Archive of SID

مجله مهندسی بهداشت محیط، تابستان ۱۳۹۸، سال ٦، شماره ٤: ۳۳۹-۳۵۵

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]

Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

کارایی و مدل‌سازی فرایند فوتو- الکتروپرسولفات (UV-EPS) با الکترود آندی آهن در تخریب رنگزای اسید آبی ۲۵ با طراحی ترکیبی مرکزی(CCD)

محمدرضا سمرقندی[۱]، علی‌رضا رحمانی[۱]، قربان عسگری[۱]، جمال مهرعلی‌پور[۲]، محمد جمیل‌مرادی[۳*]

[۱] استاد گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران

[۲] دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط؛ دانشکده بهداشت؛ دانشگاه علوم پزشکی ایران؛ تهران؛ ایران. عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران

[۳] دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط، عضوء کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۹/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: رنگزاها به‌دلیل داشتن حلقه‌های آروماتیک، بسیار مقاوم هستند. رادیکال سولفات دارای توانایی بالایی در انجام اکسیداسیون پیشرفته است. طراحی آزمایش با روش CCD باعث انجام دقیق و کم هزینه فرایند می‌شود. هدف از این مطالعه، مدلسازی شرایط بهینه فرایند UV-EPS در تخریب رنگزای اسید آبی ۲۵ با طراحی ترکیبی مرکزی از محیط‌های آبی بود.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، از یک محفظه واکنش فوتوالکتروشیمیایی با دو الکترود آهن، بعنوان آند و دو الکترود تیتانیوم بعنوان کاتد و لامپ جیوه‌ای کم فشار جهت پرتوتابی در طول موج ۲٥٤ نانومتر استفاده شد. متغیرهای pH(۲-٤)، جریان DC (۰/۷۵-۱/۰ آمپر)، غلظت پرسولفات (۰/۷۵-۱/۵میلی‌گرم‌درلیتر) و زمان واکنش(٤۰-۲۰ دقیقه) در غلظت اولیه(۵۰-۱۰۰ میلی‌گرم‌درلیتر)، بعنوان پارامترهای اصلی طراحی لحاظ شدند. همچنین میزان حذف COD و سینتیک فرایند، اثر هم‌افزایی مکانیسم‌ها و تاثیر حضور رباینده‌های رادیکال در شرایط بهینه تعیین شد. غلظت رنگزا و COD توسط اسپکتروفوتومتر(DR5000) قرایت شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل، مشخص نمود که کارایی فرایند تحت تاثیر متغیرهای مورد مطالعه است. مدل‌سازی، بازده۹۱ درصدی در pH=۳/۰۱، جریان DC برابر ۱/۰۸ آمپر، غلظت پرسولفات برابر ۱/۳۰ میلی‌گرم‌درلیتر و زمان واکنش ۳٤ دقیقه، بعنوان بهترین شرایط آزمایش مشخص نمود. میزان حذف COD در این شرایط ٦۹ درصد بدست آمد. ضریب همبستگی در این مدل ۰/۸٤ تعیین شد که نشان دهنده مناسب بودن مدل درجه دوم در طراحی فرایند است. سینتیک فرایند از سینتیک درجه یک پیروی می‌کند. حضور رباینده‌های رادیکال باعث کاهش کارایی شد.

نتیجه‌گیری: بهینه‌سازی با CCD باعث کاهش تعداد آزمایشات و افزایش دقت می‌شود. فرایند مذکور دارای کارایی مناسبی در حذف رنگزا و COD می‌باشد و می‌توان از این فرایند برای کاهش بار آلودگی فاضلاب‌های حاوی رنگزا مانند فاضلاب نساجی، قبل از ورود به محیط استفاده نمود.

کلمات کلیدی: مدل‌سازی، فوتو_الکتروپرسولفات، رنگزای اسید آبی ۲۵، طراحی ترکیبی مرکزی، محیط‌های آبی

[*] **نویسنده مسئول:** همدان، بلوار شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط
ایمیل: moradijamil58@yahoo.com - تلفن تماس: ۰۹۱۸-۳۷۹۶۸۷۳

www.SID.ir

Archive of SID

مجله مهندسی بهداشت محیط، تابستان ۱۳۹۸، سال ٦، شماره ٤: ۳۳۹-۳۵۵

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

مقدمه

فاضلاب‌های حاوی رنگزا، باعث ایجاد مشکلات جدی در رابطه با سلامت انسان و محیط زیست می‌شوند که می‌توان به پدیده اتروفیکاسیون منابع آبی، رشد جلبکی و ایجاد منظره بد اشاره نمود. همچنین به‌دلیل سمی بودن این ترکیبات باعث سرطانزایی و جهش‌زایی در انسان می‌شود. از خانواده آزو، می‌توان به رنگزای پرمصرف اسید آبی ۲۵ (AB25) اشاره نمود [۱-۳]. بر اساس مخاطرات منتصب به این ترکیبات، حذف این آلاینده‌ها از محیط زیست امری ضروری است. روش‌های حذف ترکیبات رنگزا شامل فرایندهای جذب سطحی، الکتروکواگولاسیون، انعقاد شیمیایی، فوتوکاتالیست، ازن‌زنی و غیره است که هریک دارای معایب و مزایای خود هستند.[۱] یکی از روش‌های مناسب حذف آلاینده‌های دیرتجزیه پذیر از منابع آبی، استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته(AOP_s) است که در این فرایندها تولید رادیکال‌های اکسید کننده مانند رادیکال سولفات باعث تجزیه آلاینده‌ها می‌گردد [۴، ۵]. ویژگی‌هایی رادیکال سولفات عبارت است از بالا بودن سرعت واکنش، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی. همچنین حمل و نقل، نگهداری و استفاده از ترکیبات مولد رادیکال سولفات آسان است. آنیون پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) به تنهایی تأثیر زیادی بر تخریب آلایندهای آلی ندارد اما چنانچه از اشعه ماورابنفش، گرما یا یون‌های فلزی خاصی مانند آهن، منگنز و کبالت استفاده شود، باعث تولید رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) شده و تخریب صورت می‌گیرد (روابط ۱ و ۲) [۶]:

رابطه (۱) $S_2O_8^{2-} + \text{heat or UV} \rightarrow SO_4^{\bullet-}$

رابطه (۲) $Me^{n+} + S_2O_8^{2-} + \rightarrow SO_4^{\bullet-} M^{(n+1)+} +$

یکی از راه‌های فعال‌سازی پرسولفات، استفاده از یون‌های آهن دو ظرفیتی است. با اضافه کردن آهن دو ظرفیتی، فرایند در ابتدا دارای کارایی خواهد بود و در ادامه با تبدیل آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرایند متوقف خواهد شد بنابراین باید مقدار زیادی از این ترکیب اضافه نمود که با این اقدام باعث تولید حجم بالایی از لجن خواهد شد. همچنین اضافه کردن بیش از حد آهن دو ظرفیتی، این ترکیب بعنوان ربایندهٔ رادیکال سولفات عمل نموده و طبق رابطه‌ی ۳ باعث تولید گونه‌های دیگر سولفات می‌شود که فاقد قدرت اکسیداسیون هستند [۷، ۸].

رابطه (۳) $Fe^{2+} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$

با استفاده از جریان الکتریکی می‌توان بصورت مستمر و کنترل شده در بخش آند، آهن دو ظرفیتی را تولید نمود و در بخش کاتد، آهن سه ظرفیتی را به دو ظرفیتی احیا نمود و هیدروژن پراکساید تولید نمود[۹]. همچنین اشعه ماورابنفش، باعث تخریب مستقیم حلقه‌های آروماتیک، فعال‌سازی آنیون پرسولفات، تولید رادیکال هیدروکسیل و احیای آهن سه ظرفیتی می‌شود[۴]. در این مطالعه از دو مکانیسم جریان الکتریکی و اشعه ماورابنفش با طول موج ۲۵٤ نانومتر در راستای فعال‌سازی آنیون پرسولفات، تولید رادیکال هیدروکسیل، تسریع فرایند تجزیه رنگزا و کاهش زمان واکنش استفاده شد. طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) بعنوان یکی از روش‌های طراحی رویه پاسخ (RSM)، برای بهینه‌سازی پارامترها با رویکرد افزایش کارایی سیستم‌ها است. با بکارگیری این روش، امکان محاسبه روابط و تاثیرگذاری پارامترها بر روی همدیگر در طی فرایند آزمایش با تعداد آزمایشات کمتری امکان پذیر است [۱۰]. در مطالعه‌ای که توسط Tugba Olmez و همکارانش در سال ۲۰۰۹ انجام شد، بهینه‌سازی فرایند الکتروکواگولاسیون در احیا و حذف کروم شش ظرفیتی با مدل آماری RSM مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت [۱۱]. Rong Xu و همکاران در مطالعه‌ایی به بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با یون‌های Fe^{2+} در حذف رنگ آزو Orange G پرداخته‌اند[۱۲]. بر اساس توضیحات ارایه شده در رابطه با خطرات حضور این ترکیب رنگزا در محیط زیست، هدف از این مطالعه، تعیین کارایی و مدل‌سازی شرایط بهینه

* **نویسنده مسئول:** همدان، بلوار شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط
ایمیل: moradijamil58@yahoo.com - تلفن تماس: ۰۹۱۸-۳۷۹۶۸۷۳

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

فرایند فوتو– الکتروپرسولفات در تخریب رنگزای با طراحی ترکیبی مرکزی از محیط‌های آبی بود.

روش بررسی

در این مطالعه از رنگزای (AB25) با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد (شرکت الوان ثابت همدان)، سدیم پرسولفات، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، ویال COD و سولفات سدیم ساخت شرکت‌های مرک و سیگما – آلدریج استفاده شد. این پژوهش بر روی نمونه‌های سنتتیک انجام گرفت، بدین منظور یک واحد پایلوت شامل یک محفظه واکنش فوتوالکتروشیمیایی با جریان منقطع استفاده شد. پایلوت مورد نظر به حجم ۱۰۰۰میلی‌لیتر مجهز به دو الکترود آهن (بعنوان آند) و دو الکترود تیتانیوم (بعنوان کاتد) با مساحت فعال آندی ۱۶۰ سانتی‌متر مربع با فاصله دو سانتی‌متر از هم بصورت یک در میان به صورت شناور داخل محفظه واکنش تعبیه شدند. ارتباط الکترودها با دستگاه تولید جریان مستقیم الکتریکی مدل P405 S ساخت شرکت ADAK بصورت تک قطبی مستقیم بود. همچنین از یک لامپ جیوه‌ای کم فشار (Philips TUV 4W) در مرکز محفظه واکنش و مستغرق استفاده شد. جهت تنظیم pH اولیه از pH متر دیجیتالی مدل Sensoal ساخت شرکت HACH آمریکا استفاده شد. مقادیر جذب رنگزا و میزان حذف COD با دستگاه اسپکتروفوتومتر DR6000 ساخت شرکت HACH آمریکا اندازه‌گیری شد. میزان غلظت رنگزا در طول موج ۶۰۲ نانومتر [۱۳] و میزان COD مطابق دستورالعمل C. 5220 (Close Reflux) در مرجع روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب اندازه گیری شد [۱۴]. در این مطالعه از نرم افزار Design Expert ورژن ۱۰ جهت تعیین تعداد آزمایشات، مقادیر متغیرها، آنالیز ANOVA و مدل‌سازی، استفاده شد. پارامترهای اصلی پس از انجام مطالعات اولیه شامل pH اولیه محیط (۴–۲)، میزان جریان الکتریکی (۱/۵–۰/۷۵ آمپر)، غلظت آنیون پرسولفات (۱/۵–۰/۷۵ میلی‌گرم‌درلیتر)، زمان انجام واکنش (۲۰–۴۰دقیقه)، در غلظت ثابت ۵۰ میلی‌گرم‌درلیتر رنگزا و امواج ماورابنفش با توان ۴ وات مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه، تعداد ۵۰ آزمایش توسط نرم افزار پیشنهاد گردید که شامل ۴۲ آزمایش اصلی با ۸ بار تکرار بود. پس از تعیین شرایط بهینه و مدل‌سازی فرایند، میزان حذف COD و سینتیک فرایند مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت میزان کارایی فرایند در حذف رنگزا و COD از رابطه‌ی شماره ۴ بدست آمد.

$$E= (C_0-C_e/C_0) \times 100 \quad (4)$$

C_0: غلظت اولیه آلاینده و COD (میلی‌گرم‌درلیتر)، C_e: غلظت باقی‌مانده آلاینده و COD (میلی‌گرم‌درلیتر)، E: کارایی حذف (%)

جدول ۱: متغیرهای فرایند به همراه مقادیر و محدوده‌ی در نظر گرفته شده

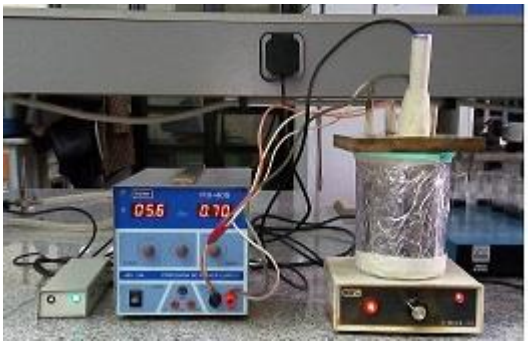
نوع مطالعه	رویه پاسخ	تعداد مراحل:	۵۰	طراحی اولیه:		طراحی ترکیبی مرکزی		
متغیرهای اصلی	واحد	نوع متغیر	کمترین مقدار	بالاترین مقدار	مقادیر $-\alpha$	مقادیر $+\alpha$	میانگین	میزان انحراف معیار
pH	–	عددی	۲	۴	۱	۵	۳	۰/۸۹۴
جریان الکتریسته	آمپر	عددی	۰/۷۵	۱/۵	۰/۵	۱/۲۵	۱/۱۲۵	۰/۳۳۵
آنیون پرسولفات	میلی‌گرم‌درلیتر	عددی	۰/۷۵	۱/۵	۰/۵	۱/۲۵	۱/۱۲۵	۰/۳۳۵
زمان واکنش	دقیقه	عددی	۲۰	۴۰	۱۰	۵۰	۳۰	۸/۹۴

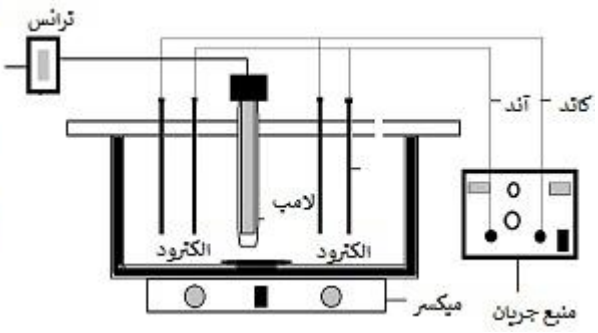
www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]

Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020





شکل ۱: تصویر شماتیک و واقعی راکتور مورد استفاده

در شکل ۱، شماتیک راکتور و تصویر واقعی آن ارایه شده است.

یافته‌ها

آزمایشات طراحی شده: بر اساس مطالعات مقدماتی و طراحی مقادیر پارامترها، نتایج بدست آمده، بازده فرآیند فوتو_الکتروپرسولفات در تخریب رنگزای(AB25) در شرایط تجربی از ٥٦ تا ٩٨ درصد متغیر بود (جدول ۲). پس از ارزیابی نقص برازش و آنالیز واریانس، مدل درجه‌ی دوم برای توصیف فرآیند پیشنهاد شد که نتایج مربوطه در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲: مقادیر تجربی و پیش بینی شده در مراحل آزمایش

مراحل آزمایش	pH	غلظت رنگزا(میلی‌گرم در لیتر)	جریان الکتریکی(آمپر)	زمان واکنش(دقیقه)	آنیون پرسولفات (میلی‌گرم‌در لیتر)	پاسخ پیش بینی شده(درصد)	پاسخ تجربی(درصد)
۱	۲	۱۰۰	۱/۵	۲۰	۱/۵	۹٤	۹۲
۲	٤	۵۰	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۹٤	۹۳
۳	۲	۵۰	۱/۵	۲۰	۱/۵	۹۱	۸۹
٤	۳	۷۵	۱/۱۳	۵۰	۱/۱۳	۹۷	۹۵
۵	۲	۵۰	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۸٤	۸۳
٦	۲	۱۰۰	۰/۷۵	۲۰	۱/۵	٦۷	٦۷
۷	٤	۵۰	۱/۵	۲۰	۱/۵	۷۹	۸۰
۸	۳	۷۵	۰/۳۸	۳۰	۱/۱۳	۷۱	۷۰
۹	۲	۱۰۰	۰/۷۵	٤۰	۰/۷۵	۷۲	۷۰
۱۰	۲	۱۰۰	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۷۱	٦۹
۱۱	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۸۵	۸٦
۱۲	۵	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۰	٦۹
۱۳	٤	۱۰۰	۰/۷۵	٤۰	۰/۷۵	٦۷	٦۵
۱٤	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۸۷	۸٦

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

۱۵	٤	۱۰۰	۰/۷۵	۲۰	۰/۷۵	۷۳	۷۰
۱٦	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۸۹	۸٦
۱۷	٤	۱۰۰	۰/۷۵	٤۰	۱/۵	٦۹	٦۸
۱۸	۲	۵۰	۰/۷۵	٤۰	۱/۱۳	۸۸	۸۷
۱۹	٤	۵۰	۰/۷۵	٤۰	۱/۵	۸٦	۸۷
۲۰	۲	۵۰	۰/۷۵	٤۰	۰/۷۵	۸۵	۸۵
۲۱	۳	۲۵	۱/۵	۳۰	۰/۷۵	۱۰۰	۹۸
۲۲	۲	۵۰	۱/۱۳	٤۰	۰/۷۵	۸۲	۸۰
۲۳	۳	۷۵	۱/۸۸	۳۰	۱/۸۸	۹٤	۹٤
۲٤	۳	۷۵	۰/۷۵	۳۰	۱/۱۳	۹۰	۹۲
۲۵	٤	۵۰	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۷۷	۷٦
۲٦	٤	۱۰۰	۱/۵	۲۰	۱/۵	۸۰	۷۸
۲۷	٤	۵۰	۱/۱۳	٤۰	۰/۷۵	۹۳	۹۲
۲۸	۳	۷۵	۱/۵	۳۰	۰/۳۸	۸۵	۸٤
۲۹	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۹۱	۹۰
۳۰	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۹۲	۹۰
۳۱	۲	۵۰	۱/۵	٤۰	۱/۵	۸۹	۸٦
۳۲	٤	۱۰۰	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۷۰	٦۹
۳۳	٤	۱۰۰	۱/۵	٤۰	۰/۷۵	٦٦	٦۵
۳٤	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۹۳	۹۰
۳۵	۲	۱۰۰	۱/۵	٤۰	۱/۵	۸۱	۷۹
۳٦	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۹۳	۹۰
۳۷	٤	۵۰	۱/۵	٤۰	۱/۵	۹۰	۸۹
۳۸	۲	۵۰	۰/۷۵	۲۰	۰/۷۵	۸۸	۸۷
۳۹	۲	۱۰۰	۰/۷۵	۲۰	۰/۷۵	٦۹	۷۰
٤۰	۲	۱۰۰	۰/۷۵	٤۰	۱/۵	۸۰	۷۹
٤۱	٤	۵۰	۰/۷۵	۲۰	۱/۵	۸۹	۸۷
٤۲	٤	۱۰۰	۰/۷۵	۲۰	۱/۵	۷۰	٦۹
٤۳	۳	۱۲۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۲	۷۰
٤٤	۲	۵۰	۰/۷۵	۲۰	۱/۵	۸٦	۸۷
٤۵	٤	۱۰۰	۱/۵	٤۰	۱/۵	۷۲	۷۰
٤٦	۳	۷۵	۱/۱۳	۱۰	۱/۱۳	۷۷	۷٦
٤۷	۲	۱۰۰	۱/۵	٤۰	۰/۷۵	۷٦	۷۵
٤۸	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۹۳	۹۰
٤۹	٤	۵۰	۰/۷۵	٤۰	۱/۵	۸۰	۷۸
۵۰	۱	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۸۰	۷۹

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]

Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

جدول ۳: نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم در فرایند فوتوالکتروپرسولفات در تجزیه (AB25)

منابع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ارزش F (F-Value)	ارزش P (p-value)	
مدل	٤٣٠٤/٢٥	٢٠	٢١٥/٢١	٥/٣١	<٠/٠٠٠١	معنادار
A: pH	١٤٤/٤	١	١٤٤/٤	٣/٥٦	٠/٠٠٤٩٢	
B: غلظت	٢٣١٠/٤	١	٢٣١٠/٤	٥٦/٩٨	<٠/٠٠٠١	
C: جریان الکتریکی	١٦/٩	١	١٦/٩	٠/٤٢	٠/٠٣	
D: زمان واکنش	١٠	١	١٠	٠/٢٥	٠/٠٤٢	
E: غلظت آنیون پرسولفات	١٢٢/٥	١	١٢٢/٥	٣/٠٢	٠/٠٠٩٢	
AB	٦/١٣	١	٦/١٣	٠/١٥	٠/٠٤١	
AC	٢٨/١٢	١	٢٨/١٢	٠/٦٩	٠/٠٤١١٧	
BD	١٨	١	١٨	٠/٤٤	٠/٠٤٩٥	
CD	٢٤/٥	١	٢٤/٥	٠/٦	٠/٠٤٤٣٣	
A^2	٨٠٨/٠٢	١	٨٠٨/٠٢	١٩/٩٣	٠/٠٠٠١	
B^2	٢٠٤/٠٢	١	٢٠٤/٠٢	٥/٠٣	٠/٠٣٢٧	
C^2	١٠٠/٨٢	١	١٠٠/٨٢	٢/٤٩	٠/٠١٢٥	
باقی‌مانده	١١٧٥/٩٣	٢٩	٤٠/٥٥			
فقدان انطباق	١١٤٥/٩٣	٢٢	٥٢/٠٩	١٢/١٥	٠/٠٩	بی‌معنا
خطای خالص	٣٠	٧	٤/٢٩			
کل	٥٤٨٠/١٨	٤٩				

مقدار "F-value" برای مدل برابر ۵/۳۱ و مقدار "P-value" کوچکتر از ۰/۰۵ برای مدل، نشان می‌دهد مدل انتخاب شده برای شبیه‌سازی مقدار حذف رنگزا معنادار می‌باشد. مدل ارائه شده شامل چهار ترم اثرات تک جزیی، شش ترم مربوط به اثرات دوگانه یا برهمکنشی و چهار ترم مربوط به اثرات انحنا است. اما همه این متغیرها در مدل تاثیر معنی‌دار و مهم نداشته و با حذف برخی از آنها مدل ساده‌تر شد. همچنین میزان"F-value " برابر ۱۲/۱۵ و "P-value" بالاتر از ۰/۰۵ برای پارامتر "فقدان انطباق (Lack-of-fit) "، نشانگر این است که نقص در برازش داده‌ها توسط مدل، نسبت به خطای خالص دارای اهمیت می‌باشد. مقدار مجموع مربعات R^2=۰/۸۷ نشان می‌دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی است. از طرف دیگر مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده(Predicted R-squared) برابر با ۰/۷۷، در توافق منطقی با مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده برابر با ۰/۸٤ می‌باشد. همچنین پارامتر دقت مناسب (Adequate Precision) برابر ۹/۰۵ بود. پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی به‌صورت یک معادله درجه دوم بر حسب متغیرهای واقعی ارائه شد (معادله ۵). این معادله ریاضی میزان حذف را به‌صورت تابعی از مقدار پارامترهای عملیاتی مختلف بصورت تئوریکی ارائه می‌دهد. بر اساس P-Value تنها برخی از متغیرها تاثیر گذار هستند و بقیه متغیرها، جهت سادگی رابطه

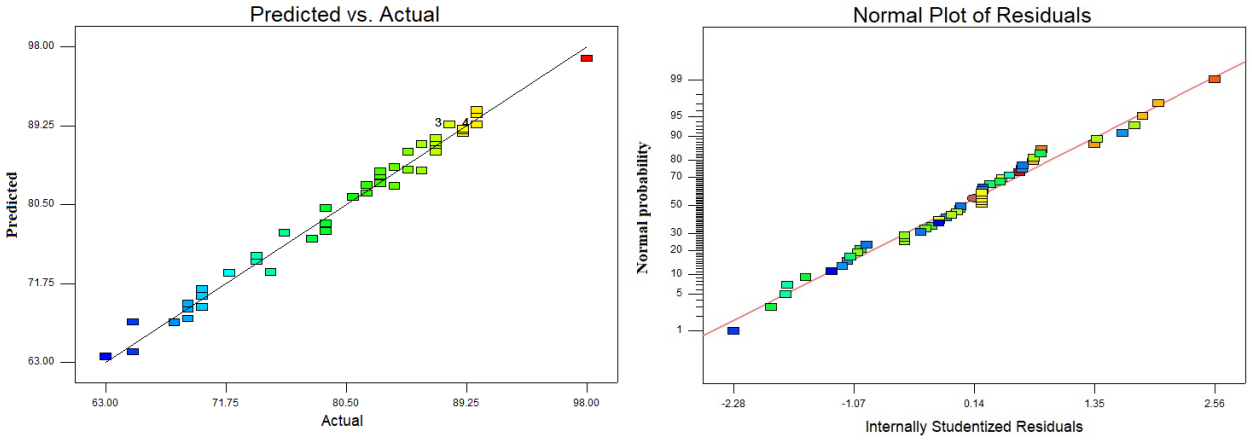
www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

حذف شدند(رابطه ۵).

$$Efficiency(\%) = +88.81-(1.72\times A) +(2.54\times B)+(1.73\times C)-(6.68\times D)+(1.53\times C\times D)-(0.47\times D\times E)-(4.11\times A2)-(2.34\times B2)-(0.35\times C2)$$



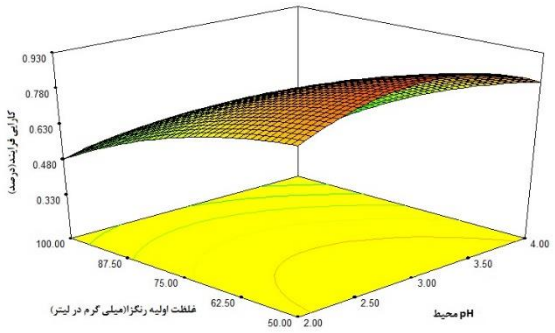
تصویر ۲: نمودار تست تشخیص مربوط به نتایج تجربی آزمایشات

در تصویر ۲ تست تشخیص مدل بصورت نرمال پلات و مقادیر پیش‌بینی در برابر مقادیر واقعی ارایه شده است.

نحوه‌ی اثر متغیرها

تصویر ۳ تا ٦ نمودارهای سطح پاسخ سه‌بعدی مربوط به بازده حذف (AB25) به‌صورت تابعی از متغیرها را نشان می‌دهد. تصویر ۳، دو متغیر pH محیط و غلظت اولیه رنگزای (AB25) بعنوان متغیرهای انتخابی هستند. تاثیر متغیر pH محیط بر کارایی فرایند در محدوده pH=3 دارای کارایی بالاتری نسبت به pH های دیگر می‌باشد. اما متغیر غلظت اولیه (AB25) دارای اثر دایما کاهشی بر کارایی فرایند می‌باشد. در این مرحله از آزمایش سه متغیر دیگر زمان واکنش، جریان الکتریکی مستقیم و غلظت آنیون پرسولفات توسط نرم افزار ثابت و به ترتیب ۳٤/۰۷ دقیقه، ۱/۰۸ آمپر و ۱/۰۳ میلی‌گرم‌درلیتر هستند.

در تصویر ٤ متغیرهای pH محیط و جریان الکتریکی متغیرهای انتخابی هستند.



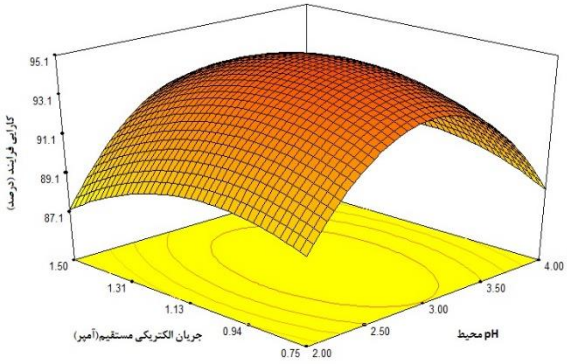
تصویر۳: تصویر سه‌بعدی مربوط به حذف، به‌عنوان تابعی از pH اولیه‌ی محیط و غلظت اولیه (AB25)

تاثیر pH اولیه محیط بر کارایی فرایند حالت منحنی دارد با این توصیف که در محدوده pH=3 دارای کارایی بالاتری می‌باشد. اما متغیر جریان الکتریکی دارای اثر نسبتا ثابتی در این محدوده می‌باشد و با افزایش مقدار جریان، کارایی فرایند ابتدا افزایش و در ادامه ثابت باقی می‌ماند. در این مرحله از آزمایش سه متغیر دیگر زمان واکنش و مقدار آنیون پرسولفات و غلظت (AB25) ثابت و به ترتیب ۳٤/۲۸ دقیقه، ۱/۰۳ میلی‌گرم‌درلیتر و ۵۰ میلی‌گرم‌درلیتر در نظر گرفته شده است.

www.SID.ir

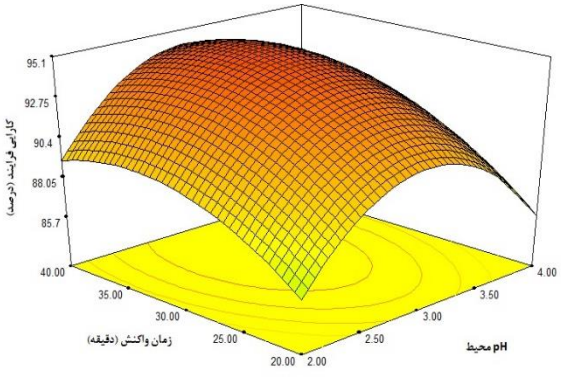
Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

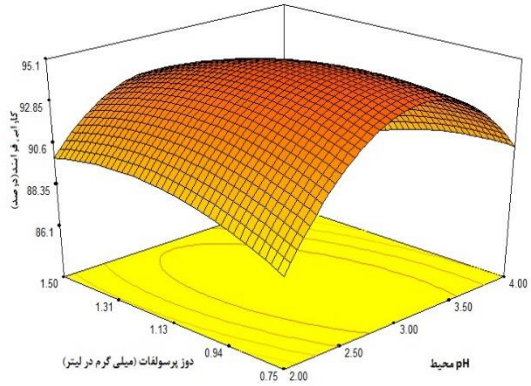


تصویر ٤: تصویر سه‌بعدی مربوط به حذف، به‌عنوان تابعی از pH اولیه‌ی محیط و جریان الکتریکی مستقیم

در تصویر ٥، pH محیط و زمان واکنش، متغیرهای انتخابی هستند. در این مرحله، متغیر pH محیط دارای اثر افزایشی و سپس کاهشی است و متغیر زمان واکنش در طی انجام فرایند تاثیرگذاری دایما افزایشی دارد بصورتی که با افزایش زمان واکنش کارایی فرایند افزایش پیدا می‌کند. البته باید توجه داشت که هر چه به انتهای زمان واکنش نزدیک می‌شود، افزایش کارایی آهنگ کندتری می‌گیرد. متغیرهای غلظت آنیون پرسولفات، جریان الکتریکی و غلظت (AB25) در این مرحله ثابت در نظر گرفته شده‌اند که به ترتیب ۱/۰۳ میلی‌گرم‌درلیتر، ۱/۰۸ آمپر و ۵۰ میلی‌گرم‌درلیتر هستند.



تصویر ۵: تصویر سه‌بعدی مربوط به حذف، به عنوان تابعی از pH محیط و زمان واکنش



تصویر ۶: تصویر سه‌بعدی مربوط به حذف، به‌عنوان تابعی از pH محیط و پرسولفات

در تصویر ٦، pH محیط و غلظت آنیون پرسولفات، متغیرهای انتخابی هستند. کارایی فرایند با افزایش pH اولیه محیط بسوی مقادیر حداکثری، ابتدا افزایش پیدا می‌کند و بعد از عبور از نقطه بهینه، روند کاهشی پیدا می‌کنند(pH =3) اما در مورد پارامتر غلظت آنیون پرسولفات باید اشاره نمود که کارایی فرایند با افزایش غلظت این ترکیب ابتدا با شیب نسبتا تندی افزایش پیدا می‌کند و در ادامه ثابت باقی مانده است. متغیرهای غلظت (AB25)، زمان واکنش و جریان الکتریکی مستقیم بعنوان متغیرهای ثابت در شرایط بهینه در نظر گرفته شدند و به ترتیب برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، ۳٤/۰۷ دقیقه، و ۱/۰۸ آمپر هستند.

بهینه‌سازی مدل

بهینه‌سازی مدل در فرایند، حذف رنگزای (AB25) بر اساس تابع مطلوبیت توسط نرم افزار انجام شد. بدین منظور، شرایط بهینه‌سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ‌ها و میزان اهمیت هر یک از آنها تعیین شد. همه متغیرها در رنج بهینه به طراحی تنظیم شدند. همچنین طبق رابطه ۵ بازده حذف تئوریکی رنگزای(AB25) برابر ۹۵/۰۲ درصد بدست آمد. در شرایط آزمایشگاهی بازده کارایی ۹۱/٦۱ درصد به ازای غلظت اولیه (AB25) برابر ۵۰ میلی‌گرم‌درلیتر، pH= ۳/۰۱، جریان

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]

Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

مستقیم الکتریکی برابر ۱/۰۸ آمپر، دوز آنیون پرسولفات برابر ۱/۰۳ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش برابر ۳٤/۰۷ دقیقه بدست آمد(جدول ۵).

تعیین سینتیک واکنش در شرایط بهینه

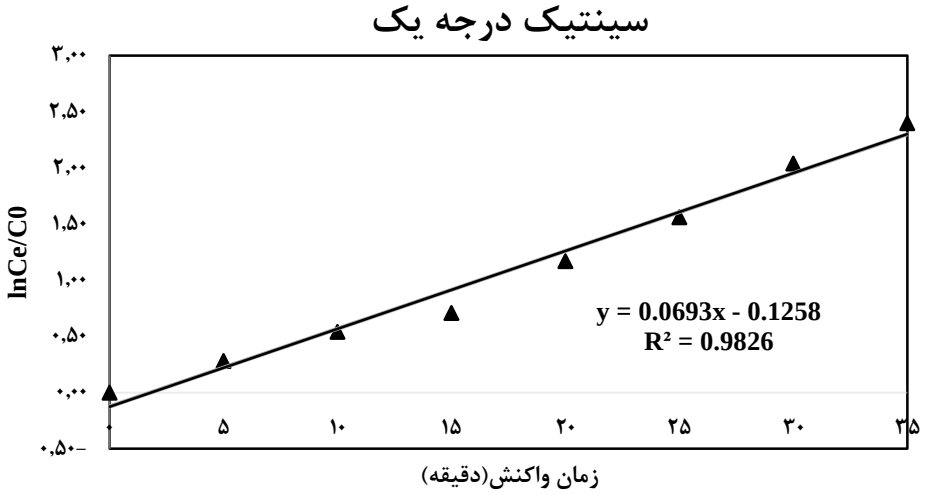
اطلاعات مربوط به سینتیک‌ها در جدول ۵ و نمودار۱ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود بر اساس شاخص ضریب همبستگی (R^2=0.98)، سینتیک واکنش از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند.

جدول ۵: شرایط بهینه فرایند

pH	جریان الکتریکی(آمپر)	غلظت آنیون پرسولفات(میلی‌گرم در لیتر)	غلظت رنگزا (میلی گرم در لیتر)	زمان (دقیقه)	SE Mean	پاسخ پیش بینی شده	پاسخ تجربی
۳/۰۱	۱/۰۸	۱/۰۳	۵۰	۳٤/۰۷	۱/۹۰	۹۵/۰۲	۹۱/٦۱

جدول ۵: اطلاعات مربوط به سینتیک فرایند در شرایط بهینه

غلظت آلاینده(mg/L)	نوع سینتیک	شکل خطی	معادله	فرمول حاصل	ضریب همبستگی(R^2)
۵۰	درجه صفر	$C - C_0 = -K_0t$	$r_c = dc / dt = K_0$	Y=-1.281X+44.667	0.9572
	درجه یک	$LnC / C_0 = -K_1t$	$r_c = dc / dt = K_1C$	Y= 0.0693X-0.1258	0.9826
	درجه دو	$1/C - 1/C_0 = -K_2t$	$r_c = dc / dt = K_2C_2$	Y=0.0053X-0.013	0.8237

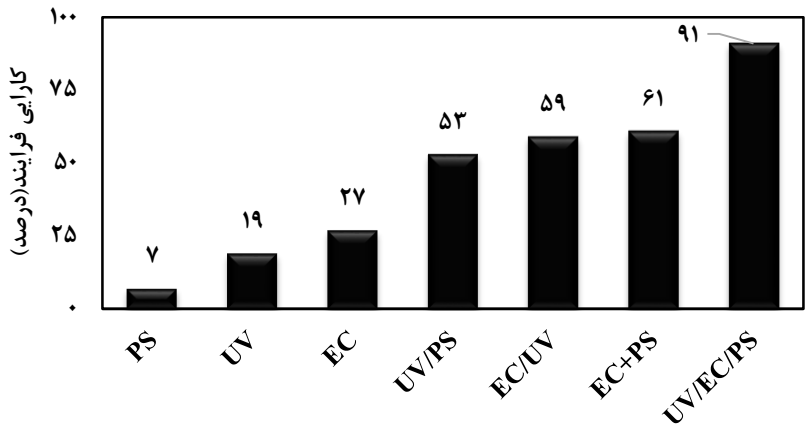


نمودار ٤: سینتیک درجه اول در شرایط بهینه فرایند(غلظت AB25= ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH= ۳/۰۱، جریان مستقیم الکتریکی= ۱/۰۸ آمپر، آنیون پرسولفات= ۱/۰۳ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش= ۳٤/۰۷ دقیقه)

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020



نمودار ۵: تعیین اثرات هم افزایی پارامترهای تاثیرگذار در شرایط بهینه فرایند فوتوالکتروپرسولفات (غلظت AB25= ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH= ۳/۰۱، جریان مستقیم الکتریکی= ۱/۰۸ آمپر، آنیون پرسولفات= ۱/۰۳ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش= ۳٤/۰۷ دقیقه)

تعیین کارایی فرایند در حذف COD در شرایط بهینه

در این بخش از مطالعه، در شرایط بهینه، میزان حذف COD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده بیانگر کاهش نسبتا مطلوب شاخص COD از نمونه‌ی سنتتیک می‌باشد. رنگزای اسید آبی با فرمول شیمیایی $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$ و جرم مولکولی ٤١٦/٣٨ گرم به ازای هر گرم جرم دارای ۰/۷٦ گرم COD می‌باشد که در اندازه‌گیری در محیط آزمایشگاهی نیز همین مقدار مشاهده شد. به ازای غلظت اولیه برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، شاخص COD ۷۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین شد. در ادامه، شرایط بهینه بدست آمده در مرحله بهینه‌سازی بر سیستم اعمال شد و در نهایت کارایی حذف COD در شرایط بهینه مشخص شد. بر اساس نتایج بدست آمده، در شرایط بهینه، فرایند قادر است ٦۹ درصد از COD حاصل از (AB25)را حذف نماید. جهت حذف بیشتر این شاخص، نیازمند افزایش زمان واکنش می‌باشد که با افزایش زمان ماند به ٦۰ دقیقه، کارایی فرایند در حذف COD به ۹۰ درصد رسید.

تعیین تاثیر حضور رباینده رادیکال بر کارایی فرایند و تعیین اثر هم‌افزایی مکانیسم‌ها

در این بخش از مطالعه به بررسی تاثیر حضور رباینده‌های رادیکال بر کارایی فرایند و سهم هریک از مکانیسم‌ها(اشعه ماورابنفش، آنیون پرسولفات و جریان الکتریکی) بر کارایی فرایند پرداخته شده است. هفت حالت برای تعیین خاصیت هم افزایی پارامترها مطرح است که نتایج در نمودار ۵ ارایه شده است.

جهت سنجش تاثیر حضور رباینده‌های رادیکال فعال (سولفات و هیدروکسیل) بر کارایی فرایند فوتوالکتروپرسولفات دو نوع رباینده رادیکال در شرایط بهینه فرایند، به محیط انجام واکنش وارد شد. ترت بوتانول بعنوان رباینده رادیکال آلی و کربنات سدیم بعنوان رباینده رادیکال غیرآلی وارد محیط واکنش شدند. بر اساس نتایج بدست آمده مشخص شد که در حضور ترت بوتانول و کربنات سدیم، کارایی فرایند به ترتیب به ۷۵ و ۷۹ درصد کاهش پیدا کرد.

تعیین میزان انرژی الکتریکی در شرایط بهینه

برای بدست آوردن میزان انرژی مصرفی از رابطه ی ٦ استفاده شد.[۲]

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

$$UED = \frac{I \times U \times T}{1000 \times V \times Co \times \eta}$$ رابطه (٤)

UED= میزان انرژی مصرفی بر حسب (کیلووات ساعت بر کیلوگرم)، U= ولتاژ بر حسب (V)، I= آمپر بر حسب (A)، T= زمان واکنش بر حسب (hr)، C_0= غلظت اولیه رنگزای اسید آبی ۲۵ بر حسب (Kg/m^3)، V= حجم راکتور بر حسب (m^3)، Y_t= کارایی فرایند بر حسب (٪)

$$UED = \frac{1.08 \times 10 \times 0.56}{1000 \times 0.001 \times 50 \times 0.91} = 0.132 \frac{kW}{hr}.Kg\ dye$$

رابطه (۵)

میزان هزینه‌ی مصرفی در بخش الکترودها، بر اساس مقدار رنگزای حذف شده ۱۳۲ وات ساعت بر کیلوگرم تعیین شد. همانگونه که اشاره شد در بخش لامپ اشعه ماورابنفش از یک لامپ با توان پرتوتابی ٤ وات در ساعت استفاده شد که در نهایت می‌توان انرژی الکتریکی مصرفی را مجموع این دو بخش در نظر گرفت که ۱۳٤ وات بر ساعت به ازای کیلوگرم رنگزا می‌باشد.

بحث

هنگام استفاده از طراحی کلاسیک (One Factor At Time) OFAT، یک شکاف در مطالعات به‌وجود می‌آید و آن عدم تعیین رابطه و اثرات متقابل متغیرها است. جهت پر کردن این شکاف از DOE (Design Of Expert) استفاده می‌شود. DOE مطالعه و بررسی توام چندین متغیر در فرایند است بطوری‌که در هر آزمایش بطور آگاهانه در برخی متغیرهای فرایند تغییراتی ایجاد می‌شود و با تحلیل میزان تغییرات خروجی فرایند به اثر هریک از متغیرها و نیز بر همکنش و تاثیر متقابل آنها بر روی یکدیگر پی برده می‌شود [۱۵]. همچنین استفاده از مدل آماری، روشی مناسب در راستای جلوگیری از بروز اشتباهات انسانی و به حداقل رساندن خطاها می‌باشد. از ویژگی‌های برتر این مدل آماری می‌توان به کاهش بسیار زیاد در تعداد نمونه‌های آزمایشگاهی که منجر به کاهش هزینه‌های اقتصادی و مدت زمان می‌شود، اشاره نمود. از ویژگی‌های جذاب کار با این مدل آماری ارایه نمودن گراف‌های سه بعدی، منحنی‌های برجسته و طیف گسترده‌ای از تصاویر گرافیکی می‌باشد. یافتن شرایط بهینه آزمایش توسط آزمون ANOVA و مدل‌سازی و ارایه یک شبیه‌سازی و پیش‌بینی دقیق از مزایای این مدل آماری می‌باشد [۱۵، ۱۶]. در این مطالعه طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) جهت طراحی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت از ویژگی‌های این مدل طراحی می‌توان به ارایه اطلاعات بیشتر از فاکتورهای چند عاملی، نیاز کمتر به انجام آزمایش و توصیف بهتر پاسخ در حالت پایدار اشاره نمود. این روش به شکل خطی معادله درجه دوم فاکتورهای تاثیر گذار بر فرایند، مورد مطالعه قرار گرفت [۱۷]. Zeng و همکارانش در سال ۲۰۱۲ طی مطالعه‌ای تحت عنوان بهینه‌سازی حذف فنل از محیط‌های آبی با استفاده از مدل آماری رویه پاسخ در راکتور چرخشی، بهینه‌سازی پارامترهای دخیل در فرایند را انجام دادند [۱۸]. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و الکتروشیمیایی، تاثیرگذارترین پارامتر در راهبری و کارایی فرآیند، بدون شک متغیر pH است. در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با آنیون پرسولفات که از آهن دو ظرفیتی برای فعال‌سازی و تولید رادیکال سولفات استفاده می‌شود، pH بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و همچنین بر واکنش‌های آنیون پرسولفات با آلاینده‌ها تاثیر می‌گذارد [۱۹] با افزایش تدریجی pH از محدود اسیدی به محدوده قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم به‌صورت گونه‌های سه ظرفیتی آهن تغییر می‌کنند و از آنجایی‌که تنها آهن دو ظرفیتی قادر به فعال‌سازی آنیون پرسولفات است، با کاهش نسبت آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرآیند افت پیدا می‌کند. همچنین در pH های بالای ٤، حلالیت یون‌های دو ظرفیتی باقی‌مانده در محلول کاهش و به شکل کلوئیدیی در می‌آید، این پدیده نیز به نوبه خود کارایی را کاهش می‌دهد (رابطه‌ی ٦) [۱۲].

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

رابطه (٦) $Fe^{2+} + H_2O \rightarrow FeOH^+ + H^+$

محصول فعال‌سازی آنیون پرسولفات با آهن دو ظرفیتی که به تولید رادیکال سولفات منجر می‌شود، می‌تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند و رادیکال هیدروکسیل تولید شود. این که رادیکال غالب در فرآیند چه خواهد بود، کاملا به pH مرتبط است. در pHهای زیر۷، به خصوص ۳ تا ۵، برتری با رادیکال سولفات است. در pH بین ۷ تا ۹، حضور هر دو رادیکال را می‌توان مشاهده کرد (واکنش ۷) و در شرایط بسیار قلیایی به خصوص، pH های بالای ۱۲، رادیکال هیدروکسیل برتری دارد (واکنش ۸) و از آنجایی که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل به شدت کاهش پیدا می‌کند، کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می‌کند [۲۰]. همچنین در pH های بالا، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل با هم واکنش ربایشی دارند، و این واکنش نیز به نوبه خود کارایی فرآیند را دچار کاهش بیشتری می‌کند، چرا که سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می‌شود (واکنش ۹) [۲۱].

رابطه (۷) $SO4^{\bullet-} + H_2O \leftrightarrow OH_{\bullet} + H^+ + SO_4^{2-}$

رابطه (۸) $SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow OH^{\bullet} + SO_4^{2-}$

رابطه (۹) $SO_4^{\bullet-} + OH^{\bullet} \rightarrow H^+ + SO_4^{2-} + 0.5O_2$

فعال‌سازی آنیون پرسولفات با یون‌های دو ظرفیتی آهن که در نهایت به تولید رادیکال سولفات در شرایط اسیدی می‌انجامد، می‌تواند باعث کاهش بیشتر pH سیستم اکسیداسیون شود، رادیکال‌ها تمایل به تولید یون هیدروژن و مصرف رادیکال هیدروکسیل دارد، که نتیجه این دو واکنش، کاهش pH محیط آبی است، همچنین از طریق واکنش‌های زنجیره‌ایی تفکیک HSO_4^- در آب، یون‌های هیدروژن ایجاد می‌گردد، که این واکنش‌ها نیز باعث کاهش بیشتر pH می‌گردد (واکنش‌های ۱۰و۱۱) [۲۲، ۲۳].

رابطه (۱۰) $S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + 0.5O_2$

رابطه (۱۱) $HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$

همچنین حضور اشعه ماورابنفش دارای اثر تشدید کنندگی در فرایند می‌باشد. اشعه ماورابنفش در مرحله اول باعث کمک به فعال‌سازی آنیون پرسولفات شده و رادیکال سولفات تولید می‌گردد (روابط ۱۲ و ۱۳) [۴، ۱۳].

رابطه (۱۲) $S_2O_8^{2-} + hv \rightarrow SO_4^{\bullet-}$

رابطه (۱۳) $SO_4^{\bullet-} + H2O \rightarrow 2HSO_4^- + OH^{\bullet}$

در بخش دیگر، در حضور یون‌های دو ظرفیتی آهن، اشعه ماورابنفش باعث تولید هیدروژن پراکساید و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل می‌گردد (روابط ۱۴ و ۱۵) [۲۰، ۲۴].

رابطه (۱۴) $Fe^{2+} + O_2 + hv \rightarrow Fe^{3+} + O_2^{\bullet-}$

رابطه (۱۵) $Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$

در نهایت اشعه ماورابنفش بعنوان یک عامل در تخریب حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار رنگ عمل می‌نماید. Rao و همکاران با فرآیند آهن دوظرفیتی/ آنیون پرسولفات به بررسی تجزیه carbamazepine پرداختند (۲۵). Romero و همکاران در مطالعه‌ایی به حذف Diuron با آنیون پرسولفات فعال شده با آهن دو ظرفیتی در سه محدوده pH برابر؛ ۳، ۵ و ۸ پرداختند [۲۶]. خطایی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ حذف رنگ Basic Red 46 را با فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی بهینه‌سازی نمودند [۲۷]. میزان جریان الکتریکی مستقیم، یکی دیگر از متغیرهای تاثیرگذار در فرایندهای الکتروشیمیایی است. در این فرآیند، جریان الکتریکی اعمال شده به راکتور، در تعیین نرخ تولید یون‌های دو ظرفیتی آهن در بخش آند و به‌طبع آن فعال‌سازی آنیون پرسولفات توسط یون‌های دو ظرفیتی آهن و تولید رادیکال‌های اکسید کننده سولفات و در بخش کاتد نرخ تولید هیدروژن پراکساید و متعاقبا تولید رادیکال هیدروکسیل تاثیر گذار است. با افزایش جریان اعمال شده، عوامل یاد شده افزایش می‌یابند، افزایش مقدار این دو ماده با افزایش کارایی فرآیند همراه است. این فاکتور از طریق تاثیر بر واکنش‌های سطح الکترود و میزان یون‌هایی که از سطح الکترود آزاد می‌شوند بر سرعت

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]

Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

واکنش‌های الکتروشیمیایی تأثیرگذار است. بنابراین تعیین جریان بهینه در فرایندهای الکتروشیمیایی ضروری است. از آنجایی که در فرآیند الکترو/پرسولفات، تنها منبع حضور یون‌های دو ظرفیتی برای فعال‌سازی آنیون پرسولفات، الکترود آند آهن بودند، تعیین میزان و غلظت یون‌های آهن آزاد شده از الکترود آند آهن (واکنش ۱۶) و انجام فرآیند دوباره‌سازی یون‌های دو ظرفیتی از طریق احیاء مداوم یون‌های سه ظرفیتی در سطح کاتد (واکنش ۱۷) با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل شد [۲۲،۲۸].

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$ رابطه (۱۶)

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$ رابطه (۱۷)

پس از فعال‌سازی آنیون پرسولفات، آهن اکسید شده و به فرم سه ظرفیتی در می‌آید، لذا به دلیل فقدان فعال‌ساز اصلی، مجبور به استفاده زیاد و دایمی یون‌های دو ظرفیتی خواهد بود، این امر تولید لجن را افزایش و از نظر هزینه روشی گران محسوب می‌شود. یکی از روش‌های کاهش هزینه‌های مربوط به تولید و احیاء مجدد آهن، تلفیق فرآیند آنیون پرسولفات با روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آند آهن است، به این ترتیب آهن به‌طور مداوم از طریق الکترودهای آند آهن تولید و بعد از اکسید شدن به آهن سه ظرفیتی از طریق احیاء کاتدی در سطح الکترود کاتد، به فرم دو ظرفیتی تبدیل می‌شود، این احیاء در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد [۲۹]. همچنین با افزایش میزان جریان ورودی، بدیهی است که کارایی فرایند به دلیل افزایش میزان تولید آهن دو ظرفیتی در بخش آند و احیای بیشتر آهن سه ظرفیتی در بخش کاتد بعنوان عامل اصلی فعال کننده آنیون پرسولفات، افزایش پیدا می‌کند. همچنین در pHهای اسیدی بحث کواگولاسیون آلاینده توسط فرایند الکتروکواگولاسیون به‌دلیل حضور گونه‌های دو ظرفیتی آهن و عدم حضور طولانی مدت یون‌های آهن سه ظرفیتی مطرح نمی‌باشد [۲۱]. Wang و همکاران در فرآیند Electro-Fe(II)/Oxone، از ورقه‌های آند آهن برای فعال سازی Oxone و اکسیداسیون ۲و ٤ و ٥-تری کلروفنوکسی استیک استفاده کرده [۳۰]. افزایش غلظت یون‌های دو ظرفیتی آهن از یک مقدار مشخص، نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه از معایب این افزایش غلظت می‌توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرآیند با پدیده جذب رادیکال‌های رادیکال سولفات با آهن دو ظرفیتی اشاره کرد (واکنش ۱۸) [۳۱].

$$SO_4^{\bullet -} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + Fe^{3+}$$ رابطه (۱۸)

در رابطه با غلظت مصرفی آنیون پرسولفات، تاثیر بر کارایی فرایند، می‌تواند به‌صورت دوگانه عمل کند، افزایش غلظت این ماده اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی‌دهد، بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال های $SO_4^{\bullet -}$ موجود در محلول آبی، تبدیل خواهد شد؛ واکنش ۱۹ این موضوع را بهتر نشان می‌دهد [۲۸، ۳۰].

$$S_2O_8^{2-} + SO_4^{\bullet -} \rightarrow S_2O_8^{\bullet -} + SO_4^{2-}$$ رابطه (۱۹)

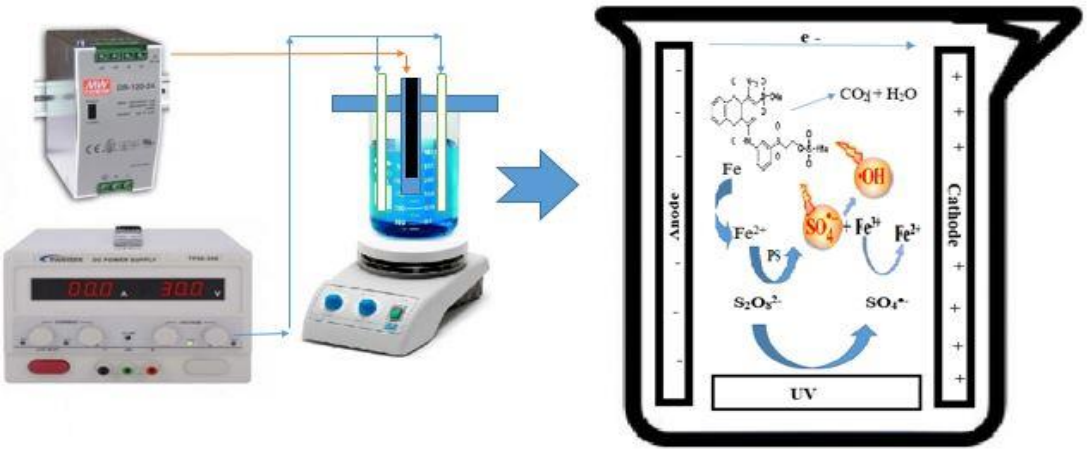
در مطالعات پیشین، تاثیر غلظت آنیون پرسولفات بر کارایی فرایند سنجیده شده است. Yong-Qing کارایی فرایند آهن دو ظرفیتی/ پرسولفات را در حذف آنیلین را در غلظت یک میلی‌مول بر لیتر بالاترین مقدار ممکن گزارش کرده‌اند [۳۲]. در بحث بکارگیری فرایندها در مقیاس محیطی علاوه بر حذف آلاینده مد نظر، کارایی فرایند در کاهش میزان بار آلودگی آلی نیز مطرح است. آزمایشات مختلفی در این راستا وجود دارد که تعیین کننده میزان معدنی‌سازی فرایند می‌باشد. از آزمایشات سریع، ارزان و نسبتا دقیق تعیین میزان معدنی‌سازی، آزمایش COD می‌باشد. تخریب کامل آلاینده‌های آلی با این شاخص سنجیده می‌شود که در بسیاری از مطالعات به آن اشاره شده است. این شاخص به دلیل اینکه میزان معدنی‌سازی نهایی را تعیین می‌کند (نه تخریب ترکیبات آلی به سایر ترکیبات آلی)، به‌لحاظ علمی دارای سرعت پایین‌تری نسبت به رنگبری رنگزا می‌باشد. در بسیاری از تحقیقات صورت گرفته

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

توسط محققین به این نکته اشاره شده است. لذا برای رسیدن به راندمان بالاتر حذف COD معمولا به زمان واکنش بالاتری نسبت به رنگبری نیاز است. مهرعلی پور و همکارانش در سال ۲۰۱۸، کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته ازن در حضور هیدروژن پراکساید و آنیون پرسولفات را در تجزیه رنگزای اسید آبی ۲۵ مورد مطالعه قرار داده‌اند. بر اساس نتایج این مطالعه، کارایی فرایند در رنگبری رنگزا، بالاتر از حذف COD است [۳۳]. مطالعه سینتیک؛ به مدل سازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی کمک خواهد نمود. بر اساس نتایج بدست آمده در مطالعه هر کدام از سینتیک‌ها، و تعیین ضریب همبستگی (R^2) مشخص شد که کارایی فرایند از سینتیک درجه یک تبعیت می‌نماید. در سینتیک درجه یک، سرعت واکنش با میزان مواد واکنش دهنده که در این مطالعه، غلظت اولیه آلاینده است رابطه مستقیم و خطی دارد.Ma و همکاران طی مطالعه‌ای به بررسی کنتیک فرایند الکتروشیمیایی در رنگزای متیل اورانژ پرداخته‌اند. نتایج بدست آمده مشخص نمود که سینتیک فرایند از سینتیک درجه نخست پیروی می کند و با مطالعه حاضر همخوانی دارد[۳]. فاضلاب واقعی مانند فاضلاب صنعت نساجی علاوه بر ترکیبات رنگزا، حاوی ترکیبات آلی و معدنی هستند که بر روی فعالیت رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سولفات و سایر عوامل اکسید کننده تاثیر گذار است. حضور رباینده های رادیکال در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از مواردی است که باید مورد بررسی قرار گیرد. نتایج نشان می دهد که حضور رباینده‌ای رادیکال کارایی فرایند را کاهش می دهد. در این مطالعه، کربنات بعنوان رباینده رادیکال معدنی و ترت بوتانول بعنوان رباینده رادیکال آلی تاثیر گذار بر تجزیه آلاینده مورد بررسی قرار گرفتند. در حضور رباینده ها، فرایند بخوبی نمی تواند با گروه های هیدروکسیل واکنش دهد و واکنش های بعدی برای تولید رادیکال هیدروکسیل رخ نمی دهد در نتیجه کارایی کاهش پیدا می کند. نتایج بدست آمده با مطالعات Barazesh و همکاران[۴۴] و Wang و همکاران[۴۵] همخوانی دارد. در شکل ٤ شماتیک فرایند ارایه شده است. بر اساس این شماتیک تجزیه آلاینده به دو مکانیسم اصلی اکسیداسیون مستقیم و اکسیداسیون غیر مستقیم صورت می‌گیرد. در اکسیداسیون مستقیم، الکترولیز و فوتولیز نقش دارند که باعث تخریب رنگزا می‌شوند و در اکسیداسیون مستقیم مجموعه مکانیسم‌های موجود در فرایند باعث فعال‌سازی آنیون پرسولفات و تشکیل رادیکال سولفات و رادیکال هیدروکسیل شده و باعث اکسیداسیون و تخریب آلاینده می‌شود.



تصویر۷: شماتیک مکانیسم فرایند فوتو–الکتروپرسولفات

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]

Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

نتیجه‌گیری

نتایج ارایه شده بیانگر این موضوع می‌باشد که استفاده از مدل آماری در طراحی، اجرا و آنالیز فرایند دارای نتایج بسیار مطلوب می‌باشد و بهره‌گیری از این روش باعث کاهش خطاهای انسانی و دستگاهی در تمامی سطوح می‌گردد. همچنین نتایج ارایه شده مشخص نمود که کارایی فرایند فوتو- الکتروپرسولفات در تجزیه رنگزای و COD حاصل از این آلاینده بسیار مناسب است و می‌توان با استفاده از این روش نسبتا مقرون بصرفه، با کارایی بالایی، آلاینده‌های رنگزا را حذف نمود. این فرایند با تولید لجن اندک و کم خطر بعنوان فرایندی پاک و دوستدار محیط شناخته شده است.

تشکر و قدردانی

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان بعنوان پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط به شماره ۹۵۰۲۲۱۶۸۶ مصوب سال ۱۳۹۵ به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

References

1. Forgacs E, Cserhati T, Oros GJEi. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ Int 2004;30(7):953-71.
2. Ma H, Wang B, Luo X. Studies on degradation of methyl orange wastewater by combined electrochemical process. J Hazard Mater 2007;149(2):492-8.
3. Mehralipour J, Shabanlo A, Samarghandi M, Zolghadr H. Optimization of Affecting Parameters on Performance of the Electrocoagulation/Electroflotation Process by Combine Electrodes (Ti-Al) in Acid Black 1 Dye Decolonization in Aqueous.J Water Wastewater 2015 :37-44.[In persian]
4. Basturk E, Karatas M. Decolorization of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H_2 O_2 process. J of Photochem and Photobiology A: Chemistry 2015;299:67-72.
5. Rahmani A, Mehralipour J, Majidi S. Performance Evaluation of Ozonation Combined with Persulfate Application for Removal of Furfural from Aqueous Solutions. J Environ Health Eng 2017;4(2):115-25.[In Persian]
6. Han D, Wan J, Ma Y, et al. Enhanced decolorization of Orange G in a Fe (II)-EDDS activated persulfate process by accelerating the regeneration of ferrous iron with hydroxylamine. Chem Eng J 2014;256:316-23.
7. Lin H, Zhang H, Hou L. Degradation of CI Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe_3O_4/PDS process. J Hazard Mater 2014;276:182-91.
8. Samarghandi M, Shabanlo A, Nazari E, et al. Efficiency of Electro/Persulfate (EPS) Process in Degrading High Concentrations of Ceftriaxone in Pharmaceutical Effluents. J water Wastewater 45-53: 2016.[In persian].
9. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe^{3+}/peroxydisulfate process. Sep Sci Technol 2013;117:18-23.
10. Antonopoulou M, Papadopoulos V, Konstantinou I. Photocatalytic oxidation of treated municipal wastewaters for the removal of phenolic compounds: optimization and modeling using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs). J Chem Technol Biot 2012;87(10):1385-95.
11. Ölmez T. The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. J Hazard Mater 2009;162(2):1371-8.
12. Xu X-R, Li X-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. Sep Sci Technol 2010;72(1):105-11.
13. Ghodbane H, Hamdaoui O. Decolorization of antraquinonic dye, CI Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H 2 O 2 and UV/Fe (II) processes. Chem Eng J 2010;160(1):226-31.
14. Rice EW, Bridgewater L, Association APH. Standard methods for the examination of water and wastewater: American Public Health Association Washington, DC; 2012.
15. Wu J, Zhang H, Oturan N, et al. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO 2–IrO 2) anode. Chemosohere 2012;87(6):614-20.
16. Chen W, Wang W-P, Zhang H-S, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of water-soluble polysaccharides from Boletus edulis mycelia using

www.SID.ir

Archive of SID

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]
Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

response surface methodology. Carbohyd Polym 2012;87(1):614-9.

17. Muhamad MH, Abdullah SRS, Mohamad AB, eat al. Application of response surface methodology (RSM) for optimisation of COD, NH 3–N and 2, 4-DCP removal from recycled paper wastewater in a pilot-scale granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR). J Environ Manage 2013;121:179-90.
18. Zeng Z, Zou H, Li X, et al. Ozonation of acidic phenol wastewater with O 3/Fe (II) in a rotating packed bed reactor: optimization by response surface methodology. Chem Eng Proc 2012;60:1-8.
19. Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. Appl Catal B-Environ 2009;85(3):171-9.
20. Lin C-C, Lee L-T, Hsu L-J. Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using UV-365 nm/$S_2O_8^{2-}$ process. Int J Environ Sci Tech 2014;11(3):831-8.
21. Wu X, Gu X, Lu S, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion. Chem Eng J 2014;255:585-92.
22. Jiang X, Wu Y, Wang P, et al. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion. Environ Sci Pollut Res 2013;20(7):4947-53.
23. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe^{3+}/peroxydisulfate process. Sep Sci Technol 2013;117:18-23.
24. Wols B, Hofman-Caris C. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. Water Res 2012;46(9):2815-27.
25. Rao Y, Qu L, Yang H, et al. Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated persulfate process. J Hazard Mater 2014;268:23-32.
26. Romero A, Santos A, Vicente F, et al. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage. Chem Eng J 2010;162(1):257-65.
27. Khataee A, Habibi B. Photochemical oxidative decolorization of CI basic red 46 by UV/H2O2 process: Optimization using response surface methodology and kinetic modeling. Desalin Water Treat 2010;16(1-3):243-53.
28. Wang X, Wang L, Li J, et al. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. Sep Purif Technol 2014;122:41-6.
29. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/Fe^{3+}/PMS process. Chem Eng J 2014:514;224-4.
30. Wang Y, Chu W. Degradation of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe (II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. Water Res 2011;45(13):3883-9.
31. Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe^{2+}/peroxydisulfate process. . J Hazard Mater 2012;215:138-45.
32. Zhang YQ, Huang WL, Fennell DE. In situ chemical oxidation of aniline by persulfate with iron (II) activation at ambient temperature. Chinese Chem Lett 2010;21(8):911-3.
33. Mehralipour J, Ahmadi S, Bahadori R, Shahbazi Z, Samarghandi MR. Study of the Ability of Sulfate and Hydroxyl Radicals Activated by Ozone Molecules in Degradation of Acid Blue 25 (AB25) Dye from Synthetic Effluent. J Colloid Sci Tec 2018;12(3):207-16.[In persian]

www.SID.ir

Archive of SID

Journal of Environmental Health Engineering, August 2019; Vol. 6, No. 4: 339-355

[DOI: 10.29252/jehe.6.4.339]

Downloaded from jehe.abzums.ac.ir at 11:53 +0330 on Monday January 27th 2020

Efficiency and Modeling of UV-Electropersulfate Process via Iron Electrode in the Degradation of Acid Blue 25 Dye Using Central Composite Design

Mohammadreza Samarghandi[1], Alireza Rahmani[1], Ghorban Asgari[1], Jamal Mehralipour[2], Mohammad Jamil Moradi[3]*

1. Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Science, Faculty of Health, Hamadan. University of Medical Science, Hamadan, Iran
2. Ph.D. Student of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran Student Research Committee, Faculty of public health Branch, Iran University of medical sciences, Tehran, Iran
3. Ms.c. Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Science, Hamadan, I.R.IRAN., Research Committee(SRC)

** E-mail: moradijamil58@yahoo.com*

Received: 9 Dec 2018; Accepted: 7 Mar 2019

ABSTRACT

Background: Dyes are resistant organic matter because they have an aromatic rings. Sulfate radical ($SO_4^{\bullet-}$) is a powerful oxidative radical. The design via CCD, cause the process was done by high accurate and low-cost. The aim of this study was modeling of UV-EPS process to degradation of Acid Blue 25 dye via the CCD from aqueous.

Methods: In this experiment study, used to a photoelectrochemical reactor with two iron electrodes as an anode and two titanium electrodes as a cathode and Low-pressure mercury lamp (254 nm). The pH (2-4), Direct Current (0.75-1/5 A), $S_2O_8^{2-}$ concentration (0/5-1/5 mg/l), reaction time (20-40 min) and initial concentration of AB25 (50 -100 mg/l) as a main independed variables were chosen. Also, COD, synergist effect, presence of radical scavenger and kinetic of reaction were studied in optimum conditions. Dye concentration and COD were measured by spectrophotometer (DR5000).

Results: The results illustrate that the efficiency of process is affected by the variables. Optimum condition obtained in pH=3/01, DC was 1/08 A, PS was 1/30 mg/l, reaction time was 34 minute and initial concentration equal to 50 mg/l. In this situation efficiency of process was 91 percent. The COD removal in these conditions was 69 percent. The correlation coefficient was 0.84 which indicates that the quadratic model is suitable for process design. The kinetics of reaction followed the first order kinetics. Reduce of efficiency of process in the presence of radical scavenger occur.

Conclusion: Optimizing via CCD reduces the number of runs and increases accuracy. This process has a high efficiency in dye and COD removal and this process can be used to reduce the pollutant loading form industrial wastewater, such as textile wastewater, before discharging into the environment.

Keywords: Modeling, UV-Electropersulfate, Acid Blue 25 dye, Central Composite Design, Aqueous

www.SID.ir