

بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی با استفاده از پرسولفات در تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محیط‌های آبی

علیرضا رحمانی^۱، جمال مهر علی پور^۲، نادر شعبانلو^۳، فیروزه ظاهری^۴، یوسف پور عشق^۵، امیر شعبانلو^۶

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

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

^۳ دانشجوی کارشناسی شیمی محض، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

^۴ دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

^۵ دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

^۶ دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

نشانی نویسنده مسئول: همدان، بلوار شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، امیر شعبانلو

E-mail: Shabanlo_a@yahoo.com

وصول: ۹۳/۴/۱۷، اصلاح: ۹۳/۵/۶، پذیرش: ۹۳/۵/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: معمولاً، برای تولید رادیکال سولفات می‌توان پرسولفات را با حرارت، اشعه ماوراء بنفش و فلزات واسطه نظیر یون‌های آهن فعال کرد. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با آهن تولید شده به روش الکتریکی با استفاده از الکتروود آهن در تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳ بود.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، یک راکتور منقطع الکتروشیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی مجهز به ۴ الکتروود و منبع برق مستقیم به منظور تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳ مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرایند نظیر: pH، ولتاژ، غلظت اولیه پرسولفات و رنگ بررسی شد. همچنین میزان تغییرات pH در خلال فرایند، هم افزایی فرایندها در سیستم و آنالیز طیف ماوراء بنفش-نور مرئی رنگ اسید بلو ۱۱۳ در شرایط بهینه بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، pH اولیه محلول، غلظت اولیه پرسولفات و ولتاژ کاربردی دارای تأثیر قابل توجه در حذف رنگ است. کارایی حذف رنگ در شرایط اسیدی بیشتر بود و با افزایش pH کارایی حذف رنگ کاهش پیدا کرد، به طوری که ۹۸٪ از رنگ بعد از ۲ دقیقه در pH برابر ۳، ولتاژ ۱۰ V و پرسولفات ۱۵۰ mg/L حذف شد. در pH برابر ۵، ۷، ۹، ۱۱، بعد از ۲ دقیقه و در همین شرایط، کارایی حذف رنگ به ترتیب ۶۶، صفر و ۱۳/۵٪ به دست آمد. افزایش ولتاژ از ۱ تا ۱۰ V کارایی حذف رنگ را افزایش داد. پرسولفات در کاربرد مجزا و در پایان ۲۰ min از فرایند در حدود ۱۷٪ از رنگ را حذف کرد، در همین شرایط فرایند الکتروشیمیایی تنها ۳۱٪ کارایی داشت. این در حالی بود که، فرایند الکترو/پرسولفات توانست ۹۹/۸٪ رنگ را حذف کند.

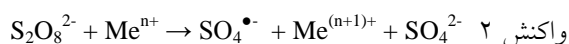
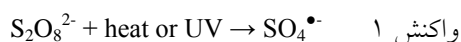
نتیجه گیری: استفاده از آنیون پرسولفات در راکتورهای الکتروشیمیایی با الکتروود آهن می‌تواند کارایی فرایند را افزایش دهد. لذا، استفاده از این فرایند می‌تواند برای بهره‌برداران تصفیه خانه‌های فاضلاب‌های صنعتی فرایندی نوید بخش باشد.

کلید واژه‌ها: رادیکال سولفات، پرسولفات، الکتروشیمیایی، الکتروود آهن، اسید بلو ۱۱۳.

مقدمه

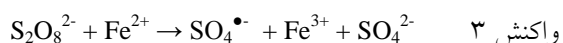
توسعه سریع صنایع نساجی در چند دهه اخیر، رنگ‌های سنتتیک را به یکی از آلاینده‌های اصلی منابع آب تبدیل کرده است (۱). علاوه بر آن رنگ‌های سنتتیک به طور گسترده‌ای در محصولات صناعی چون چرم، آرایشی بهداشتی، چاپ و پرینت، تهیه مواد غذایی، ساخت کاغذ و پلاستیک، ساخت رنگدانه استفاده می‌شود (۲). برآوردها حاکی از آن است، سالانه در حدود 7×10^9 تن رنگ در سرتاسر جهان تولید می‌گردد، که از این مقدار حدود ۱۰ الی ۱۵٪ از کل رنگ تولیدی در جهان بدون هیچ فرایند تصفیه‌ایی، وارد محیط زیست می‌شود (۳). علاوه بر آن، ۷۰٪ از کل رنگ‌های تولیدی در جهان، رنگ‌های گروه آزو هستند. رنگ‌های گروه آزو به دلیل وجود گروه آزو ($-N=N-$) و حلقه‌های آروماتیک، در محیط به سختی تجزیه شده و دارای خاصیت سمیت، جهش زایی، سرطان زایی و ایجاد مشکلات زیبا شناختی در منابع آبی هستند (۴، ۵). جذب روی کربن فعال، ته نشینی، تجزیه نوری و بیولوژیکی، انعقاد متداول و انعقاد الکتریکی از فرایندهایی هستند که برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی به کار برده شده‌اند. جذب روی کربن فعال روشی گران و زمان بر است که در نهایت، راندمان متناسب با هزینه‌های صورت گرفته نخواهد داشت. روش‌های اکسیداسیون با کلر مشکوک به تولید محصولات جانبی خطرناک هستند. روش‌هایی مانند شناورسازی و انعقاد تنها آلاینده را از فاز مایع به فاز جامد انتقال می‌دهند (۲). در دهه اخیر کاربرد فرایند اکسیداسیون پیشرفته به عنوان تکنولوژی قابل قبول با کارایی مناسب همواره مورد توجه محققان و بهره‌برداران تصفیه خانه‌های آب و فاضلاب بوده است. در این میان، پراکسید هیدروژن و ازن در مقیاس آزمایشگاهی و واقعی با موفقیت استفاده شده است؛ اما، عمر کوتاه عامل اکسید کننده، حلالیت کم، ذخیره و جابه جایی پرهزینه و گران بودن فرایند از معایب این مواد بوده است (۶، ۷). در چند سال اخیر ترکیبی به

نام پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$ یا PS) با پتانسیل اکسیداسیون $2/01$ ولت، شناخته و معرفی شده است. $S_2O_8^{2-}$ قادر است ترکیبات آلی سمی و مقاوم را اکسید کند. مزایای $S_2O_8^{2-}$ عبارت است از: ارزان بودن، اکسیداسیون غیر انتخابی ترکیبات آلی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابه جایی و ذخیره سازی (۸، ۹). صرف نظر از این مزایا، مطالعات گسترده در زمینه کاربرد $S_2O_8^{2-}$ نشان داد، در دمای اتاق توانایی $S_2O_8^{2-}$ برای تجزیه مواد آلی کم و با سرعتی آهسته انجام می‌شود؛ لذا، برای تسریع فرایند اکسیداسیون با $S_2O_8^{2-}$ لازم است، عملیات فعال سازی انجام گیرد. فعال سازی $S_2O_8^{2-}$ به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته با حرارت، نور UV و فلزات واسطه (Me^{2+}) انجام می‌شود. محصول نهایی عملیات فعال سازی؛ تولید رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) با پتانسیل اکسیداسیون $2/6$ ولت است. واکنش‌های ۱ و ۲ فعال سازی حرارتی و شیمیایی $S_2O_8^{2-}$ را نشان می‌دهد (۶، ۱۰-۱۴):



در میان فلزات واسطه که برای فعال سازی $S_2O_8^{2-}$

استفاده می‌شود، بیشترین کاربرد مربوط به آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) است. واکنش ۳ این فرایند را نشان می‌دهد. معایب کاربرد این فعال کننده عبارتند از؛ نیاز به مقادیر زیاد آهن، تولید زیاد لجن، خارج شدن Fe^{2+} از واکنش با $S_2O_8^{2-}$ بعد از اکسید شدن به آهن فریک (Fe^{3+}) و مصرف رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ در غلظت‌های بالا (۷، ۱۵-۱۷).



رونک ژو و همکاران (۱۸) در مطالعه‌ای به بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با یون های Fe^{2+} در حذف رنگ آزو نارنجی G پرداختند، شرایط بهینه برای حذف ۹۹٪ رنگ در غلظت $0/1$ mM در پایان ۳۰ min، برابر غلظت ۴ mM $S_2O_8^{2-}$ و Fe^{2+} در pH برابر ۳/۵ بود.

استفاده گردید.

مشخصات پیلوت و روش کار

این مطالعه تجربی در زمستان سال ۱۳۹۲ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. راکتور الکتروشیمیایی مورد نظر به صورت جریان منقطع و از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۲۵۰ mL حاوی ۱۰۰۰ mL نمونه بود. ۴ الکتروُد آهن (۲ الکتروُد آند و ۲ الکتروُد کاتد)، یک در میان با فاصله ۲۰ mm از هم به صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شد. ابعاد هر ۴ الکتروُد مساوی و برابر ۲۰۰×۲۰×۲ mm بود. هر ۴ الکتروُد توسط سیم‌های رابط به منبع دیجیتالی هم سو کننده جریان برق (DC Power Supply) متصل شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است. از سود و اسید سولفوریک ۱ N برای تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد. برای بهبود خاصیت یونی از Na_2SO_4 به مقدار ثابت ۱۰۰ mg/L در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. نمونه حاوی غلظت‌های مورد نظر از رنگ (۱۰۰ تا ۱۰۰۰ mg/L) با استفاده از محلول استوک (۱ gr در ۱۰۰۰ mL آب مقطر) تهیه و استفاده شد. همچنین غلظت‌های مورد نیاز $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (۲۵ تا ۱۰۰۰ mg/L) به صورت جریان منقطع وارد راکتور شد. تنظیم ولتاژ در محدوده‌ی (۱ تا ۱۵ V) انجام شد. مقادیر مورد نظر از پرسولفات و ولتاژ کاربردی توسط مطالعه مشابه انتخاب شد (۲۹، ۳۲). بعد از شروع به کار، محتویات داخل راکتور، توسط مگنت مغناطیسی و هم زن با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده شد. مدت زمان انجام هر فرایند ۳۰ min بود. در بازه زمانی صفر تا ۳۰ min نمونه برداری انجام شد. حجم نمونه برداشتی ۵۰ mL بود. قبل از قرائت نمونه‌ها و به منظور رفع اثر سوء احتمالی حضور لجن روی نتایج، نمونه‌ها به مدت ۱ min با سرعت ۲۵۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند.

اندازه گیری رنگ اسید بلو ۱۱۳

یونگ و همکاران (۷) از آهن صفر ظرفیتی (Fe^0) به عنوان منبع تولید Fe^{2+} برای فعال سازی $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ و تجزیه ۲، ۴-دی نیترو تولوئن استفاده کردند. pH مورد مطالعه در رنج ۳ تا ۳/۲ بود. نتیجه مطالعه حاکی از تأثیر بهتر Fe^0 نسبت به استفاده مستقیم Fe^{2+} در فعال سازی $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ و حذف آلاینده مورد نظر بود. در این مطالعه $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ به تنهایی کارایی ناچیزی در حذف آلاینده داشت. جی و همکاران (۱۹) از فرآیند الکترو/آهن دو ظرفیتی/پرسولفات برای حذف رنگ اسید نارنجی ۷ استفاده کردند. در این مطالعه همراه کردن فرایند الکتروشیمیایی با معرف $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ کارایی را افزایش داد. در این مطالعه آهن به صورت دستی به راکتور وارد شد. آند و کاتد به ترتیب آلیاژ تیتانیوم/ایریدیوم و استیل زنگ نزن بود. با عنایت به مزایا و ویژگی‌های خاص فرایندهای الکتروشیمیایی در حذف ترکیبات آلی به خصوص ترکیبات رنگی، و با توجه به کارایی بالای پرسولفات در صورت فعال شدن با یون‌های آهن، هدف از این فرایند فعال سازی پرسولفات با آهن تولیدی به روش الکتریکی و با کمک الکترودهای آهن بود. تأثیر پارامترهای بهره-برداری نظیر pH، ولتاژ، غلظت $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ، غلظت اولیه رنگ بررسی شد. همچنین میزان تغییرات pH در خلال فرایند، بررسی اثرات هم‌افزایی پارامترها روی هم و بررسی طیف ماوراء بنفش-نور مرئی تجزیه رنگ در زمان‌های مختلف و در شرایط بهینه فرایند بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد و وسایل

رنگ اسید بلو ۱۱۳، از شرکت الوان ثابت همدان و سایر ترکیبات شیمیایی شامل سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک، سولفات سدیم و پتاسیم پرسولفات از شرکت مرک آلمان تهیه شد. دستگاه دیجیتالی همسو کننده جریان برق مدل PS-405، pH متر دیجیتالی و از اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت هک (HACH) آلمان

دست آمد. در همین زمان با افزایش pH نمونه‌های مورد مطالعه به ۵، ۷ و ۹ کارایی حذف رنگ به طور چشم گیری کاهش و به ترتیب ۶۶/۵٪، صفر و صفر به دست آمد. با افزایش بیشتر pH به ۱۱، کارایی قدری افزایش و به ۱۳/۵٪ رسید. در تمامی نمونه‌ها در پایان ۳۰ min کارایی فرایند در تمام نمونه‌ها به بالای ۹۰٪ رسید. pH بهینه در این مطالعه ۳ انتخاب شد. هم زمان با انجام فرایند میزان تغییرات pH در خلال فرایند اندازه‌گیری شد. نتایج این بخش از پژوهش در نمودار ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فرایند مذکور در طی عملیات حذف رنگ باعث تغییر pH در نمونه‌های مورد مطالعه شده است. بیشترین تغییرات pH در ۵ min ابتدایی بود. تغییرات pH به صورت کاهشی بود؛ به طوری که برای نمونه با pH اولیه ۳ و ۵ در پایان ۳۰ min واکنش، pH نهایی به ترتیب به ۱/۹ و ۲/۸ رسید. این در صورتی بود که در pH اولیه ۱۱، در پایان ۳۰ min از واکنش pH نهایی ۱۱/۲ مشاهده گردید.

تأثیر تغییرات ولتاژ در کارایی فرایند

تأثیر تغییرات ولتاژ در محدوده ۱ تا ۱۵ V در کارایی فرایند در نمودار ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که از نمودار مشخص است، افزایش ولتاژ از ۱ تا ۱۰ V کارایی فرایند در حذف رنگ را به طور چشم‌گیری افزایش داد؛ به طوری که در ولتاژهای ۱، ۲/۵، ۵ و ۱۰ V در پایان ۲ min از واکنش به ترتیب صفر، ۶۵، ۹۰ و ۹۸/۲

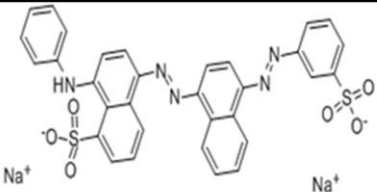
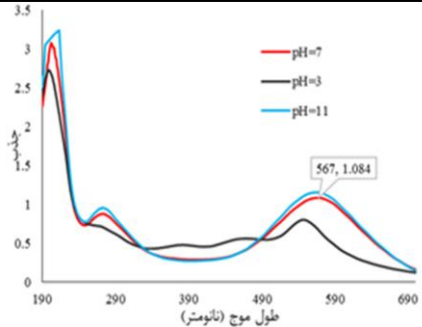
مقادیر جذب رنگ باقی مانده در نمونه‌ها در طول موج ۵۶۷ nm اندازه‌گیری شد. برای بررسی تأثیر pH بر این طول موج، همین عملیات برای نمونه‌ایی با pH برابر ۳ صورت گرفت. اسکن طول موج نشان داد تغییر pH باعث جابه‌جایی و کاهش پیک می‌شود؛ لذا، برای قرائت تمامی نمونه‌های گرفته شده، pH به روی ۷ تنظیم و سپس جذب آنها قرائت گردید. نتایج مربوط به این اسکن و مشخصات کلی رنگ اسید بلو ۱۱۳ در جدول ۱ نشان داده شده است. برای تبدیل مقادیر جذب به غلظت بر مبنای mg/L؛ منحنی استاندارد غلظت-جذب تهیه شد. در خلال نمونه برداری میزان تغییرات pH ثبت شد. به منظور مشخص شدن تغییرات ایجاد شده در ساختار ترکیب رنگی در شرایط بهینه، اسکن طول موج در محدوده ۱۹۰ تا ۷۰۰ nm انجام شد، برای اسکن طول موج، در این محدوده طول موج از سل کوارتز استفاده شد.

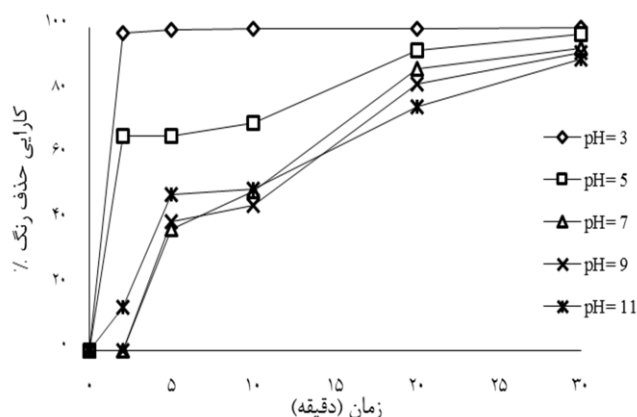
یافته‌ها

تأثیر تغییرات pH اولیه در کارایی فرایند و تأثیر فرایند در pH نهایی

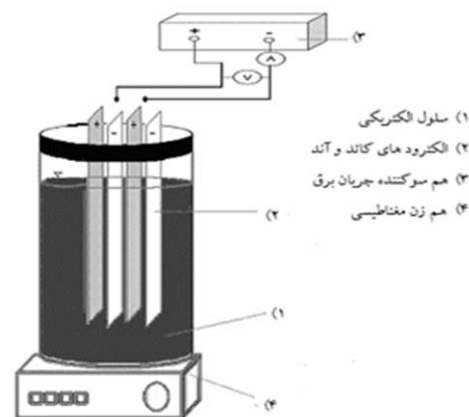
نتایج حاصل از تأثیر pH در میزان حذف رنگ در نمودار ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است؛ بیشترین کارایی فرایند در حذف رنگ، مربوط به pH برابر ۳ است. در این pH بعد از ۲ min از زمان واکنش کارایی فرایند در حذف رنگ برابر ۹۸/۲٪ به

جدول ۱: مشخصات رنگ اسید بلو ۱۱۳

| نام شیمیایی | Acid Blue 113 | اسکن طول موج رنگ با غلظت ۵۰ mg/L |
|----------------|---|--|
| ساختار مولکولی |  |  |
| ساختار شیمیایی | $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$ | |
| جرم مولکولی | ۶۸۱/۶۵ g/mol | |
| نام دیگر | Acid Fast Blue 5R | |



نمونه ۱: تأثیر pH بر کارایی فرایند (رنگ $S_2O_8^{2-}$ ، 100 mg/L ، Na_2SO_4 ، 100 mg/L ، ولتاژ 10 V)



شکل ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در فرآیند

حاکی از کاهش کارایی فرایند با افزایش غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ بود؛ به طوری که با افزایش غلظت اولیه رنگ از 100 mg/L به 250 mg/L در پایان 2 min از فرایند کارایی از $98/2$ به 91 ٪ کاهش پیدا کرد. افزایش غلظت رنگ به 500 و 1000 mg/L کارایی حذف رنگ را در پایان 2 min از فرایند به 8 و صفر٪ رساند. در این شرایط و در پایان زمان ماند 30 min کارایی حذف رنگ تنها به 28 و 17 ٪ رسید.

برای مشخص کردن اثر هم افزایی اجزای شرکت کننده در فرایند، ۸ نمونه مجزا تهیه شد. نمونه اول، دوم و نمونه سوم به ترتیب به بررسی تأثیر مجزای pH، الکترولیت Na_2SO_4 و $S_2O_8^{2-}$ در حذف رنگ اختصاص داشت. در ادامه نمونه‌هایی به منظور بررسی تأثیر کاربرد $S_2O_8^{2-}$ در حضور الکترولیت، فرایند الکتروشیمیایی در حضور و عدم حضور الکترولیت و فرایند در شرایط بهینه‌ی خود و در حضور و عدم حضور الکترولیت تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت، زمان ماند در تمام نمونه‌ها 20 min بود. نتایج در غالب نمودار ۷ به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. فرایند مجزای $S_2O_8^{2-}$ در پایان تنها در حدود 17 ٪ از رنگ را حذف کرد. در همین شرایط فرایند الکتروشیمیایی در حضور الکترولیت با الکتروکاتد تنها 31 ٪ کارایی داشت؛ این در حالی بود که، تلفیق این دو فرایند قادر به حذف $99/8$ ٪ رنگ بود. این نتایج حاکی

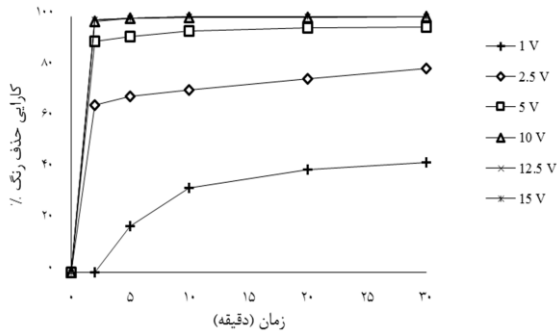
از رنگ حذف شد، افزایش ولتاژ از 10 تا 15 V تأثیری در افزایش کارایی رنگ نداشت. همچنین در ولتاژهای 10 تا 15 V کارایی حذف رنگ بعد از 5 min از زمان واکنش ثابت شد، با توجه به این نتایج ولتاژ بهینه در این مطالعه برابر 10 V انتخاب گردید.

تأثیر تغییرات غلظت $S_2O_8^{2-}$ در کارایی فرایند

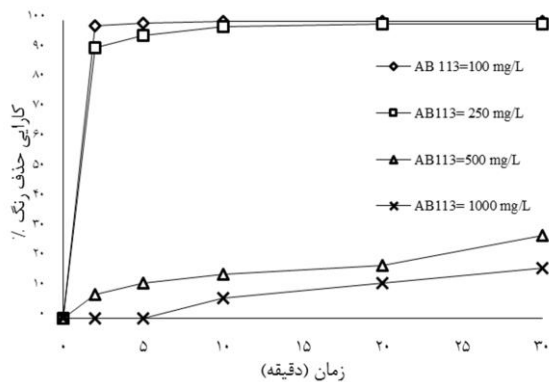
تأثیر غلظت‌های مختلف $S_2O_8^{2-}$ در محدوده 25 تا 1000 mg/L در فرایند در کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مرحله از مطالعات در غالب نمودار ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات غلظت این ترکیب به عنوان عامل اصلی تولید $SO_4^{\bullet-}$ ، تأثیر شگرفی در کارایی حذف رنگ داشت؛ به طوری که در غلظت‌های $S_2O_8^{2-}$ برابر 25 ، 50 ، 75 و 100 mg/L کارایی فرایند بعد از 2 min به ترتیب 37 ، 79 ، 89 و $98/2$ ٪ به دست آمد. با افزایش غلظت $S_2O_8^{2-}$ به 150 mg/L کارایی حذف رنگ بدون تغییر چشم‌گیری به 99 ٪ رسید. با افزایش غلظت $S_2O_8^{2-}$ به 500 و 1000 mg/L ، بعد از پایان 2 min کارایی فرایند با کاهش همراه بود و در حدود 95 ٪ از رنگ حذف شد. غلظت $S_2O_8^{2-}$ برابر 150 mg/L غلظت بهینه این ماده انتخاب شد.

تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ در کارایی فرایند

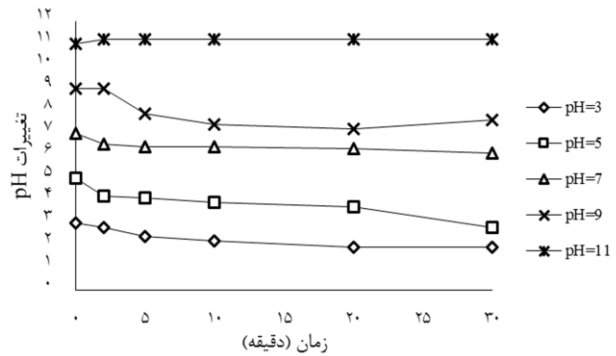
تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ بر کارایی فرایند در نمودار ۵ نشان داده شده است. نتایج



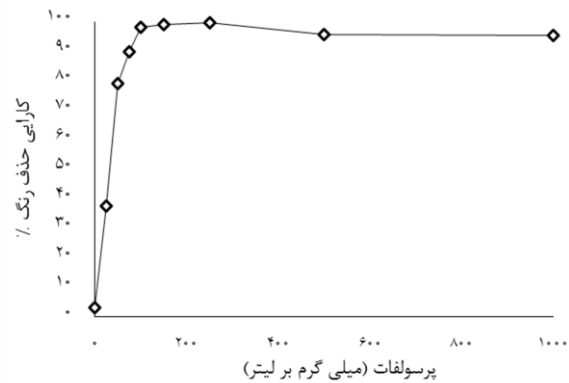
نمودار ۳: تأثیر ولتاژ بر کارایی فرایند (رنگ ۱۰۰ mg/L، $S_2O_8^{2-}$ ۱۵۰ mg/L، Na_2SO_4 ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۳)



نمودار ۵: تأثیر غلظت رنگ بر کارایی فرایند ($S_2O_8^{2-}$ ۱۵۰ mg/L، ولتاژ ۱ V، Na_2SO_4 ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۳)

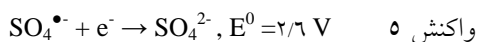
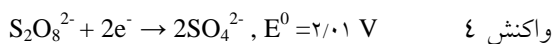


نمودار ۲: تأثیر فرایند بر تغییرات pH نمونه‌ها (رنگ ۱۰۰ mg/L، $S_2O_8^{2-}$ ۱۵۰ mg/L، ولتاژ ۱۰ V، Na_2SO_4 ۱۰۰ mg/L)



نمودار ۴: تأثیر غلظت $S_2O_8^{2-}$ بر کارایی فرایند (زمان ماند ۰.۲ min، رنگ ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۱۰ V، Na_2SO_4 ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۳)

آنیون $S_2O_8^{2-}$ در آب شکل می‌گیرد (واکنش ۴). آنیون $S_2O_8^{2-}$ قدرت اکسیداسیون کمی داشته و در دمای محیط با سرعت کمی قادر به اکسیداسیون ترکیبات آلی است. به همین دلیل فعال سازی پرسولفات با فرایندهای شیمیایی و یا روش‌های حرارتی برای تولید رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ لازم است (واکنش ۵) (۲۰).



در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و فرایندهای الکتروشیمیایی، تأثیر گذارترین پارامتر در راهبری و کارایی فرایند، pH محلول است. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته با $S_2O_8^{2-}$ که از Fe^{2+} برای فعال سازی و تولید رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ استفاده می‌شود، pH هم بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و هم بر واکنش‌های $S_2O_8^{2-}$ با آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد (۲۱). در مورد تأثیر pH بر تعیین گونه و حالت آهن موجود در محلول، با افزایش تدریجی

از تأثیر مثبت ۵۱٪ حضور $S_2O_8^{2-}$ در تلفیق این دو فرایند با هم بود. همچنین نتایج حاکی از تأثیر ناچیز حضور الکتروولیت در فرایند بود.

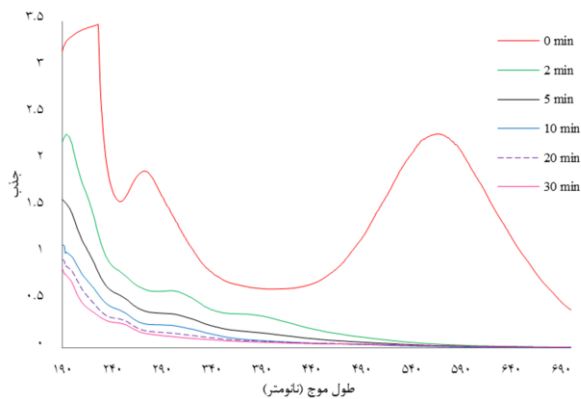
بررسی طیف UV-Vis تجزیه رنگ در زمان‌های

مختلف و در شرایط بهینه فرایند

تغییرات ایجاد شده در اسکن طول موج رنگ اسید بلو ۱۱۳ در فرایند در نمودار ۸ نشان داده شده است. نتایج حاکی از تغییر ساختاری رنگ با گذشت زمان ماند بود. هر سه پیک موجود در ساختار رنگ اسید بلوی ۱۱۳ که به ترتیب مربوط به طول موج‌های ۵۶۷، ۲۷۶ و ۲۰۳ nm است، با گذشت زمان روند کاهشی داشت. در این میان پیک مربوط به طول موج ۵۶۷ nm (گروه آزو) بیشترین کاهش و کمترین کاهش مربوط به طول موج ۲۰۳ nm (حلقه‌های مقاوم رنگ اسید بلو ۱۱۳) بود.

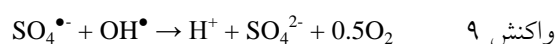
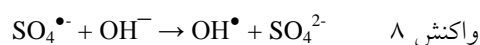
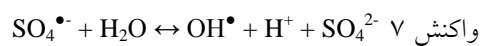
بحث

زمانی که نمک پرسولفات در آب قرار می‌گیرد،

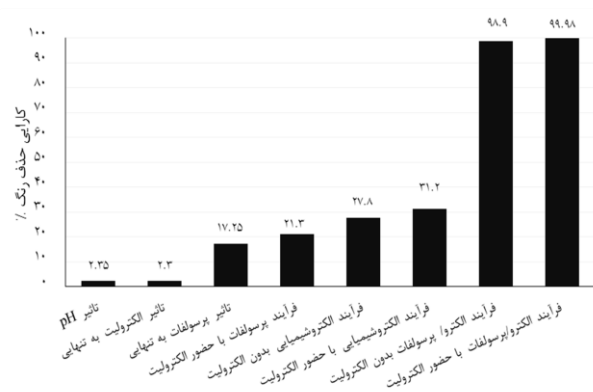
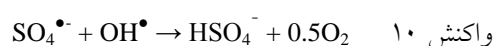


نمودار ۷: طیف UV-Vis تجزیه اسید بلو ۱۱۳ در در فرایند (pH برابر ۳، $S_2O_8^{2-}$ ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۱۰ V، رنگ ۱۰۰ mg/L Na_2SO_4)

آن جایی که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون OH^\bullet به شدت کاهش پیدا می‌کند، کارایی فرایند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می‌کند. همچنین از نظر میزان پایداری رادیکال در محیط آبی، پایداری رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ از OH^\bullet بسیار بیشتر است (۲۰). یکی دیگر از واکنش‌های ناخواسته که در pH های بالا رخ می‌دهد، واکنش ربایشی رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ و OH^\bullet با هم است. این واکنش نیز به نوبه خود کارایی فرایند را دچار کاهش بیشتری می‌کند. چرا کس سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می‌شود (واکنش ۹) (۱۲، ۲۴).

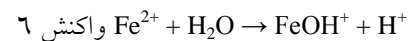


وقوع برخی واکنش‌ها در طول فرایند باعث تغییر pH در تمام نمونه‌ها شد. این واکنش‌ها می‌تواند باعث کاهش بیشتر pH سیستم اکسیداسیون شود. $SO_4^{\bullet-}$ طبق واکنش ۷ و ۸؛ تمایل به تولید H^+ و مصرف OH^- دارد. نتیجه این دو واکنش، کاهش pH محیط آبی است. همچنین از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای تفکیک HSO_4^- در آب، یون‌های H^+ ایجاد می‌گردد؛ که این واکنش‌ها نیز باعث کاهش بیشتر pH می‌گردد (واکنش های ۱۰-۱۲) (۲۳، ۲۵).



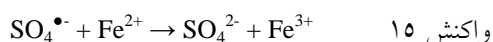
نمودار ۶: هم افزایی اجزای شرکت کننده در فرایند (pH برابر ۳، زمان فرایند min ۲۰، $S_2O_8^{2-}$ ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۱۰ V، رنگ ۱۰۰ mg/L Na_2SO_4)

pH از شرایط اسیدی به محدوده قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم اکسیداسیون، به حالت Fe^{3+} تغییر گونه می‌دهد؛ و از آنجایی که تنها Fe^{2+} قادر به فعال سازی $S_2O_8^{2-}$ است، با کاهش نسبت Fe^{2+} به Fe^{3+} کارایی فرایند به مقدار قابل توجه کاهش پیدا می‌کند. این نتایج در رابطه با کاربرد معرف فتون نیز صادق است. همچنین در pH های بالای ۴، حالیت Fe^{2+} باقی مانده در محلول کاهش و آهن به حالت کلوئیدی در می‌آید. این پدیده نیز به نوبه خود کارایی را کاهش می‌دهد (واکنش ۶) (۱۸، ۲۲)

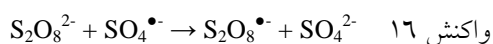


با افزایش بیشتر pH، به بالای ۹، گونه‌های اوکسی هیدروکسیدهای فریک ($Fe(OH)_3^\bullet$ ، $Fe(OH)_4^-$ ، $FeOH^{3+}$) و $(Fe_2(OH)_3)^{4+}$ تولید می‌گردد. این گونه از آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال سازی $S_2O_8^{2-}$ دارند (۲۳). محصول فعال سازی $S_2O_8^{2-}$ با Fe^{2+} که به تولید رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ منجر می‌شود، می‌تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند و واکنش را به سمت تولید OH^\bullet سوق دهد. این واکنش‌ها در شرایط قلیایی بیشتر اتفاق می‌افتد (واکنش های ۷ و ۸). لذا، عامل اصلی تعیین رادیکال غالب در فرایند، کاملاً به pH مرتبط است. در pH های زیر ۷، به خصوص ۳ تا ۵، برتری با رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ است (واکنش ۳). در pH بین ۷ تا ۹، حضور هر دو رادیکال را می‌توان مشاهده کرد (واکنش ۷). در شرایط بسیار قلیایی به خصوص، pH های بالای ۱۲، رادیکال OH^\bullet برتری دارد (واکنش ۸). از

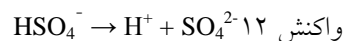
می‌شود. این احیا در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد (۲۸). وانگ و همکاران (۲۹) در فرایند الکترو/آهن دو ظرفیتی/اوکسن (Oxone) از ورقه‌های آند آهن برای فعال سازی Oxone و اکسیداسیون ۲ و ۴ و ۵-تری کلروفنوکسی استیک استفاده کردند. Oxone شامل ترکیب $(2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4)$ بوده که هر یک mol از این ترکیب می‌تواند ۲ mol از HSO_5^- تولید کند؛ که بعد از فعال سازی، $SO_4^{\bullet-}$ تولید می‌شود. در این مطالعه از الکتروکاتود Ti/RuO_2-IrO_2 به عنوان کاتد استفاده شد. البته، افزایش غلظت Fe^{2+} از مقادیر مشخص نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد؛ بلکه، از معایب این افزایش غلظت می‌توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرایند با پدیده جذب رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ با Fe^{2+} اشاره کرد (واکنش ۱۵) (۳۰، ۳۱).



در رابطه با غلظت مصرفی $S_2O_8^{2-}$ ، تأثیر بر کارایی حذف آلایندة مورد نظر می‌تواند به صورت دوگانه ظهور کند. افزایش غلظت این ماده اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلایندة را افزایش نمی‌دهد؛ بلکه، به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ موجود در محلول آبی، باعث کاهش کارایی فرایند خواهد شد. واکنش ۱۶ این موضوع را بهتر نشان می‌دهد (۳۲).

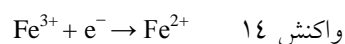
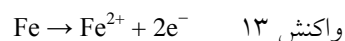


لذا، در این مطالعه غلظت $150 \text{ mg/L } S_2O_8^{2-}$ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. در اکثر مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی، افزایش غلظت آلایندة مورد مطالعه با کاهش کارایی فرایند همراه بوده است. برای این بحث، دلایل متفاوتی وارد است؛ از جمله کاهش نسبت رادیکال تولیدی به غلظت آلایندة و دیگری افزایش مواد حد واسط که تمایل به مصرف رادیکال دارند (۱۹). در بیشتر مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات رنگی با فرایند اکسیداسیون با $S_2O_8^{2-}$ فعال شده با آهن در بحث مربوط به بررسی طیف UV-Vis تجزیه رنگ در زمان‌های



علی خان و همکاران (۲۶) در یک مطالعه مقایسه-ایی با عنوان اکسیداسیون تخریبی آتراین در محلول‌های آبی با فرایندهای $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ، $UV/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ و $UV/HSO_5^-/Fe^{2+}$ ؛ بهترین pH در فرایند $UV/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ را ۳ به دست آوردند. رآئو و همکاران (۲۷) با فرایند $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ به بررسی تجزیه کاربامازپین پرداختند. pH بهینه در فرایند برابر ۳ به دست آمد و همچنین مشخص شد فرایند مذکور باعث کاهش pH نمونه‌ها می‌شود. رومرو و همکاران (۲۰) در مطالعه ایمی به حذف دیورون با $S_2O_8^{2-}$ فعال شده با Fe^{2+} در سه محدوده pH برابر؛ ۳، ۵ و ۸ پرداختند، افزایش pH کارایی فرایند در حذف آلایندة را کاهش داد. در این مطالعه کاهش pH در خلال فرایند گزارش شد.

از آن جایی که در فرایند، تنها منبع حضور یون-های Fe^{2+} برای فعال سازی $S_2O_8^{2-}$ در راکتور، الکتروکاتود آند آهن بود؛ تعیین میزان و غلظت یون‌های آهن آزاد شده از الکتروکاتود آند آهن (واکنش ۱۳) و انجام فرایند دوباره سازی یون‌های Fe^{2+} از طریق احیای مداوم یون‌های Fe^{3+} در سطح کاتد (واکنش ۱۴) با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل شد (۱۹، ۲۵).



بعد از فعال سازی $S_2O_8^{2-}$ با یون‌های Fe^{2+} ، آهن اکسید و به فرم Fe^{3+} در می‌آید؛ لذا، به دلیل فقدان فعال ساز اصلی، نیاز به استفاده زیاد و دائمی Fe^{2+} خواهد بود. این امر تولید لجن را افزایش و از نظر هزینه هم روشی گران محسوب می‌گردد. یکی از روش‌های کاهش هزینه-های مربوط به تولید و احیای مجدد آهن، تلفیق فرایند $S_2O_8^{2-}$ با روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آند آهن است. به این ترتیب آهن به طور مداوم از طریق الکتروکاتود-های آند آهن تولید و بعد از اکسید شدن به Fe^{3+} از طریق احیای کاتدی در سطح الکتروکاتود به فرم Fe^{2+} تبدیل

$S_2O_8^{2-}$ بر کارایی فرآیند دو گانه بود. با افزایش غلظت $S_2O_8^{2-}$ از ۲۵ به ۱۵۰ mg/L کارایی حذف رنگ افزایش یافت؛ این در حالی بود که با افزایش غلظت $S_2O_8^{2-}$ از ۵۰۰ به ۱۰۰۰ mg/L کارایی فرایند کاهش یافت. همچنین نتایج حاکی از تأثیر فرایند بر pH محیط آبی در خلال فرایند بود. نتایج نشان داد تلفیق فرایند $S_2O_8^{2-}$ با فرایند الکتروشیمیایی؛ به منظور تولید الکتریکی آهن و فعال سازی پرسولفات، دارای توانایی بیشتری در مقایسه با استفاده مجزا از این فرایندها است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان به جهت حمایت‌های مالی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مختلف در شرایط بهینه، قبل از شروع فرایند در ساختار رنگ سه پیک مشاهده می‌شود. این پیک‌ها مربوط به گروه رنگ زا و حلقه‌های آروماتیک است. در مطالعه‌ی رنگ ژو و همکاران (۱۸) در ساختار رنگ آزو نارنجی G سه پیک موجود در ساختار رنگ، شامل طول موج‌های ۴۷۸، ۳۲۸ و ۲۵۹ nm بود. پیک ۲۵۹ nm و ۳۲۸ nm مربوط به حلقه‌های آروماتیک و پیک ۴۷۸ nm مربوط به عامل رنگ‌زای باند آزو بود. در این مطالعه نیز پیک مربوط به باند آزو با سرعت بیشتری نسبت به پیک حلقه‌های آروماتیک کاهش پیدا کرد.

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان داد؛ کارایی فرایند، با افزایش pH کاهش می‌یابد. تأثیر غلظت

References

- Karimi A, Mahdizadeh F, Eskandarian M. Enzymatic in-situ generation of H_2O_2 for decolorization of Acid Blue 113 by fenton process. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2012;18(1):89-94.
- Li M, Li JT, Sun HW. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. *Ultrason Sonochem*. 2008;15(1):37-42.
- Martínez SS, Uribe EV. Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the electroFenton process. *Ultrason Sonochem*. 2012;19(1):174-8.
- Ghoneim MM, El-Desoky HS, Zidan NM. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination*. 2011;274(1-3):22-30.
- Krishnakumar B, Swaminathan M. Solar photocatalytic degradation of Acid Black 1 with ZnO. *Indian Journal of Chemistry*. 2010;49(8):1035-40.
- Oh SY, Kang SG, Kim DW, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172(2-3):641-6.
- Oh SY, Kang SG, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Sci Total Environ*, 2010;408(16):3464-8.
- Rodriguez S, Santos A, Romero A, Vicente F. Kinetic of oxidation and mineralization of priority and emerging pollutants by activated persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 2012;213:225-34.
- Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Separation and Purification Technology*, 2012; 84:147-52
- Khataee A. Application of central composite design for the optimization of photo-destruction of a textile dye using UV/ $S_2O_8^{2-}$ process. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2009;11(4):38-45.
- Li SX, Hu W. Decolourization of Acid Chrome Blue K by Persulfate. *Procedia Environmental Sciences*, 2011;10, Part B:1078-84.
- Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Separation and Purification Technology*, 2014;122:41-6.
- Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe^0 in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2013;228:1168-81.
- Ghauch A, Tuqan AM. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/ H_2O systems: Kinetics and products. *Chemical Engineering Journal*, 2012;183:162-71.

15. Lin YT, Liang C, Chen JH. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere*, 2011; 82(8):1168-72.
16. Bennedsen LR, Muff J, Søgaaard EG. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. *Chemosphere*, 2012;86(11):1092-7.
17. Li H, Wan J, Ma Y, Wang Y, Huang M. Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7. *Chemical Engineering Journal*, 2014;237:487-96.
18. Xu XR, Li XZ. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separation and Purification Technology*, 2010;72(1):105-11.
19. 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;215-216:138-45.
20. Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal*, 2010;162(1):257-65.
21. Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009;85(3-4):171-9.
22. Masomboon N, Ratanatamskul C, Lu MC. Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *J hazard Mater*, 2010;176(1-3):92-8.
23. Zhou L, Zheng W, Ji Y, Zhang J, Zeng C, Zhang Y, Wang Q, Yang X. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system. *J Hazard Mater*, 2013;263, Part 2:422-30.
24. Kusic H, Peternel I, Ukc S, Koprivanac N, Bolanca T, Papic S, Loncaric Bozic A. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. *Chemical Engineering Journal*, 2011;172(1):109-21.
25. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/ Fe^{3+} /peroxydisulfate process. *Separation and Purification Technology*, 2013;117:18-23.
26. Khan JA, He X, Khan HM, Shah NS, Dionysiou DD. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/ H_2O_2/Fe^{2+} , UV// Fe^{2+} and UV// Fe^{2+} processes: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, 2013;218:376-83.
27. Rao YF, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. *J Hazard Mater*, 2014;268:23-32.
28. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/ Fe^{3+} /PMS process. *Chemical Engineering Journal*, 2014;244:514-21.
29. Wang YR, 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.
30. Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, Romero A, Santos A. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere*, 2014;101:86-92.
31. Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon JM. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci Total Environ*, 2014;472:800-8.
32. Liang C, Wang ZS, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, 2007;66(1):106-13.

Performance Evaluation of Advanced Electrochemical Oxidation Process With the Using Persulfate in Degradation of Acid Blue 113 from Aqueous Solutions

Ali Reza Rahmani

Faculty member of Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Sciences, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, I.R.IRAN

Jamal Mehr Ali Pour

MSc Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, I.R.IRAN

Nader Shabanlo

BS Student of Theoretical Chemistry, Bu-Ali-Sina University, Hamadan, I.R.IRAN

Firouzeh Zaheri

BS Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, I.R.IRAN

Yusef Poureshgh

PhD Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, I.R.IRAN

Amir Shabanlo*

MSc Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, I.R.IRAN

Received:08/07/2014, Revised:28/07/2014, Accepted:03/08/2014

Corresponding Author:

Amir Shabanlo, MSc Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, I.R.IRAN
E-mail: Shabanlo_a@yahoo.com

Abstract

Background: Usually, to produce radical sulfate, persulfate anions can be activated by heat, UV light and transition metals such as iron ions. The purpose of this study was investigation of performance of persulfate activated with iron produced by electrical method using iron anode electrode in degradation of Acid Blue 113 from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this study, a lab-scale electrochemical batch reactor equipped with four iron electrodes and a DC power supply was used for removing of Acid Blue 113. The effect of operating parameters such as initial pH, voltage, persulfate and initial Acid Blue 113 concentration were evaluated. Also, the amount of pH changes during the process, the synergistic effect of processes in the system and Acid Blue 113 UV-Vis spectrum analysis in optimal conditions was investigated.

Results: The results showed, initial pH of solution, initial concentration persulfate and applied voltage has a significant effect on dye removal. Dye removal efficiency was higher in acidic condition and decreased with increasing pH, So that, after 2 min of reaction at pH 3, voltage 10 V and 150 mg/L of persulfate, 98% of the dye was removed, at pH 5, 7, 9 and 11, after 2 min of reaction and in the same condition the dye removal efficiency was, 66, 0, 0 and 13.5%, respectively. With increasing voltage from 1 to 10 V, increased the dye removal efficiency. S₂O₈²⁻ at the end of 20 min of reaction, removed 17% of dye, at the same condition, electrochemical process with iron electrode had only 31% efficiency, but, the combination of these two processes could remove 99.8% of dye.

Conclusion: The use of S₂O₈²⁻ anions in an electrochemical reactor with iron electrodes can be increase the efficiency of process. Therefore, using this process can be promising process to industrial wastewater treatment.

Keywords: Radical sulfate, persulfate, electrochemical, iron electrode, Acid Blue 113