مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱٤، آذر ۱۳۹٤، ۷٦۸-۷۵۵

بررسی کارایی فرآیند انعقاد الکتریکی در مقایسه با فرآیند الکتروفنتون در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از الکترود آهنی

محمد ملکوتیان[۱]، محمدرضا نبویان[۲]

دریافت مقاله: ۹۳/۱۲/۲ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۴/۲/۱ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۴/۷/۱ پذیرش مقاله: ۹۴/۷/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: متیلن بلو از انواع رنگ‌های کاتیونی است که حضورش در پساب صنایع نساجی به دلیل آروماتیک بودن، می‌تواند برای سیستم‌های اکولوژیکی و سلامت عمومی خطرناک باشد. این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرآیند انعقاد الکتریکی در مقایسه با فرآیند الکتروفنتون در حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی با استفاده از الکترود آهنی انجام شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه از نوع آزمایشگاهی است که به صورت پایلوت در نیمه اول سال ۱۳۹۳ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان اجرا گردید. جهت حذف رنگ متیلن‌بلو از رآکتور با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر که حاوی دو الکترود صفحه‌ای آهنی (۲×۱۵سانتی‌متر) و به مولد جریان الکتریسیته متصل بود، استفاده شد. اثر متغیرهای مختلف از قبیل زمان واکنش، غلظت رنگ، غلظت پراکسیدهیدروژن (در فرآیند الکتروفنتون)، انرژی مصرفی، الکترولیت، pH بهینه و فاصله بین الکترود مورد بررسی قرار گرفت. داده‌ها با استفاده از آنالیز واریانس دوطرفه (Two-way ANOVA) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

یافته‌ها: میانگین راندمان حذف رنگ متیلن‌بلو توسط انعقاد الکتریکی در شرایط بهینه (غلظت اولیه رنگ=۲۵ میلی‌گرم در لیتر، pH=۷، شدت جریان=۵۰ میلی‌آمپر، زمان واکنش=۳۰ دقیقه، فاصله بین الکترود=۱ سانتی‌متر) ۱/۳٪±۹۳/۳٪ و با روش الکتروفنتون در شرایط بهینه (غلظت اولیه پراکسیدهیدروژن=۱۰۰ میلی‌مول در لیتر، غلظت اولیه رنگ=۲۵ میلی‌گرم در لیتر، pH=۵، شدت جریان=۰/۰۵ آمپر، زمان واکنش=۳۰ دقیقه، فاصله بین الکترودها=۱ سانتی‌متر) ۰/۱٪±۷۸/۹٪ به دست آمد (p=۰/۰۰۳).

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد روش انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون قادر به حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی هستند ولی با بهینه‌سازی عوامل عملیاتی مؤثر، روش انعقاد الکتریکی کارآیی بیشتری دارد.

واژه‌های کلیدی: انعقاد الکتریکی، الکتروفنتون، حذف رنگ متیلن‌بلو، الکترود آهنی، محلول‌های آبی

۱- (نویسنده مسئول) استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
تلفن: ۳۱۳۲۵۱۲۸-۰۳۴، دورنگار: ۳۱۳۲۵۱۲۸-۰۳۴، پست الکترونیکی: m.malakootian@yahoo.com
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

مقدمه

حدود بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری در جهان وجود دارد و تخمین زده شده که سالیانه حدود ۷۰۰۰۰ تن رنگ در خروجی صنایع نساجی و سایر صنایع مرتبط وارد محیط زیست می‌گردد [۱] که تصفیه مؤثر و کارآمد آنها جزو الزامات زیست محیطی است [۲]. رنگ‌ها جزو خطرناک‌ترین گروه‌ها ترکیبات شیمیایی یافت شده در پساب‌های صنعتی محسوب می‌شود که به دلایلی از جمله کاهش قابلیت نفوذ نور و به دنبال آن ایجاد اختلال در انجام فرآیند فتوسنتز در منابع آبی از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار می‌باشد [۴-۳]. این ترکیبات همچنین، از نقطه نظر زیبایی‌شناختی بر کیفیت آب اثر منفی برجای گذاشته و سبب بروز آلرژی، درماتیت، تحریک پوستی، سرطان و نیز جهش‌های ژنتیکی در انسان می‌شوند [۵].

تخلیه فاضلاب‌های رنگی صنایع نساجی در آب‌های پذیرنده منجر به بروز پدیده اترویفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده می‌شود. رنگ باقی‌مانده از نظر زیست‌محیطی بسیار مهم است که به نوع و غلظت رنگ بستگی دارد [۷-۶]. بررسی‌ها نشان داده است که حدود ۱۵٪ تا ۲۰٪ از رنگ مصرفی در صنایع نساجی وارد پساب خروجی می‌شوند [۸]. در حقیقت رنگ‌های واکنشگر، آب دوست هستند و تمایل پایینی در جذب روی بیومس دارند. از این جهت حذف رنگ از پساب‌ها و فاضلاب‌های رنگی امری ضروری و اجتناب‌ناپذیراست [۹].

متیلن‌بلو (Methylene blue) با علامت اختصاری MB یک رنگ شیمیایی کاتیونی با فرمول $C_{16}H_{18}ClN_3S$ و وزن ملکولی ۳۱۹/۸۵ گرم بر مول می‌باشد که محلول در آب است [۱]. از انواع رنگ‌های پرکاربرد در صنایع نساجی (پنبه، پشم و ابریشم) و معمولاً در فاضلاب‌های رنگی وجود داشته و در بین رنگ‌ها یک ترکیب آروماتیک چند هسته‌ای است که نه تنها باعث ایجاد اثرات حاد سمیت می‌شود بلکه اثرات مضر دیگری نیز دارد، به عنوان نمونه در صورت تنفس می‌تواند باعث ایجاد مشکلات تنفسی مثل تنگی نفس و در صورت بلع می‌تواند باعث سوزش و احتمال تهوع، استفراغ، اسهال و گاستروآنتریت شود. در صورت بلع به مقادیر زیاد می‌تواند علایم شدیدتری مثل سردرد، درد قفسه سینه، گیجی و سندروم شبیه متهموگلوبینمی نیز نمایان شود و در صورت مواجهه مستقیم باعث بروز آسیب‌های دایمی چشم، اختلالات ذهنی و سوختگی‌های موضعی می‌شود [۱۱-۱۰].

از روش‌های مختلفی چون لجن فعال، بیوفیلتر، فنتون، O_3/UV، O_3/H_2O_2، الکتروکواگولاسیون برای حذف رنگ از فاضلاب استفاده شده است [۱۲، ۹] . در دهه اخیر کاربرد فناوری انعقاد شیمیایی در حذف آلاینده‌های مختلف کدورت، سختی، آرسنیک از آب مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳]. انعقاد الکتریکی به دلیل استفاده از جریان الکتریسیته بازده زیادی در حذف رنگ دارد و جایگزین مناسب برای روش‌های شیمیایی گران قیمت می‌باشد [۱۴]. در فرآیند انعقاد الکتریکی الکترودها تحت تأثیر میدان الکتریکی قوی و واکنش های اکسیداسیون و احیاء قرار گرفته و با تولید مواد منعقد کننده در محل بر اساس اصول جذب، خنثی سازی بار الکتریکی و ایجاد کمپلکس زمینه حذف آلاینده‌های مورد نظر از محیط آبی را فراهم می‌نماید [۱۶-۱۵].

با تزریق مستقیم هیدروژن پراکسید به محیط تحت فرآیند انعقاد الکتریکی که یون‌های آهن موجودند، فرآیند

فنتون را در نمونه‌های آبی ایجاد کرد. فرآیند فنتون از ترکیب دو ماده پرکسید هیدروژن و یون‌های آهن حاصل می‌گردد که در این فرآیند اشکال آهن یونیزه به عنوان کاتالیست با ماده پرکسید هیدروژن وارد واکنش شده و موجب افزایش تولید و سرعت تشکیل رادیکال هیدروکسیل می‌گردد [۱۷، ۱۳].

Bulut و همکارش نشان دادند فرآیندهای جذب رنگ متیلن‌بلو با استفاده از پوسته و ساقه گندم طی مدت ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و با افزایش دوزاژ جاذب مقدار حذف رنگ کاهش و با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش پیدا کرد [۱۸]. به علاوه Almeida و همکاران نتیجه گرفتند داده‌های راندمان حذف رنگ متیلن‌بلو با جاذب خاک مونت موریلونیت با ایزوترم لانگمویر بهتر توصیف می‌گردد [۱۹]. علاوه بر این Chatterjee و همکاران با بهینه‌سازی پارامترهای مطالعه ۹۳/۴٪ رنگ متیلن‌بلو را با استفاده از RSM (Response Surface Methodology) حذف نمودند [۲۰]. در مطالعه دیگر Ahmadi-Moghadam و همکارش فرآیند انعقاد الکتریکی را در پیش تصفیه فاضلاب‌های صنایع رزین فرمالدئید مورد استفاده قرار دادند [۲۱]. همچنین، Malakootian و همکاران نتیجه گرفتند که شدت جریان الکتریکی و غلظت یون‌های آهن پارامترهای مؤثر بر حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ با استفاده از فرآیند الکتروفنتون هستند و پارامترهای زمان الکترولیز و درجه اسیدی تأثیر کمتری بر کارایی فرآیند دارد [۲۲]. همین‌طور Seid Mohammadi و همکاران در مقایسه فرآیند انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون در حذف نیترات از محلول‌های آبی نتیجه گرفتند که فرآیند الکتروفنتون در سطح تماس کمتر کارایی بالاتری دارد [۱۳].

با توجه به اینکه رنگ‌زای متیلن‌بلو مورد استفاده در صنایع نساجی دارای خاصیت سرطان‌زایی می‌باشد و باعث آلودگی محیط زیست می‌شود. نظر به این که تا کنون مطالعات کافی در خصوص مقایسه دو روش در حذف رنگ متیلن‌بلو انجام نشده بود این مطالعه با هدف کلی بررسی کارایی فرآیند انعقاد الکتریکی در مقایسه با روش الکتروفنتون در حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی با استفاده از الکترود آهنی انجام گرفت.

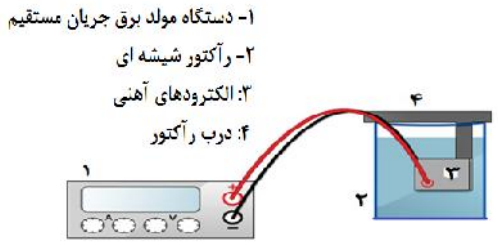
مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع آزمایشگاهی است که در نیمه اول سال ۱۳۹۳ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام شده است. برای انجام آزمایشات، از رآکتور با حجم کلی ۵۰۰ میلی‌لیتر از جنس شیشه که حاوی دو الکترود صفحه‌ای آهنی با ابعاد ۲ × ۱۵ سانتی‌متر بود استفاده گردید و به وسیله سیم‌های رابط به دستگاه دیجیتالی هم سوکننده جریان برق (DC Supply Power) متصل بودند. این دستگاه توانایی ایجاد شدت جریان ۰/۱ تا ۳ آمپر را داشت. رآکتور مورد استفاده در مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. ناخالصی سطح الکترود قبل از استفاده در رآکتور به وسیله سمباده تمیز و سپس با اسید سولفوریک (محصول شرکت Merck آلمان) ۶ نرمال و آب مقطر شستشو داده شد. برای بهبود خاصیت یونی و ایجاد هدایت الکتریکی از هیدروکسیدسدیم به عنوان الکترولیت با غلظت ثابت ۱۶۲ میلی‌گرم در لیتر و برای تنظیم pH از اسیدکلریدریک و هیدروکسیدسدیم (محصول شرکت Merck آلمان) ۰/۱ و ۱ نرمال در تمام آزمایشات استفاده شد [۵].

آزمایشات در دو مرحله مجزا با به کارگیری فرآیندهای انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون انجام شد. در مرحله اول از

انجام آزمایشات (فرآیند انعقاد الکتریکی) میزان حذف رنگ در pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، غلظت (۲۵، ۱۰۰،۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ دقیقه)، میزان جریان‌های (۰/۰۵، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۱ آمپر) فاصله‌های بین الکترودها (۱، ۲، ۳ سانتی‌متر) و در مرحله دوم آزمایشات (فرآیند الکتروفنتون) میزان حذف رنگ با همان شرایط انعقاد الکتریکی و اضافه کردن H_2O_2 (Merck آلمان) در غلظت‌های ۱۰، ۱۵، ۵۰، ۱۰۰ میلی‌مول بر لیتر بررسی گردید [۱۳]. برای هر دو روش نمونه سنتیتیک (غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم پودر متیلن‌بلو از نوع آزمایشگاهی ساخت شرکت Merck آلمان در یک لیتر آب مقطر دو بار تقطیر) به صورت استوک تهیه گردید، غلظت‌های مورد نظر در آزمایش (۲۰۰-۲۵ میلی‌گرم در لیتر) توسط رقیق‌سازی محلول مادر آماده و در پایلوت مورد استفاده قرار گرفت.

نهایتاً با به دست آوردن مقادیر بهینه، راندمان حذف در دو روش با هم مقایسه گردید. در ادامه آزمایشات در شرایط بهینه بهره‌برداری بر روی فاضلاب شبیه‌سازی شده، pH برابر ۹/۵، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی [Chemical Oxygen Demand (COD)] برابر ۲۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی [Biological Oxygen Demond (BOD)] ۴۶۰ میلی‌گرم در لیتر، هدایت الکتریکی [Electric Conductivity (EC)] برابر ۲۶۰۰ و کروم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر که به آن در حد متعارف رنگ اضافه شده بود، انجام گردید. برای افزایش اعتبار نتایج، آزمایشات با در نظر گرفتن متغیرهای بررسی با سه بار تکرار انجام گرفت. میزان حذف رنگ متیلن‌بلو در محلول پس از عبور از کاغذ صافی واتمن ۴۲ (ساخت کشور آلمان) با روش نورسنجی مستقیم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis مدل T80$^+$ PG-Instrumen (ساخت شرکت PG انگلیس) در طول موج ۶۶۳ نانومتر قرائت گردید [۲۳]. آزمایش‌ها بر اساس دستورالعمل‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب ویرایش ۲۱ چاپ ۲۰۰۵ انجام گرفت [۲۴]. نتایج حاصل از آزمایشات با استفاده از نرم افزار Excel نسخه ۲۰۰۷ در قالب نمودار ارائه و در عین حال با توجه به سه بار تکرار مقادیر تمامی آزمایشات با استفاده از آنالیز واریانس دوطرفه (Two-way ANOVA) توسط نرم افزار SPSS ویرایش ۱۶ با سطح معنی‌داری ۰/۰۵ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

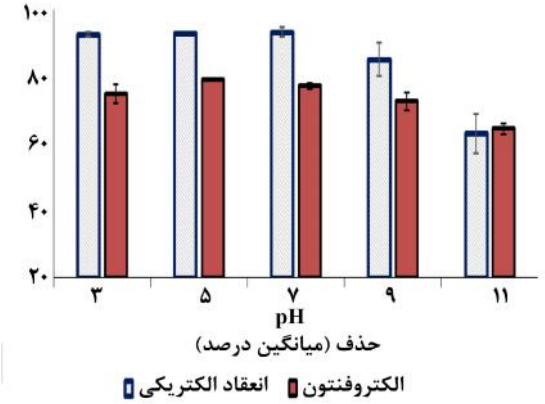


شکل ۱- رآکتور مورد استفاده در حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی

نتایج

به منظور بررسی و تعیین pH بهینه، نمونه‌های رنگ متیلن‌بلو در غلظت ثابت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. در این مطالعه تأثیر تغییرات pH بهینه در دامنه ۱۱-۳ در روش انعقاد الکتریکی با شدت جریان ۰/۰۵ آمپر، فاصله بین الکترود ۱ سانتی‌متر و زمان ۳۰ دقیقه و در روش الکتروفنتون با همین شرایط و افزودن پراکسید هیدروژن با غلظت ۱۰۰ میلی‌مول بر لیتر مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج در نمودار ۱ قابل مشاهده است. میانگین بیشترین میزان حذف در فرآیند انعقاد الکتریکی در pH=۷

برابر ۱/۳٪±۹۳/۳٪ و در فرآیند الکتروفنتون در pH=۵ برابر ۰/۱٪±۷۸/۹٪ اخذ گردید که به عنوان pH بهینه جهت آزمایشات بعدی منظور گردید.

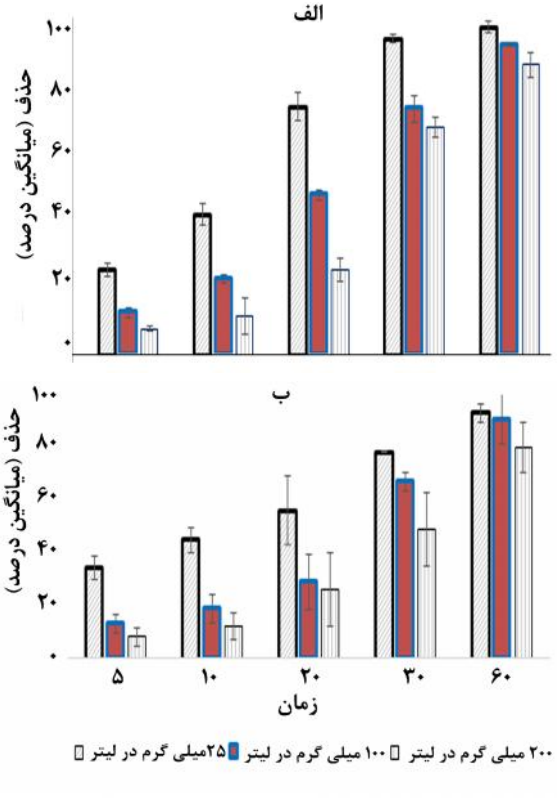


نمودار ۱- میانگین درصد حذف رنگ متیلن بلو به روش انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون با تغییرات pH
(شرایط: شدت جریان ۰/۰۵ آمپر، فاصله بین الکترود ۱ سانتی‌متر، زمان ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر)

یکی از پارامترهای مؤثر در فرآیند الکتروفنتون تأثیر پراکسید هیدروژن می‌باشد. راندمان حذف در غلظت‌های ۱۵، ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌مول بر لیتر پراکسیدهیدروژن در شرایط بهینه (غلظت رنگ=۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، زمان=۳۰ دقیقه، pH=۵، جریان=۰/۰۵ آمپر، فاصله بین الکترودها=۱ سانتی‌متر) به ترتیب برابر ۶/۴٪±۷۵/۳٪، ۶/۰٪±۷۶/۳٪، ۶/۵٪±۷۱/۶٪ و ۰/۱٪±۷۸/۹٪ نشان می‌دهد که غلظت ۱۰۰ میلی‌مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه جهت ادامه آزمایشات در روش الکتروفنتون در نظر گرفته شد.

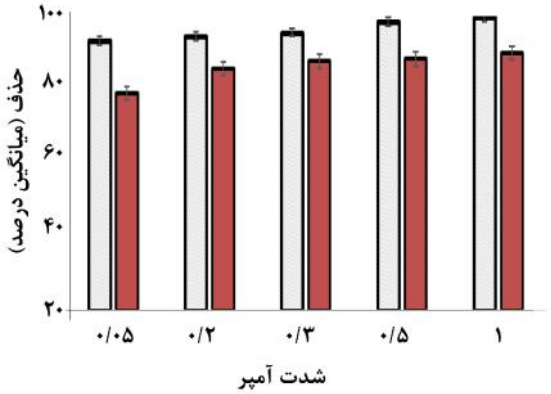
به منظور تعیین تأثیر غلظت اولیه رنگ بر بازدهی حذف رنگ در روش انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون در شرایط بهینه مقادیر متفاوت رنگ در دامنه ۲۰۰-۲۵ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در این حالت پارامترهای بهینه ثابت و پارامتر متغیر انتخاب شده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در نمودار ۲ نشان داده شده است. راندمان حذف در غلظت‌های ۲۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر غلظت اولیه به ترتیب برای روش انعقاد الکتریکی برابر ۱/۳٪±۹۳/۳٪، ۴/۲٪±۷۲/۸٪ و ۳/۲٪±۶۷/۴٪ و برای الکتروفنتون برابر ۰/۱٪±۷۸/۹٪، ۴/۰٪±۶۷/۷٪ و ۱۴/۱٪±۴۹/۳٪ نشان می‌دهد که غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه جهت ادامه آزمایشات در روش الکتروفنتون و انعقاد الکتریکی در نظر گرفته شد.

به منظور تعیین تأثیر زمان بر راندمان حذف رنگ در دامنه زمان‌های ۶۰-۵ دقیقه در شرایط بهینه با روش انعقاد الکتریکی و روش الکتروفنتون بررسی گردید که نتایج در نمودار ۲ قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد میزان حذف در زمان‌های اولیه کم بوده و با افزایش زمان سیر صعودی دارد. میانگین میزان حذف در روش انعقاد الکتریکی برابر ۱/۷٪±۹۶/۸٪ و روش الکتروفنتون برابر ۳/۵٪±۹۳/۴٪ در زمان ۶۰ دقیقه نشان داد و در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه میانگین راندمان حذف در روش انعقاد الکتریکی به ترتیب برابر ۱/۷٪±۲۵/۲٪، ۳/۲٪±۴۱/۶٪، ۴/۰٪±۷۳/۵٪ و ۱/۳٪±۹۳/۳٪ و در روش الکتروفنتون به ترتیب برابر ۴/۵٪±۳۵/۰٪، ۴/۹٪±۴۵/۵٪، ۱۳/۳٪±۵۶/۷٪ و ۰/۱٪±۷۸/۹٪ تعیین شد. در مجموع زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه جهت حذف مطلوب منظور گردید.



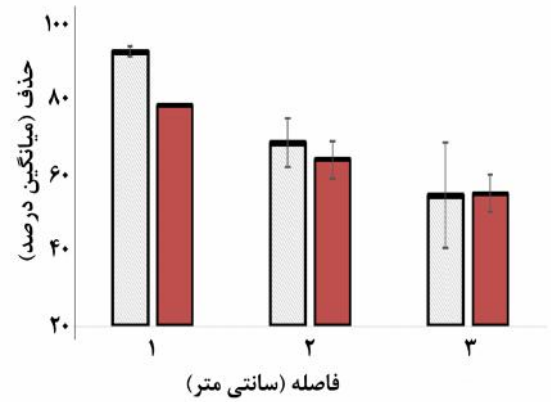
نمودار ۲- میانگین درصد حذف متیلن‌بلو با روش انعقاد الکتریکی (الف) و الکتروفنتون (ب) بر حسب غلظت رنگ
(شرایط: شدت جریان ۰/۰۵ آمپر، فاصله بین الکترود ۱ سانتی‌متر و زمان ۳۰ دقیقه)

تأثیر میزان جریان بر راندمان حذف رنگ در جریان‌های متفاوت در دامنه ۱-۰/۰۵ آمپر با روش انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در نمودار ۳ آورده شده است. با افزایش شدت جریان از ۰/۰۵ به ۱ آمپر، میانگین میزان حذف با روش انعقاد الکتریکی از ٪۱/۳±٪۹۳/۳ به ٪۰/۵±٪۹۹/۴ افزایش (p=۰/۰۰۲) و با روش الکتروفنتون از ٪۰/۱±٪۷۸/۹ به ٪۱/۳±٪۸۹/۸ افزایش (p<۰/۰۰۱) نشان داد. بنابراین به دلیل این که راندمان حذف در دو شدت جریان دارای اختلاف معنی‌داری بود در مجموع با در نظر گرفتن صرفه اقتصادی شدت جریان ۰/۰۵ آمپر به عنوان بهینه پیشنهاد شد.



نمودار ۳- میانگین درصد حذف رنگ متیلن‌بلو به روش انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون برحسب جریان
(شرایط: فاصله بین الکترود ۱ سانتی‌متر، زمان ۳۰ دقیقه و غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر)

تأثیر فاصله بین الکترود بر راندمان حذف رنگ در فواصل مختلف ۱ تا ۳ سانتی‌متر در شرایط بهینه برای هر دو روش مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در نمودار ۴ نشان داده شده است. با افزایش فاصله بین الکترود از ۱ به ۳ سانتی‌متر راندمان حذف با روش انعقاد الکتریکی از ٪۱/۳±٪۹۳/۳ به ٪۱۴/۰±٪۵۵/۰ (p=۰/۰۰۹) و با روش الکتروفنتون از ٪۰/۱±٪۷۸/۹ به ٪۵/۷±٪۵۵/۳ (p=۰/۰۰۲) کاهش نشان داد. در نتیجه فاصله ۱ سانتی‌متر به عنوان فاصله بهینه منظور گردید.



نمودار ۴- میانگین درصد حذف متیلن‌بلو با روش انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون بر حسب فاصله بین الکترودها
(شرایط: شدت جریان ۰/۰۵ آمپر، زمان ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر)

نهایتاً راندمان حذف رنگ متیلن‌بلو با روش انعقاد الکتریکی و الکترونتون در شرایط بهینه (در سطح معنی‌داری ۰/۰۵) مورد مقایسه قرار گرفت و نتایج نشان داد که میانگین میزان حذف در شرایط بهینه با روش انعقاد الکتریکی (غلظت اولیه رنگ = ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، pH=۷، شدت جریان=۵۰ میلی‌آمپر، زمان تماس=۳۰ دقیقه، فاصله بین الکترود = ۱ سانتی‌متر) ٪۱/۳±٪۹۳/۳ و میانگین راندمان حذف با روش الکترونتون در شرایط بهینه (غلظت اولیه پراکسیدهیدروژن=۱۰۰ میلی‌مول در لیتر، غلظت اولیه رنگ=۲۵ میلی‌گرم در لیتر، pH=۵، شدت جریان=۰/۰۵ آمپر، زمان تماس=۳۰ دقیقه، فاصله بین الکترودها=۱ سانتی‌متر) ٪۰/۱±٪۷۸/۹ می‌باشد که دارای اختلاف معنی‌داری بود (p=۰/۰۰۳ و F=۳۱/۷۴۵). در شرایط بهینه بهره‌برداری راندمان حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب شبیه‌سازی، که با مشخصات مندرج در قسمت مواد و روش‌ها تهیه گردید، با روش الکترونتون برابر ٪۲/۶±٪۶۵/۰ و با روش انعقاد الکتریکی برابر ٪۲/۰±٪۶۷/۰ نشان داد که دارای اختلاف معنی‌داری نبود (p=۰/۳۵۵ و F=۱/۰۹۱). و راندمان حذف نسبت به محلول سنتیتیک، که با غلظت ۲۵ میلی‌گرم پودر متیلن‌بلو از نوع آزمایشگاهی در یک لیتر آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شده بود، کاهش داشت.

ضمناً میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) با فرآیند انعقاد الکتریکی ٪۷/۵±٪۴۰/۰ و با فرآیند الکترونتون به میزان ٪۶/۲±٪۱۷/۰ کاهش یافت که دارای اختلاف معنی‌داری بود (p=۰/۰۱۵ و F=۱۶/۵۳۱).

بحث

pH یک عامل مؤثر در واکنش‌های شیمیایی و بیوشیمیایی است. تأثیر pH اولیه محیط بسته به نوع فرآیند مورد استفاده و نوع آلاینده بسیار متفاوت است [۲۵-۲۶]. در روش انعقاد الکتریکی با افزایش pH واکنش بین آهن و یون هیدروکسید به دلیل مکانیسم‌های اکسیداسیون در آند (۱) و احیاء (۲ و ۳) به وجود می‌آید [۲۷]:

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad (۱)$$

$$H_2O \rightarrow 2H^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + e^- \quad (۲)$$

$$H^+ + e^- \rightarrow H_2(g) \quad (۳)$$

با توجه به معادله ۴ حضور اکسیژن باعث اکسیداسیون Fe^{2+} محلول در آب به Fe^{3+} می‌گردد.

$$2Fe^{2+}_{(aq)} + 0.5\,O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \quad (۴)$$

نتایج نشان داد بالاترین درصد حذف رنگ با روش انعقاد الکتریکی در pH=۷ (خنثی) بود که با مطالعه Moussavi و همکاران مطابقت دارد [۲۷].

در فرآیند فنتون تولید یون هیدروکسید (OH^-) بستگی به حضور یون‌های هیدروژن (H^{2+}) دارد. لذا فرآیند الکترونتون مطابق معادله ۵ در شرایط اسیدی به دلیل تشکیل یون فرو و قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل میزان حذف بیشتری خواهد داشت [۲۸].

(۵)

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O + OH^-$$

نتایج نشان داد بالاترین درصد حذف رنگ با روش الکترونتون در pH=۵ (اسیدی) می‌باشد. بنابراین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در محیط اسیدی نسبت

به محیط قلیایی عملکرد بهتری دارند که نتایج مطالعه در روش الکتروفنتون با پژوهش انجام شده توسط Zaied و همکارش مطابقت دارد [۲۹]. همچنین Zhou و همکاران نتیجه گرفتند که روش الکتروفنتون در pH=۳ بالاترین مقدار و در pH=۵ پایین‌ترین مقدار در حذف رنگ متیل‌رد (Methyl red) را دارد [۳۰] که با مطالعه حاضر مطابقت نداشت که دلیل عدم همخوانی به ثابت تفکیک اسیدی (pKa) رنگ‌ها ارتباط دارد به طوری که pK_a متیلن‌بلو کمتر از متیل‌رد می‌باشد. در نتیجه رنگ متیل‌رد از محیط‌های اسیدی‌تر راندمان حذف بیشتری نسبت به متیلن‌بلو با روش الکتروفنتون داشت.

غلظت آلاینده یکی از پارامترهای مهم در حذف رنگ است و در غالب مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی افزایش غلظت آلاینده مورد مطالعه با کاهش کارایی فرآیند همراه بوده است [۳۱]. با افزایش غلظت اولیه آلاینده با توجه به ثابت بودن درجه اسیدی در تمام نمونه‌ها سرعت تجزیه در نمونه با غلظت کم، زیاد می‌شود و زمان مورد نیاز برای واکنش بین منعقدکننده و آلاینده بیشتر می‌شود و باعث افزایش کارایی حذف می‌گردد. در هر دو روش با افزایش غلظت، راندمان حذف رنگ کاهش نشان داد که نتایج با مطالعه Sied Mohammadi و همکاران هم‌خوانی دارد [۱۳].

زمان واکنش یکی از عوامل تأثیرگذار در انجام فرآیندهای اکسیداسیون است. رابطه حذف رنگ با زمان به واکنش بین منعقدکننده و آلاینده مرتبط می‌باشد به طوری که افزایش زمان باعث افزایش مقدار آهن اکسید شده و تشکیل رسوبات و لخته‌های هیدروکسیدآهن $Fe(OH)_3$ در فرآیند الکترو شیمیایی جهت حذف آلاینده می‌گردد. از طرفی با توجه به قانون فارادی نسبت مستقیمی بین میزان انعقاد تشکیل شده و زمان واکنش وجود دارد و با افزایش زمان، میزان انعقاد در دسترس بیشتر بوده و در نتیجه منجر به افزایش راندمان می‌گردد. در هر دو روش با افزایش زمان راندمان حذف بیشتر نشان داد که نتایج با مطالعه Karimi و همکاران مطابقت دارد [۳۲].

جریان اعمال شده به سلول الکتریکی یکی دیگر از عوامل اساسی در بهره‌برداری از فرآیند الکتروشیمیایی می‌باشد افزایش شدت جریان، باعث افزایش دانسیته حباب‌های تشکیل شده و کاهش اندازه آنها می‌شود. همچنین این افزایش دانسیته باعث تشکیل رسوبات و لخته‌های هیدروکسید آهن $Fe(OH)_3$ در فرآیند می‌شود. افزایش مقدار این دو ماده با افزایش کارایی فرآیند الکتروشیمیایی تأثیر مستقیم دارد. این عامل از طریق تأثیر بر واکنش‌های سطح الکترود و همچنین، میزان یون‌هایی که از سطح الکترود آزاد می‌شود بر سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی تأثیرگذار است. بنابراین تعیین جریان بهینه در فرآیندهای الکتریکی امری ضروری است. با افزایش جریان اعمال شده بر فرآیند، بازده حذف رنگ افزایش می‌یابد که دلیل افزایش بازده را می‌توان تحت تأثیر واکنش‌هایی که ضمن انجام فرآیند در کاتد و آند به وقوع می‌پیوندد، تفسیر کرد. در هر دو روش با افزایش شدت راندمان حذف افزایش نشان داد که نتایج مطالعه با پژوهش Kuokkanen و همکاران مطابقت دارد [۳۳].

افزایش فاصله بین الکترودها در جریان ثابت، ولتاژ اولیه را در میزان دانسیته یکسان به دلیل افزایش مقاومت بین الکترودها افزایش می‌یابد. در نتیجه رسانایی محلول کم می‌شود و میزان جریان مصرفی کاهش می‌یابد که این کاهش جریان سبب عدم تولید یون‌های آهن و

هیدروکسیل به مقدار کافی برای تشکیل لخته و حذف رنگ است. همچنین، با افزایش فاصله بین الکترودها انتظار می‌رود که از یک طرف برخورد کمتری بین یون‌های آهن تولیدی با یون‌های هیدروکسیل به وقوع به پیوندد و لخته‌های کمتری تشکیل شود و از طرف دیگر برخورد مولکول رنگ‌زا با پلیمرهای هیدروکسیدی کاهش یابد، در نتیجه جذب الکترواستاتیک کاهش و بازده حذف رنگ کم می‌شود که در هر دو روش با افزایش فاصله راندمان حذف کاهش داشت که نتایج با مطالعه Rahmani و همکارش مطابقت دارد [۳۴].

طبق واکنش فنتون، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، مقدار رادیکال هیدروکسیل در محیط افزایش یافته و به دنبال آن، میزان تجزیه و بازده حذف رنگ افزایش می‌یابد. از طرفی پرکسید هیدروژن در غلظت‌های زیاد اثر بازدارندگی در تولید هیدروکسیل داشته و موجب کاهش سرعت و بازده در تخریب رنگ می‌شود [۳۵]. با توجه به غلظت ۱۰۰ میلی‌مول بر لیتر پراکسید هیدروژن در فرآیند الکتروفنتون، می‌توان نتیجه گرفت راندمان حذف درشرایط بهینه در روش الکتروفنتون به دلیل غلظت زیاد پرکسید هیدروژن نسبت به انعقاد الکتریکی پایین‌تر است.

از محدودیت‌های طرح می‌توان به این مطلب اشاره کرد که به علت وجود مواد مداخله‌گر فراوان در فاضلاب واقعی، از فاضلاب سنتیتیک استفاده شد و از طرفی دسترسی به فاضلاب صنعت مورد نظر وجود نداشت که پیشنهاد می‌گردد در مطالعات بعدی مدنظر قرار گیرد. به علاوه فرآیند الکترولیز با الکترودهایی از جمله گرافیت، تیتانیوم و غیره در حذف رنگ متیلن‌بلو و کاهش COD فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد و نتایج به دست آمده با نتایج این تحقیق مقایسه گردد.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون، به عنوان روش‌های مؤثر و اقتصادی، قادر به حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی و فاضلاب شبیه‌سازی شده هستند ولی با بهینه‌سازی عوامل عملیاتی مؤثر، روش انعقاد الکتریکی کارایی بیشتری دارد. در میان پارامترهای مورد بررسی غلظت آلاینده و زمان تماس در هر دو روش و غلظت پراکسید هیدروژن در روش الکتروفنتون از اهمیت بیشتری برخوردار است. به طوری که افزایش غلظت آلاینده و زمان تماس باعث کاهش و افزایش بازده حذف آلاینده می‌گردد و با استفاده از غلظت کم پرکسید هیدروژن می‌توان کارایی فرآیند الکتروفنتون را افزایش داد.

تشکر و قدردانی

تحقیق حاصل پروژه تحقیقاتی است که با همکاری مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط حوزه معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان و گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بیرجند به انجام رسیده است که به این وسیله از همکاری اعضای هیئت علمی مرکز و گروه مذکور کمال تقدیر و تشکر را داریم.

References

[1] Leili M, Ramavandi B. The efficiency evalution of activated carbon prepared from date stone for removal of methylene blue dye from aqueous solution. *J Sabzevar Univ Med Sci* 2014; 21(35): 502-13. [Farsi]

[2] Santos AD, Cervantes F, Vanlier J. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour Technol* 2007; 98(12): 2369-85.

[3] Lima E, Royer B, Vaghetti J, Simon N, Cunha B. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *J Hazard Mate* 2008; 155(3): 536-50.

[4] Royer B, Cardoso N, Lima E, Vaghetti J, Simon J, Calvete T. Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-kinetic and equilibrium study. *J Hazard Mate* 2009; 164(2-3): 1213-22.

[5] Bazrafshan E, Mostafapour FK. Evaluation of color removal of Methylene blue from aqueous solutions using plant stem ash of Persica. *J North Khorasan Univ Med Sci* 2012; 4(4): 523-32. [Farsi]

[6] Golka K, Kopps S, Myslak Z. Carcinogenicity of azo colorants:influence of solubility and bioavailability. *Toxicol Lett* 2004; 151(1): 203-10.

[7] Kargozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E. The adsorption of basic dye from aqueous solution onto sepiolite,fly ash and apricot shell activated carbon. *J Hazard Mater* 2007; 147(1-2): 297-306.

[8] Moussavi SP, Emamjomeh MM, Ehrampoush MH, Dehvari M, Jamshidi S. Removal of Acid Orange 7 Dye from Synthetic Textile Wastewater by Single- Walled Carbon Nanotubes: Adsorption Studies, Isotherms and Kinetics. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2013; 12(11): 908-17. [Farsi]

[9] Mohamed M, Joseph F, Taha E. Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes. *Egyptian J Petroleun* 2013; 22(1): 211-6.

[10] Ponnusami V, Madhuram R, Krithika V, Srivastava SN. Effects of Process Variables on Kinetics of Methylene Blue Sorption onto

technique. *The Malaysian J Analytical Sci* 2007; 11(1): 198-205.

[16] Bazrafshan E, Jaafari AJ, Mostafapour FK, Biglari H. Humic acid Removal from Aqueous Environments by Electrocoagulation Process Duad with Adding Hydrogen Peroxide. *J Health Environ* 2011; 5(2): 211-24. [Farsi]

[17] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mate* 2003; 98(1-3): 33-50.

[18] Bulut Y, Aydin HA. kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 2006; 194(1–3): 259-67.

[19] Almeida C, Debacher N, Downs A, Cottet L, Mello C. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J Colloïd Interface Sci* 2009; 332(1): 46-53.

[20] Chatterjee S, Kumar A, Basu S, Dutta S. Application of Response Surface Methodology for Methylene Blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorben. *Chem Eng J* 2012; 181-182: 289-99.

[21] Ahmadi-Moghadam M, Amiri H. Investigation of TOC Removal from Industrial Wastewaters Untreated Guava (Psidium guajava) Leaf Powder: Statistical Analysis. *Chem Engin J* 2008; 140(1-4): 609-13.

[11] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of Methylene Blue on Low-cost Adsorbents: A Review. *J Hazard Mate* 2010; 177(1-3): 70-80.

[12] HaeWon G, Min C, Byung-Taek O. Removal of Methylene Blue Using UV-C Pretreated Citrobacter freundii JH 11-2 and Bacillus pseudomycoides JH 2-2 Biomass. *J Soil Groundw Environ* 2014; 19(2): 38-43.

[13] Sied Mohammadi A, Mehralipour J, Shabanlo A, Roshanaie G, Barafrashtehpour M, AsgarI G. Comparing the Electrocoagulation and Electro-Fenton Processes for Removing Nitrate in Aqueous Solution for Fe Electrodes. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(104): 57-67. [Farsi]

[14] Naje A, Abbas S. Electrocoagulation Technology in Wastewater Treatment: A Review of Methods and Applications. *Civil Environmental Res* 2013; 3(11): 2224-590.

[15] Faiqun M, Fadil N, Othman J, Sohaili Z. Removal of COD and Turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation

using Electrocoagulation Process. *J Health Environ* 2010; 3(2): 185-93. [Farsi]

[22] Malakootian M, Asadi M, Mahvi AH. Decoloration of Reactive Blue19 dye in dying industry wastewater by electro-Fenton process. *J Health Environ* 2010; 5(4): 433-44. [Farsi]

[23] Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater with Bone Char. *J Health Environ* 2009; 2(2): 104-13.

[24] Classer L, Greenberg A, Eaton A. Standard method for the examination of water and wastewater. 21st ed: Washington DC: the American Water Works Association. 2005; p. 5-14

[25] Vasiliadou I, Karanasios K, Pavlou S, Vayenas D. Experimental and modelling study of drinking water hydrogenotrophic denitrification in packed-bed reactors. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 812-24.

[26] Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, Gomez J, Razo-Flores E, Field J. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. *Water Res* 2007; 41(6): 1253-62.

[27] Moussavi GR, Khosravi R, Farzadkia M. Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process:batch and continuous experiments. *Desalination* 2011; 278(1-3): 288-94.

[28] Virkutyte J, Jegatheesan V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe^{2+} ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: different experimental strategies. *Bioresour Technol* 2009; 100(7): 2189-97.

[29] Zaied M, Bellakhal N. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. *J Hazard Mater* 2009; 1639(2-3): 995-1000.

[30] Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation Purification Technology* 2007; 57(2): 380-7.

[31] Rahmani AR, Masoumi Z, Shabanlo A, Akbari S, nasab HZ, Almasi H. Investigation of Sonochemical Oxidation Process in the Presence of SiO_2, $CuSO_4$ and Na_2SO_4 in Removal of Acid Black1 Azo Dye from Aqueous Solution. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2014; 13(12): 1115-28. [Farsi]

[32] Karimi B, Rajaei M, Ganadzadeh M, Mashayekhi M. Evaluation of nitrate removal from water by Fe/H2O2 and adsorption on

activated carbon. *J Arak Univ Med Sci* 2013; 15(69): 67-76. [Farsi]

[33] Kuokkanen V, Kuokkanen T, Rämö J, Lassi U, Roininen J. Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes. *J Water Process Engineering* 2014; In press.

[34] Rahmani A, Samarghandi M. electrocoagulation treatment of color solution containing colored index Eriochrome Black T. *J Water and Wastewater* 2008; 20(69): 52-8. [Farsi]

[35] Eslami A, Moradi M, Ghanbari F, Shaktaee HR. Study on Performance of Electro-Fenton for color removal from Real Textile Wastewater Based on ADMI. *J color Sci Technol* 2013; 3(25): 173-80. [Farsi]

The Study of the Performance of Electrocoagulation in Comparison to Electro-Fenton Processes at Decoloration of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions Using Iron Electrode

M. Malakootian[1], M.R. Nabavian[2]

Received: 21/02/2015 Sent for Revision: 21/04/2015 Received Revised Manuscript: 23/09/2015 Accepted: 06/10/2015

Background and Objective: Methylene blue (MB) is one of the cationic dyes whose presence in textile industries wastewater can be hazardous for ecological systems as well as general health due to aromatic features. The present study aimed to investigate the effectiveness of electrocoagulation (EC) and electro-fenton (EF) processes at decoloration of MB dye from aqueous solutions using iron electrode.

Materials and Methods: This research is a laboratory study carried out as pilot in library scale in the first half of 2014 in Environmental Health Engineering Research Center of Kerman Medical Sciences University. The reactor with general volume of 500 ml containing two Fe-Fe plate electrodes (15×2 cm) connected to a [direct current: (DC)] power supply was used for decoloration of MB dye. The effects of different factors such as contact time, dye concentration, Hydrogen Peroxide concentration (for EF process), used energy, electrolyte, optimal pH, and inter electrode distance were investigated. Data were analyzed using two-way ANOVA.

Results: The average efficiency rate of removing MB through EC in optimal conditions (with primary dye concentration of 25 mg/L, pH=7, current density=50 mA, contact time=30 min, inter electrode distance=1 cm) was 93.3%±1.3%, and the removing efficiency rate of EF in optimal conditions (with primary hydrogen peroxide concentration of 100 mmol/L, the primary dye concentration=25 mg/L, pH=5, current density=0.05 A, contact time=30 min, inter electrode distance=1 cm) was obtained 78.9%±0.1% (p=0.003).

Conclusion: The results showed that both EC and EF methods were effective in removal of MB dye from aqueous solutions; however, with optimization of effective operational factors, EC method could be more efficient.

Key words: Electro-coagulation, Electro-fenton, Methylene blue dye removal, Iron electrode, Aqueous solutions

Funding: This study was funded by research deputy of Kerman University of Medical Sciences.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Kerman University of Medical Sciences approved the study.

How to cite this article: Malakootian M, Nabavian MR. The Study of the Performance of Electrocoagulation in Comparison to Electro-Fenton Processes at Decoloration of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions Using Iron Electrode. *J RafsanjanUniv Med Sci* 2015; 14(9): 755-68. [Farsi]

1- Prof., Environmental Health Engineering Reaserch Center and Dept of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
(Corresponding Author) Tel: (034) 31325128, Fax: (034) 31325128, E- mail: m.malakootian@yahoo.com
2- MSc. Student, Dept. of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran