسط فرایند الکتروفتون، مقادیر pH برابر ۳، ۷ و ۱۱ را در غلظت  $H_2O_2$  ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۲۰ v و زمان واکنش ۳۰ min مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۵ نشان داده شده است. همان گونه که از نمودار مشخص است بیشترین مقدار کارایی حذف COD (۹۳/۵۸ درصد) در مقادیر pH پایین (pH اسیدی تقریباً ۳) به دست آمد و با افزایش مقدار pH کارایی فرایند روند نزولی داشت و کمترین مقدار درصد حذف COD (۷۶ درصد) در pH برابر ۱۰ حاصل گردید.

### اثر تغییرات ولتاژ بر فرایند الکتروفتون:

جهت تعیین مقدار بهینه ولتاژ اعمال شده توسط منبع الکتریکی بر فرایند الکتروفتون، مقادیر ولتاژ ۱۰، ۲۰ و ۳۰ v در غلظت  $H_2O_2$  ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۳ و زمان تماس ۳۰ min مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از آن در نمودار ۶ ارائه شده است. نمودار ۶ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار ولتاژ اعمال شده از ۱۰ v به ۲۰ v کارایی حذف COD در فرایند الکتروفتون بیشتر شد به طوری که به ترتیب در این ولتاژهای اعمال شده کارایی حذف COD به ترتیب برابر ۹۲/۱ و ۹۳ درصد به دست آمد. اما برخلاف تصور با افزایش مقدار ولتاژ از مقدار ۲۰ v به ۳۰ v کارایی حذف COD با شیب ملایم روند نزولی داشت و

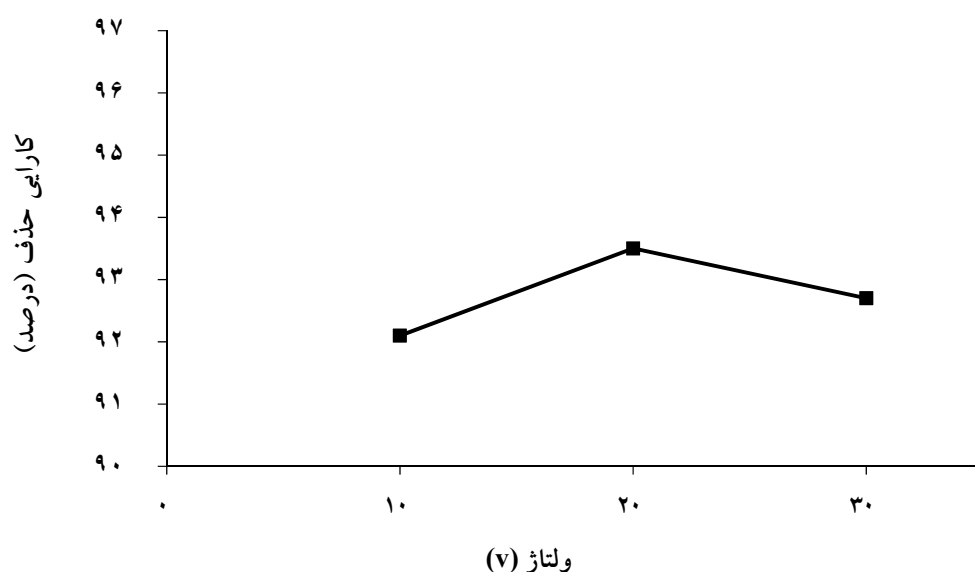


نمودار ۴- تأثیر غلظت  $H_2O_2$  بر کارایی حذف COD در فرایند الکتروفتون (pH برابر ۳ با میزان ولتاژ ۲۰ v و زمان تماس ۳۰ min)



نمودار ۵- تأثیر pH بر کارایی حذف COD در فرایند الکتروفتون ( $H_2O_2$  ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۲۰ v و زمان واکنش ۳۰ min)





نمودار ۶- تاثیر ولتاژ اعمال شده بر کارایی حذف COD در فرایند الکتروفنتون ( $\text{pH.H}_2\text{O}_2$  ۱۰۰ mg/L برابر ۳ و زمان تماس ۳۰ min)

اما با افزایش غلظت منعقدکننده از مقدار  $200 \text{ mg/L}$  به بعد کارایی حذف کاهش یافت این کاهش کارایی به ازای افزایش غلظت ماده منعقدکننده مربوط به فرایند ناپایداری مجدد ذرات در مقادیر بالای دوز منعقدکننده هستند. به عبارت دیگر وقتی مقدار دوز منعقدکننده مصرفی از حد بهینه بیشتر شود منجر به ناپایداری مجدد لخته‌ها خواهد شد و فرایند لخته‌سازی به خوبی صورت نخواهد گرفت (۱۰).

در مطالعه‌ای که Al-Mutairi و همکاران با استفاده از یک پلیمر در غلظت‌های  $90-0 \text{ mg/L}$  انجام دادند دریافتند که با افزایش غلظت منعقدکننده به بیش از  $30 \text{ mg/L}$ ، مقدار حذف کدورت نمونه کاهش یافت و دلیل آن را تجمع پلیمر در محلول بیان کردند (۱۰). در مطالعه Choi و همکاران که حذف آنتی بیوتیک تتراسیکلین را از آب خام توسط ترکیب فرایند انعقاد و کربن فعال گرانوله بررسی نموده و گزارش کردند که جهت حذف  $0.1 \text{ mg/L}$  آنتی‌بیوتیک، مقدار بهینه منعقدکننده پلی‌آلومینیوم کلراید در محدوده  $50-30 \text{ mg/L}$  است (۲۴).

کارایی حذف COD در ولتاژ ۷ v ۳۰ به مقدار ۹۲ درصد رسید.

#### بحث

#### - فرایند انعقاد شیمیایی

#### اثر غلظت پلی‌آلومینیوم کلراید بر کارایی فرایند انعقاد شیمیایی:

در این پژوهش جهت بررسی بهینه دوز منعقدکننده غلظت‌های ( $25-300 \text{ mg/L}$ ) از پلی‌آلومینیوم کلراید در pH برابر با ۷ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۱ ارائه شده است. مطابق نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت ماده منعقدکننده، درصد حذف COD افزایش می‌یابد و بیشترین کارایی حذف COD (۴۹ درصد) در غلظت  $200 \text{ mg/L}$  پلی‌آلومینیوم کلراید به دست آمد علت این فرایند به این صورت است که در فرایند انعقاد شیمیایی مواد منعقدکننده مناسب به آب اضافه شده و این مواد بار الکتریکی ذرات معلق را خنثی می‌کنند و در ادامه امکان چسبیدن ذرات به یکدیگر و در نتیجه ایجاد ذرات بزرگ‌تر، سنگین‌تر و قابل رسوب فراهم می‌گردد.

### اثر pH بر فرایند انعقاد شیمیایی:

جهت ارزیابی اثر pH بر کارایی فرایند انعقاد شیمیایی، مقادیر pH (۳، ۷، ۱۰) در غلظت بهینه PAC (۲۰۰ mg/L) بر فرایند انعقاد بررسی شد و نتایج آن در نمودار ۲ نشان داده شده است. طبق نمودار ۲ بیشترین کارایی حذف در pH برابر ۷ به دست آمد که حدود ۴۹ درصد از COD نمونه اولیه را حذف کرده است. محققان در طی مطالعات انجام شده بر فرایندهای انعقاد شیمیایی با استفاده از عوامل انعقادکننده نظیر PAC بیان کرده‌اند که تنها راه تعیین اثر pH بر کارایی فرایند انعقاد شیمیایی استفاده از آزمون‌های صحیح و خطا هست که با بررسی مقادیر pH مختلف مشخص می‌شود که ماده انعقاد کننده در چه مقدار pH بهترین کارایی را دارد. در مطالعه‌ای توسط Yazdanbakhsh و همکاران بر روی حذف کلاریترومایسین از فاضلاب صورت گرفت مشخص گردید که در بین ۴ منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید، آلوم، کلروفریک و سولفات فرو بهترین منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید بود که بالاترین کارایی حذف در pH برابر ۷ حاصل گردید (۲۵).

### - فرایند الکتروفنتون:

#### اثر زمان تماس بر فرایند الکتروفنتون:

در فرایندهای شیمیایی زمان تماس یکی از پارامترهای مهم در واکنش‌های شیمیایی هستند. در واقع زمان تماس، زمان لازم برای رسیدن به بیشترین مقدار حذف آلاینده در جهت استفاده از حداکثر توان فرایند است. برای بررسی اثر زمان تماس بر کارایی حذف COD پساب صنایع داروسازی، زمان تماس (۱۵-۱۲۰ min) در pH برابر ۳، غلظت  $H_2O_2$  ۱۰۰۰ mg/L و ولتاژ ۷۰۲ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۳ نشان داده شده است. با توجه به نمودار ۳ در زمان تماس ۳۰ min بیشترین مقدار حذف COD در فرایند الکتروفنتون اتفاق افتاد و این میزان درصد حذف برابر ۸۳/۵ درصد بود علت این است که در ابتدا زمان واکنش تا زمان ۳۰ min بر طبق معادله ۱ یون فرو تولید شده در آند با پراکسید هیدروژن وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند و این

رادیکال‌ها عامل حذف COD پساب هستند اما افزایش زمان تماس از ۳۰ min به بعد به طور نسبی باعث کاهش کارایی فرایند الکتروفنتون شد علت این روند به این صورت توجیه می‌شود که با افزایش زمان واکنش، ترکیبات واسطه‌ای تولید می‌شوند که خود به عنوان رقیب ترکیبات اولیه عمل کرده و با رادیکال هیدروکسیل واکنش می‌دهند از طرف دیگر تولید عوامل اکسیدکننده با قابلیت اکسیدکنندگی پایین از قبیل  $HO_2^{\cdot}$  به جای تولید رادیکال هیدروکسیل در طول زمان باعث کاهش کارایی شد. در مطالعات Akyol و همکاران (تصفیه فاضلاب با فرایند الکتروفنتون و الکتروکواگولاسیون)، Ghosh و همکاران (حذف مواد آلی فاضلاب صنایع با فرایند ترکیبی الکتروفنتون و رسوبدهی شیمیایی)، Atmaca و همکاران (حذف شیرابه با فرایند الکتروفنتون) بیشترین کارایی حذف در زمان‌های به ترتیب در ۴۵، ۵۰ و ۲۰ min صورت گرفت که با نتایج حاصل از این پژوهش مطابقت دارد (۱۷، ۲۶، ۲۷).

#### اثر غلظت $H_2O_2$ بر فرایند الکتروفنتون:

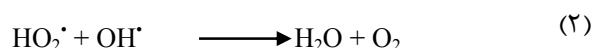
یکی دیگر از پارامترهای مهم و موثر در فرایند الکتروفنتون غلظت  $H_2O_2$  است چون یک از اجزای اصلی مشارکت کننده در تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایندهای فنتون و الکتروفنتون هست. این ماده یا به صورت دستی به راکتور اضافه می‌شود و یا از طریق انتشار اکسیژن در سطح کاتد تولید می‌شود که در این مطالعه به صورت دستی اضافه گردید بنابراین تعیین غلظت بهینه پراکسید هیدروژن در واکنش‌های الکتروفنتون و واکنش‌های بر پایه فنتون از لحاظ مقدار مصرف  $H_2O_2$  و هزینه‌های مربوط به آن، از نظر تاثیر در کارایی فرایند و همچنین از نظر ایجاد شرایط اکسیژن خواهی شیمیایی در اثر باقیماندن  $H_2O_2$  در آب اهمیت دارد. در این مطالعه جهت بررسی اثر غلظت  $H_2O_2$  مقادیر ۱۰۰ تا ۴۰۰۰ mg/L در pH برابر ۳، ولتاژ ۷۰۲ و زمان تماس بهینه ۳۰ min بررسی گردید و نتایج آن در نمودار ۴ ارائه شده است. مطابق با نمودار ۴ با افزایش غلظت  $H_2O_2$  از ۱۰۰ mg/L به ۴۰۰۰ mg/L منجر به کاهش کارایی حذف COD شد به طوری که مقادیر حذف COD برای غلظت‌های ۱۰۰ mg/L و ۱۰۰۰ mg/L

و غیرمستقیم اکسیداسیون ترکیبات آلی و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را تحت تاثیر قرار می‌دهد در این مطالعه جهت ارزیابی اثر pH بر حذف COD ناشی از فاضلاب صنایع داروسازی توسط فرایند الکتروفنتون، مقادیر pH ۱۰-۳ را در غلظت ۱۰۰ mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، ولتاژ ۲۰ v و زمان ۳۰ min مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۵ نشان داده شده است.

همان‌طور که از نمودار مشخص است با افزایش pH کارایی حذف کاهش یافت و بیشترین کارایی حذف COD در pH اسیدی به دست آمد به طوری که میزان درصد حذف COD در pH معادل ۳ برابر ۹۳/۵۸ درصد بود. در pH اسیدی (۳ تا ۵) با برقراری جریان الکتریکی یون‌های Fe<sup>2+</sup> تولید می‌شود و به عنوان کاتالیزور باعث تجزیه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌شود که حاصل این واکنش‌ها تولید رادیکال هیدروکسیل هست و این رادیکال‌ها باعث حذف COD می‌شوند اما در مقادیر بالای pH، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ناپایدار است و ممکن است به آب و اکسیژن تبدیل شود که در این صورت توانایی اکسیداسیون خود را از دست خواهد داد همچنین در محیط‌های قلیایی رادیکال هیدروکسیل در صورت تولید شدن کارایی اکسیداسیون آن کاهش پیدا می‌کند از طرف دیگر افزایش pH محلول باعث می‌شود که فرایند الکتروفنتون متوقف و فرایند انعقاد جایگزین شود و در نتیجه این روند کاهش کارایی فرایند را به دنبال خواهد داشت در مطالعه‌ای که Virkutyte و همکاران بر روی حذف TOC و نیترات از محیط‌های آبی توسط فرایند الکتروفنتون انجام دادند pH بهینه را ۲/۲ به دست آوردند. در مطالعات Virkutyte و همکاران، Babuponnusami و همکاران و مطالعه Akyol و همکاران مقدار pH بهینه در فرایند الکتروفنتون را ۳ بیان کردند (۲۶، ۲۹، ۳۰).

در مطالعه انجام شده از Zhou و همکاران که از فرایند الکتروفنتون جهت حذف Methyl Red استفاده کردند و مطالعه Chiou و همکاران که حذف رنگ Reactive Black5 را به وسیله فرایند الکتروفنتون بررسی کردند مشخص شد که افزایش مقدار pH باعث کاهش کارایی می‌شود

۴۰۰۰ به ترتیب برابر ۹۳/۵ و ۲۱ درصد بود. همان‌طور که در نمودار مشخص است در ابتدا واکنش با حضور غلظت ۱۰۰ mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، کارایی در حداکثر مقدار خود مشاهده شد علت این است که در ابتدا واکنش میزان H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به قدر کافی در واکنش حضور داشته و با یون‌های فرو موجود در محلول وارد واکنش شده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شود و سپس رادیکال‌های تولید شده با قدرت اکسندگی خود باعث تخریب مواد آلی می‌شوند (۴، ۲۶). اما افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> از ۱۰۰ تا ۴۰۰۰ mg/L باعث کاهش فرایند الکتروفنتون شد. دلیل این کاهش کارایی با افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> این بوده است که این ماده اکسید کننده در غلظت‌های بالا نقش رادیکال رادیکال (Radical Scavenger) را دارد و این خاصیت باعث مصرف رادیکال‌های تولید شده می‌شود و این عمل Radical Scavenger به دو صورت به وقوع می‌پیوندد اول پراکسید هیدروژن به صورت مستقیم با رادیکال هیدروکسیل واکنش داده و رادیکال (HO<sub>2</sub>·) تولید می‌شود که برخلاف رادیکال هیدروکسیل قدرت اکسندگی آن ضعیف هست (واکنش ۱) و در حالت دوم رادیکال (HO<sub>2</sub>·) تولید شده به صورت غیر مستقیم مصرف کننده رادیکال هیدروکسیل خواهد بود (واکنش ۲) (۲۸). در یک مطالعه از Yang و همکاران که از فرایند شبه فنتون به همراه امواج ماکروویو برای حذف COD از فاضلاب صنایع داروسازی استفاده کردند و مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بهینه مصرفی را ۱۳۰ mg/L تعیین کردند (۱۹). در مطالعه Babuponnusami و همکاران و همچنین مطالعه Atmaca و همکاران به نتایج مشابهی رسیدند (۱۷، ۲۹).



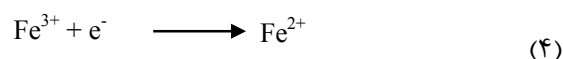
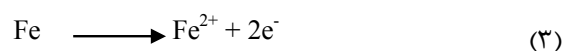
### اثر تغییرات pH بر کارایی فرایند الکتروفنتون:

مقدار pH محلول یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار در واکنش‌های شیمیایی هست این پارامتر به طور مستقیم

و pH برابر ۳ به عنوان بهینه به دست آمد (۲۴، ۳۱).

### بررسی تاثیر تغییرات ولتاژ بر کارایی فرایند الکتروفنتون:

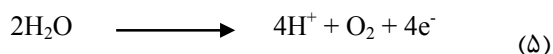
در فرایندهای الکتروفنتون جهت تامین یون‌های فرو هیچ‌گونه مواد شیمیایی به محلول اضافه نمی‌شود و تنها منبع تامین یون‌های آهن محلول ( $Fe^{2+}$ ) در راکتور برای انجام واکنش الکتروفنتون، الکتروند آهن هست، ولتاژ اعمال شده جهت برقراری جریان الکتریکی و تولید یون‌های آهن یکی از مهمترین پارامترهای موثر در فرایند است. یون‌های آهن در فرایند الکتروفنتون و فرایندهای فنتونی نقش اصلی را دارند و به‌عنوان کاتالیزور، تولید رادیکال هیدروکسیل توسط  $H_2O_2$  را بهبود می‌بخشد. اهمیت یون‌های فرو به قدری است که در صورت فقدان آنها پراکسید هیدروژن به تنهایی قادر نیست مولکول‌های بزرگ نظیر داروها و آنتی‌بیوتیک‌ها را اکسید کند در این فرایند فاکتور اصلی در تولید یون‌های آهن، تغییرات ولتاژ اعمال شده در سطح الکتروند آهن قربانی است (۱۴). غلظت یون‌های آهن آزاد شده از الکتروند آهن (واکنش ۳)، انجام فرایند تجدیدسازی یون‌های  $Fe^{2+}$  از طریق احیا مداوم یون‌های  $Fe^{3+}$  در سطح کاتد (واکنش ۴) و سرانجام میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی با جریان الکتریکی اعمال شده کنترل می‌شود (۱۴، ۲۶).



نمودار ۶ اثر مقادیر ولتاژ بین ۱۰ v - ۳۰ در pH بهینه برابر ۳ و زمان تماس ۳۰ min و غلظت  $H_2O_2$  برابر ۱۰۰ mg/L را بر فرایند الکتروفنتون را نشان می‌دهد.

مطابق نمودار با افزایش ولتاژ از ۱۰ به ۲۰ v کارایی حذف COD به ترتیب از ۹۱ به ۹۳/۵ درصد افزایش یافت. علت این است که افزایش جریان الکتریکی باعث افزایش تولید یون  $Fe^{2+}$  و تبع آن رادیکال هیدروکسیل تولید شده می‌شود این در حالی است که با افزایش ولتاژ به ۳۰ v کارایی حذف

COD کاهش یافت علت این فرایند را این گونه می‌توان توجیه کرد که با افزایش ولتاژ، انتشار اکسیژن از سطح کاتد (واکنش ۵) و همچنین تجزیه پراکسید هیدروژن در ولتاژ بالا به آب باعث کاهش کارایی حذف COD شد. در مطالعات Akyol و همکاران، Ganzenko و همکاران و همچنین Ghosh و همکاران نتایج مشابهی با مطالعه حاضر گزارش کردند همچنین بیان کردند که با افزایش ولتاژ به مقدار بیشتر از بهینه کارایی حذف کاهش یافت. نکته مهم در بهره‌وری فرایند این است که با افزایش ولتاژ بیش از مقدار بهینه، مصرف انرژی افزایش یافته و به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست (۱۴، ۲۶، ۲۷).



### نتیجه گیری

امروزه اکثر محققان در تلاش هستند تا روش‌های موثر و در عین حال مناسب از نظر اقتصادی به منظور تصفیه فاضلاب‌های صنعتی ارائه دهند. لذا با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان به این موضوع اشاره نمود که در ارتباط با فاضلاب‌هایی که دارای مواد معلق و کلویید بالا هستند استفاده از فرایند انعقاد به عنوان یک پیش تصفیه برای فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بسیار مفید خواهد بود و سبب می‌گردد که بار آلی کمی وارد این فرایندها گردد. که هم از لحاظ کارایی و هم از لحاظ اقتصادی قابل توجیه است. بنابراین این روش به عنوان روش موثر در تصفیه فاضلاب است. نتایج حاصل شده از فرایند انعقاد به این ترتیب بود که مقدار ماده منعقدکننده برابر ۲۰۰ mg پلی‌آلومینیوم کلراید و در pH برابر ۷ مورد بررسی قرار گرفت و کارایی حذف مواد آلی در این مرحله ۴۹ درصد بود سپس پساب این مرحله وارد مرحله الکتروفنتون شد که در فرایند الکتروفنتون نیز در شرایط pH برابر ۳ و مقدار ولتاژ برابر ۲۰ v و زمان واکنش برابر ۳۰ min و غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۱۰۰ mg/L کارایی ۹۳/۵ درصد حذف مواد آلی حاصل شد. در نهایت لازم به ذکر است که در فرایند مذکور به علت گسترده شدن کار، پارامترهای لازم برای محاسبه سینتیک واکنش الکتروفنتون در نظر گرفته نشد که نیاز

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه با عنوان "بررسی کارایی فرایند سیستم ناپیوسته انعقاد شیمیایی/الکتروفنتون در حذف مواد آلی از فاضلاب صنعت داروسازی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۷ و کد ۲-۱۸۲۴-۱۰-A است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی لرستان انجام شده است.

به مطالعه بیشتر خواهد داشت.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### References

1. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Farzadkia M, Ownagh K, Jaafari Mansurian H. Application of combined chemical coagulation-electro coagulation process for treatment of the zahedan cattle slaughterhouse wastewater. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(3):283-94 (in Persian).
2. Farzadkia M. Application of high rate stabilization ponds for treatment of Kermanshah city slaughterhouse. *Journal of Water & Wastewater*. 2005;51:10-16 (in Persian).
3. Jallouli N, Pastrana-Martínez LM, Ribeiro AR, Moreira NF, Faria JL, Hentati O, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO<sub>2</sub>/UV-LED system. *Chemical Engineering Journal*. 2018;334:976-84.
4. Cheng Y, Chen Y, Lu J, Nie J, Liu Y. Fenton treatment of bio-treated fermentation-based pharmaceutical wastewater: removal and conversion of organic pollutants as well as estimation of operational costs. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(12):12083-95.
5. Gautam AK, Kumar S, Sabumon PC. Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2007;83(3):298-306.
6. Joss A, Keller E, Alder AC, Göbel A, Mc Ardell CS, Ternes T, et al. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*. 2005;39(14):3139-52.
7. Chen Z, Xu J, Hu D, Cui Y, Wu P, Ge H, et al. Performance and kinetic model of degradation on treating pharmaceutical solvent wastewater at psychrophilic condition by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*. 2018;269:319-28.
8. Solis-Casados DA, Escobar-Alarcón L, Natividad R, Romero R. Advanced Oxidation Processes II: Removal of pharmaceuticals by photocatalysis. In: Gómez-Oliván LM, editor. *Ecopharmacovigilance: Multidisciplinary approaches to environmental safety of medicines*. New York: Springer International Publishing; 2019. p. 143-55.
9. Radjenovic J, Petrovic M, Barceló D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007;387(4):1365-77.
10. Al-Mutairi N, Hamoda M, Al-Ghusain I. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*. 2004;95(2):115-19.
11. Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;122(3):243-50.

12. Deegan A, Shaik B, Nolan K, Urell K, Oelgemöller M, Tobin J, et al. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2011;8(3):649-66.
13. Stasinakis A. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review. *Global NEST Journal*. 2008;10(3):376-85.
14. Ganzenko O, Oturan N, Huguenot D, Van Hulbebusch ED, Esposito G, Oturan MA. Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters on removal efficiency. *Separation and Purification Technology*. 2015;156:987-95.
15. Mansour D, Fourcade F, Soutrel I, Hauchard D, Bellakhal N, Amrane A. Mineralization of synthetic and industrial pharmaceutical effluent containing trimethoprim by combining electro-Fenton and activated sludge treatment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;53:58-67.
16. Olvera-Vargas H, Oturan N, Oturan MA, Brillas E. Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale. *Separation and Purification Technology*. 2015;146:127-35.
17. Atmaca E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):109-14.
18. Nidheesh P, Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*. 2012;299:1-15.
19. Yang Y, Wang P, Shi S, Liu Y. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(1):238-45.
20. Segura Y, Martínez F, Melero JA. Effective pharmaceutical wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;136:64-69.
21. Zeng X, Liu J, Zhao J. Highly efficient degradation of pharmaceutical sludge by catalytic wet oxidation using CuO-CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst. *PloS One*. 2018;13(10):e0199520.
22. 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).
23. Mohajeri S, Aziz HA, Isa MH, Zahed MA, Adlan MN. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;176(1-3):749-58.
24. Choi K-J, Kim S-G, Kim S-H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;151(1):38-43.
25. Yazdanbakhsh A R, Sheikhmohammadi A, sardar M, manshori M. Investigation of combined coagulation and advanced oxidation process efficiency for the removal of Clarithromycin from wastewater. *yafte*. 2011;13 (1):7-16 (in Persian).
26. 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.
27. Ghosh P, Samanta AN, Ray S. Reduction of COD and removal of Zn<sup>2+</sup> from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*. 2011;266(1):213-17.
28. Zazo J, Casas J, Mohedano A, Gilarranz M, Rodriguez J. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*. 2005;39(23):9295-302.
29. 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.
30. Virkutyte J, Jegatheesan V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe<sup>2+</sup> ions mediated TOC and

nitrate removal from aquaculture system: different experimental strategies. *Bioresource Technology*. 2009;100(7):2189-97.

31. 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.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Investigating the efficiency of chemical coagulation/Electro-Fenton process in the removal of organic matter from pharmaceutical industry wastewater

Sh Goodarzi<sup>1</sup>, Gh Shams Khoramabadi<sup>1</sup>, M Esmaty<sup>2</sup>, MA Karami<sup>1</sup>, A Hossein Panahi<sup>3,\*</sup>

1- Department of Environmental Health, Faculty of Health, Lorestan University of Medical Sciences, Khoramabad, Iran

2- Department of Environmental Health, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, South Khorasan, Iran

3- Social Determinants of Health Research Center, Birjand University of Medical Science, South Khorasan, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 06 April 2019

**Revised:** 26 June 2019

**Accepted:** 02 July 2019

**Published:** 04 September 2019

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Wastewater from pharmaceutical industry has high chemical oxygen demand as a result of the presence of organic drugs and antibiotics. In order to meet the environmental requirements, several treatment methods like chemical and electrochemical methods have been widely applied due to their high ability to remove organic compounds from pharmaceutical wastewater. Therefore, the present study aimed to evaluate the efficiency of chemical coagulation/Electro-Fenton treatment method to degrade the organic matter-containing pharmaceutical industry wastewater.

**Materials and Methods:** The experimental tests were carried out using batch mode. The chemical coagulation process was evaluated as a function of aluminum chloride concentration (25-300 mg/L) and pH (3-10). The effluent from chemical coagulation process was transferred to Electro-Fenton reactor. Effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration (100-4000 mg/L), reaction time (up to 120 min), voltage (10-30 V), and pH (3-10) were evaluated. The removal efficiency was determined in term of COD removal.

**Results:** The results showed that the highest removal of COD in the chemical coagulation was 49% (coagulant dose of 200 mg/L, and pH of 7). In addition, the Electro-Fenton process could be eliminating of 93.5% of COD at the optimum conditions concentration (100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, voltage of 20, pH of 3, and contact time of 30 min).

**Conclusion:** According to the results, it can be concluded that the combination of chemical and electrochemical processes was found to be effective methods for treatment of pharmaceutical wastewater in comparison to the application of each process separately. To reach to the maximum removal efficiency, the environmental parameters should be carefully controlled at their optimum values in each single process.

**Keywords:** Chemical coagulation-Electro Fenton, Pharmaceutical wastewater, Organic matter, Removal

\*Corresponding Author:

ayatpanahi@yahoo.com

Please cite this article as: Goodarzi S, Shams Khoramabadi G, Esmaty M, Karami MA, Hossein Panahi A. Investigating the efficiency of chemical coagulation/Electro-Fenton process in the removal of organic matter from pharmaceutical industry wastewater. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2019;12(2):257-72.