

حذف BPA از محلول های آبی با استفاده از روش انعقاد الکتریکی با الکترودهای آهن و بهینه سازی آن

سعید پرستار^۱، افشین ابراهیمی^۲، حامد محمدی^۱، نظام الدین منگلی زاده^۱،
ایمان پارسه^۳، نسیم رفیعی^۱، ریحانه باقری^۱، مجید هاشمی^{۴*}

^۱ پژوهشکده محیط زیست، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان،

دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

^۲ پژوهشکده محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری از بیماری های غیر واگیر، دانشیار دانشگاه علوم پزشکی اصفهان،

دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

^۳ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی بهبهان، بهبهان، ایران

^۴ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۹/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹

چکیده

زمینه و هدف: بیس فنل A (BPA) به عنوان یک آلاینده سمی زیست محیطی مطرح می باشد که می تواند از طریق فاضلاب های تصفیه نشده به اکوسیستم های آبی وارد شود. در این مطالعه فرآیند انعقاد الکتریکی که در تصفیه آب و فاضلاب در محدوده وسیعی کاربرد دارد برای حذف BPA بررسی شد. **مواد و روش ها:** کلیه آزمایش های مطالعه حاضر در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. اثر پارامترهای مختلف عملیاتی نظیر pH، فاصله الکترودها، غلظت الکترولیت، غلظت آلاینده، جریان الکتریکی فرآیند و زمان واکنش ارزیابی شدند. تمام آزمایشات در دمای آزمایشگاه (۲۵ درجه سلسیوس) و ولتاژ ۳۰ V انجام شدند. **یافته ها:** مطابق نتایج، غلظت BPA ۱۰ mg/L، جریان الکتریکی ۱۵۰۰ mA، pH برابر ۷ و فاصله الکترودها ۰/۵ cm شرایط بهینه حذف بود و در شرایط مختلف کارایی حذف حدود ۶۰ تا ۹۲ درصد بدست آمد. **نتیجه گیری:** با توجه به نتایج بدست آمده می توان به این نتیجه رسید که فرآیند الکتروکواگولاسیون با الکترودهای آهن در شرایط بهینه می تواند BPA را به طور قابل قبولی از محلول های آبی حذف نماید.

کلمات کلیدی: انعقاد الکتریکی، BPA، الکترودهای آهن، محلول های آبی

مقدمه

طیف وسیعی از فاضلاب‌های صنعتی در حال حاضر به محیط زیست وارد می‌شوند.^۱ فنل و مشتقات فنل در فاضلاب صنایع شیمیایی، پلاستیک، نفت و پتروشیمی وجود دارد.^{۲،۳} در این میان بیس فنل (BPA) A یا ۲-۲ بیس پروپان (۴) هیدروکسی فنیل) به عنوان یک آلاینده سمی زیست محیطی مطرح می‌باشد و ممکن است در دزهای پایین نیز خطرناک باشد.^{۴،۵} این ترکیب می‌تواند بدلیل ورود فاضلاب‌های تصفیه نشده به اکوسیستم‌های آبی وارد شود. به طور کلی، غلظت BPA در آب‌های سطحی از ۰/۵ تا ۰/۱ گرم در لیتر متفاوت است؛ ولی در برخی رودخانه‌ها به علت ورود فاضلاب‌های صنعتی تا حد ۰/۴ گرم در لیتر بالا می‌باشد.^{۶،۷} با توجه به موارد بالا حذف این ترکیب و کاهش BPA از محیط آبی ضروری است.

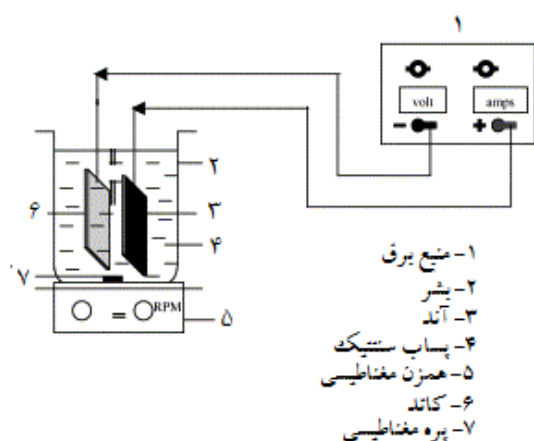
روش‌های مختلفی نظیر جذب سطحی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون مرطوب، تبادل یونی و کاهش بیولوژیکی برای تصفیه این نوع فاضلاب‌ها وجود دارد؛^{۸-۱۱} که غالب این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک، راندمان پایین و قابلیت کاربرد برای غلظت‌های محدودی از آلاینده‌ها می‌باشد.^{۱۳،۱۴} امروزه پژوهشگران به دنبال استفاده از فرایندهای جدید هستند که بتوانند با راهبری ساده آلاینده مورد نظر را با درصد بالایی حذف نموده و مشکلات زیست محیطی را کاهش دهد. از روش‌های جدید و مطرح در زمینه تصفیه آلاینده‌ها به ویژه آلاینده‌های آلی، فرایند انعقاد الکتروشیمیایی است. فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در تصفیه آب و فاضلاب در محدوده وسیعی کاربرد دارد و کارایی بالایی در حذف آلودگی‌های آلی، معدنی و پاتوژن‌ها دارد. این فرایند برای ناپایدار کردن ذرات سوسپانسیون، معلق و آلاینده‌های محلول می‌باشد.^{۱۵} در این فرایند از جریان الکتریسته برای پیش برد تصفیه

استفاده می‌شود. الکتروکواگولاسیون از صفحات جفت شده فلزی تشکیل شده است که طبق اصول الکتروشیمی، کاتد به‌عنوان اکسید کننده و آند بعنوان احیا کننده عمل می‌کنند.^{۱۷} صفحات رسانای فلزی بعنوان الکتروود قربانی بکار می‌روند و ممکن است کاتد و آند از یک جنس یا از جنس‌های مختلف باشند.^{۱۸} در الکتروکواگولاسیون توسط فرایند الکتروشیمیایی عواملی مانند یون‌های آهن و آلومینیوم تولید می‌شود که باعث خشی شدن بار الکتریکی آلاینده‌ها و ذرات کلوییدی و حذف آنها می‌شود. از مزایای این فرایند می‌توان به حجم کم لجن تولیدی، عدم نیاز به مواد شیمیایی، نیاز به فضای کوچک، هزینه سرمایه گذاری اندک و کاربرد راحت آن اشاره نمود.^{۱۹}

از جمله مطالعات انجام شده در این زمینه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: پارپت و همکاران طی مطالعه‌ای در سال ۲۰۰۲ بررسی الکتروشیمیایی اکسیداسیون-احیاء روی فورفورال در محیط آبی را انجام دادند که در آن از الکترودهای طلا، پلاتین، مس، سرب و نیکل استفاده کردند. بهترین نتایج در روی کاتدهای مس در pH برابر ۱۰ بدست آمد. تبدیل فورفورال با غلظت 0.25 mole/dm^3 ، ۵۰ درصد بود.^{۲۰} نتایج مطالعه انجام گرفته توسط ژونگو و همکاران در سال ۲۰۰۹ که از دو الکتروود آهن و آلومینیوم به منظور تصفیه فاضلاب صنایع نساجی با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون انجام گرفته بود نیز حاکی از آن است که استفاده از الکتروود آهن نتایج بهتری در حذف کدورت از آب در مقایسه با الکتروود آلومینیوم داشته است.^{۲۱} همچنین خطایی و همکاران طی مطالعاتی که در سال ۲۰۰۹ انجام دادند حذف آلاینده اسید بلو ۹ توسط فرایند الکتروکواگولاسیون را مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه پارامترهای شدت جریان الکتریکی، pH اولیه و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفته است و نشان می‌دهد که برای محلول حاوی ۱۲۰ میلی گرم در لیتر اسید بلو ۹ زمانی که pH برابر ۶، شدت جریان ۲۵ آمپر در مترمربع و زمان واکنش ۸ دقیقه است راندمان حذف

حذف BPA از محلول های آبی با استفاده از روش انعقاد الکتریکی با الکترودهای آهن و بهینه سازی آن

فاصله بهینه مشخص شود. این مرحله در شرایط جریان mA ۱۵۰۰، غلظت الکترولیت ۲/۵ g/L در غلظت ۱۰ mg/L از BPA به مدت ۶۰ دقیقه صورت پذیرفت. در مرحله بعد شدت جریان های ۱۵۰۰-۳۰۰ mA در زمان های ۱۰-۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله از pH و فاصله الکترودهای بهینه مرحله قبل و نیز شرایط مذکور در مرحله قبل استفاده گردید. در مرحله سوم اثر غلظت الکترولیت (g/L) ۲/۵-۰/۵ در غلظت های BPA (۱۰-۳۵ mg/L) در شرایط بهینه بدست آمده در مرحله اول و دوم مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت در این شرایط بهینه COD محلول مورد آزمایش قرار گرفت تا تغییرات COD ایجاد شده بوسیله تغییر BPA سنجش شود. در تمامی مراحل آزمایش از شدت جریان ۳۰ ولت استفاده شد.



شکل ۱: شماتیک راکتور انعقاد الکتریکی مورد استفاده در این مطالعه

تقریباً ۹۸ درصد است.^{۲۲} با توجه به جستجوهای صورت گرفته مطالعه‌ای مبنی بر حذف BPA با انعقاد الکتریکی توسط الکترودهای آهن حداقل در ایران انجام نگرفته است لذا هدف این مطالعه بررسی قابلیت فرآیند انعقاد الکتریکی در حذف BPA از محلول های آبی می باشد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از یک راکتور نوع منقطع و از جنس پلاکسی گلاس انتخاب شد که حاوی محلول سنتتیک BPA بود (شکل ۱). حجم کل راکتور الکتروشیمیایی ۱۰۰۰ میلی لیتر بوده و نمونه های مورد نیاز به صورت سنتتیک تهیه شدند. همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از مرک آلمان تهیه شدند. در هر مرحله از آزمایش از ۲ عدد الکترودهای آهن بصورت کاتد و آند استفاده شد. سطح الکترودهای کاتد و آند ۲×۲×۱۰ سانتی متر بود. این مجموعه به یک سیستم برق جریان مستقیم (DC) متصل است که می تواند ولتاژ مورد نیاز ۳۰ ولت را تهیه کند. تنظیم pH با استفاده از NaOH و H₂SO₄ ۰/۱ نرمال صورت گرفت. برای انجام این آزمایش ابتدا محلول BPA از طریق حل کردن مقداری مختلفی از آن با درجه خلوص نزدیک ۱۰۰ درصد در آب مقطر بدون یون بدست آمد. غلظت BPA در نمونه ها با توجه به مطالعات صورت گرفته در نظر گرفته شد.^{۲۳-۲۶} آزمایشات ابتدا در محدود pH های مختلف (۳-۱۱) و در فواصل ۰/۵-۲/۵ سانتی متر الکترودها انجام گرفت تا pH و

جدول ۱: مشخصات BPA^{۲۳} و^{۲۴}

ساختار شیمیایی	وزن مولکولی (g/mol)	حلالیت (mg/L)	LogKOW	pKa
	۲۲۸/۱	۱۲۰	۳/۳	۹/۶-۱۰/۲

دستورالعمل بطور هفتگی تهیه و دور از نور نگهداری شد).
سنجش COD نیز بر مبنای روش رنگ سنجی با استفاده از دستگاه اسپکترومتر انجام شد. تحلیل آماری نتایج نیز با استفاده از SPSS 16 انجام پذیرفت. تمام آزمایشات دو بار تکرار شدند. کارایی حذف BPA (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه شدند:

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

جایی که C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t (دقیقه) بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشد.

یافته‌ها

در این مطالعه بررسی اثرات متغیرهای مختلف بر کارایی حذف BPA با استفاده از انعقاد الکتریکی یا الکتروکواگولاسیون صورت گرفته است که به ترتیب به نتایج بدست آمده از مراحل ذکر شده در روش کار پرداخته می شود. در اولین مرحله متغیر pH در مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ و فاصله الکترودها در فواصل ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ سانتی متر در شرایط شدت جریان ۱۵۰۰ mA، غلظت الکترولیت g/L ۲/۵ و غلظت BPA برابر ۱۰ mg/l در زمان ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند. همان طوری که در شکل ۲ مشاهده می شود در این فرآیند بیشترین کارایی حذف در pH خنثی (۷/۳/۸ تا ۹/۲٪) و کمترین کارایی در pH برابر ۳ (۶۳٪ تا ۷۴/۲٪) بود. بررسی اثر فاصله الکترودها نیز نشان داد که کارایی فرایند در فاصله ۰/۵ سانتی متر بیش از فواصل ۱ تا ۲/۵ سانتی متر بود. بیشترین کارایی ۷۴/۲ تا ۹۲ درصد و کمترین آن که در فاصله ۲/۵ سانتیمتر بدست آمد ۶۳ تا ۷۳/۸ درصد بود.

در مرحله بعد، اثر تغییر شدت جریان (۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ میلی آمپر) و زمان الکترولیز (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. این مرحله در شرایط فاصله بهینه الکترودی ۰/۵ cm، pH بهینه ۷، غلظت BPA ۱۰ mg/L، غلظت کلرید سدیم ۲/۵ g/L اجرا شد.

نمونه‌ها قبل از سنجش، ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در حالت سکون قرار گرفتند، سپس تحت سانتریفوز (۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه) قرار گرفتند. بعد از هر مرحله از آزمایش الکترودها با اسید سولفوریک ۱ مولار و آب شستشو داده و تمیز شدند. الکترودهای تمام آزمایش‌ها در معرض دمای اتاق (۲۵ درجه سیلسیوس) با یک تنظیم کننده دما قرار گرفتند.

برای سنجش غلظت BPA باقیمانده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۰۴ نانومتر استفاده شد. اسکن طول موج برای تعیین حداکثر طول موج جذب BPA توسط دستگاه اسپکتروفتومتر انجام گرفت. سپس با استفاده از غلظت‌های مختلف منحنی استاندارد برای آن ترسیم شد تا غلظت معادل برای هر جذب تعیین شود. محلول هیدراکسید آمونیوم، محلول بافر فسفات، ۴-آمینو آنتی پیرین و پتاسیم فروسیانید مواد مورد استفاده برای تعیین BPA با اسپکتروفتومتر بودند که طبق دستورالعمل زیر تهیه شدند.^{۳۳}

۱- محلول هیدروکسید آمونیوم ۰/۵ نرمال
۳۵ میلی‌لیتر محلول غلیظ آمونیاک به کمک آب مقطر به حجم ۱ لیتر رسانده شد.
۲- محلول بافر فسفات
۱۰۴/۵ گرم دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات و ۷۲/۳ گرم پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات در آب مقطر حل و سپس حجم محلول تا سقف ۱ لیتر رقیق گردید. pH محلول تهیه شده باید ۶/۸ باشد.

۳- معرف ۴-آمینوآنتی‌پیرین
۲ گرم از ماده شیمیایی مذکور در آب مقطر حل و توسط آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد (این محلول طبق دستورالعمل روزانه تهیه گردید).

۴- معرف پتاسیم فروسیانید
۸ گرم از معرف فوق در آب مقطر حل و به کمک آب مقطر تا سقف ۱۰۰ میلی لیتر رقیق گردید (این محلول طبق

کارایی حذف با افزایش زمان الکترولیز بیشتر شده است و بیشترین حذف در شدت جریان ۱۵۰۰ mA بسته به زمان واکنش ۷۴/۱ تا ۹۱/۱ درصد و کمترین کارایی ۶۰/۷ تا ۷۹/۵ درصد به دست آمده است. همچنین در این مرحله مشخص شد که با افزایش شدت جریان کارایی حذف افزایش می یابد و بیشترین کارایی (بسته به شدت جریان ۷۹/۵ تا ۹۱/۱ درصد) در زمان واکنش ۶۰ دقیقه بدست آمد (شکل ۳). در آخرین مرحله (شکل ۴) اثر تغییرات غلظت BPA و الکترولیت بر کارایی فرآیند بررسی شد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، این مرحله در تمام شرایط بهینه بدست آمده در مراحل قبل (جریان ۱۵۰۰ mA، غلظت BPA ۱۰ mg/L، زمان ۱۰ دقیقه، pH برابر ۷، فاصله الکترودها ۰/۵ cm) انجام شد و مشخص شد که کارایی حذف با افزایش غلظت از ۱۰ به ۳۵ میلی گرم بر لیتر در غلظت الکترولیت ۲/۵ g/L از ۹۲/۳ تا ۷۸/۲ درصد کاهش یافت. همچنین با افزایش غلظت الکترولیت، کارایی حذف روند افزایشی نشان داد (۸۷/۲ تا ۹۲/۳٪ در غلظت ۱۰ mg/L BPA). ضمن اینکه COD این محلول نیز در زمان ماندهای ذکر شده و در شرایط بهینه بدست آمده در آزمایشات قبلی بررسی شد و همان طور که در شکل ۵ آورده شده است با افزایش زمان ماند کارایی حذف COD به طور مستقیم افزایش یافت. بیشترین حذف COD ۶۹/۲ درصد بدست آمد.

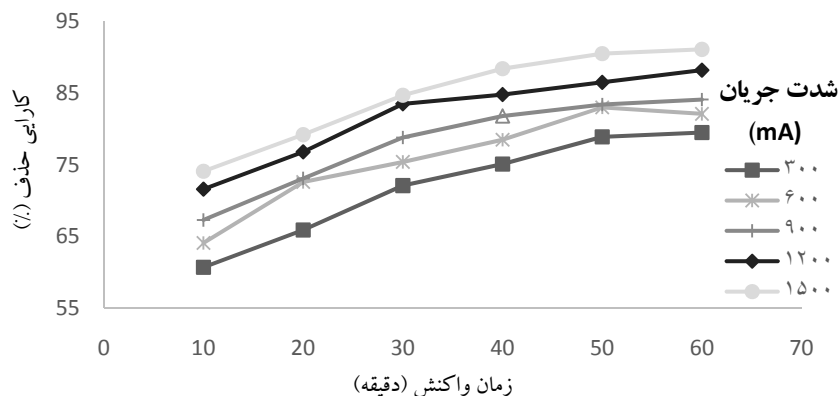
کارایی حذف (%)

فاصله الکترودها (cm)	pH ۳	pH ۵	pH ۷	pH ۹	pH ۱۱
0.5	74	85	92	83	77
1	73	83	89	83	75
1.5	69	80	89	76	71
2	69	78	82	73	68
2.5	63	74	74	71	66

فاصله الکترودها (cm)

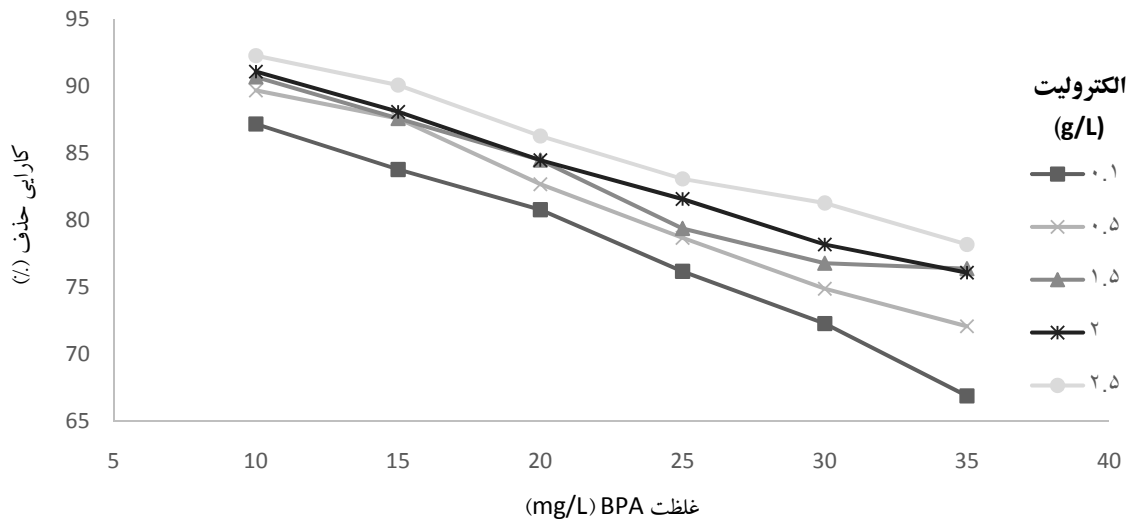
شکل ۲: تغییرات کارایی حذف در pH ها و فواصل مختلف الکترودها

(اختلاف پتانسیل ۳۰V، جریان ۱۵۰۰ mA، غلظت BPA ۱۰ mg/L، الکترولیت ۲/۵ g/L، زمان ۶۰ دقیقه)

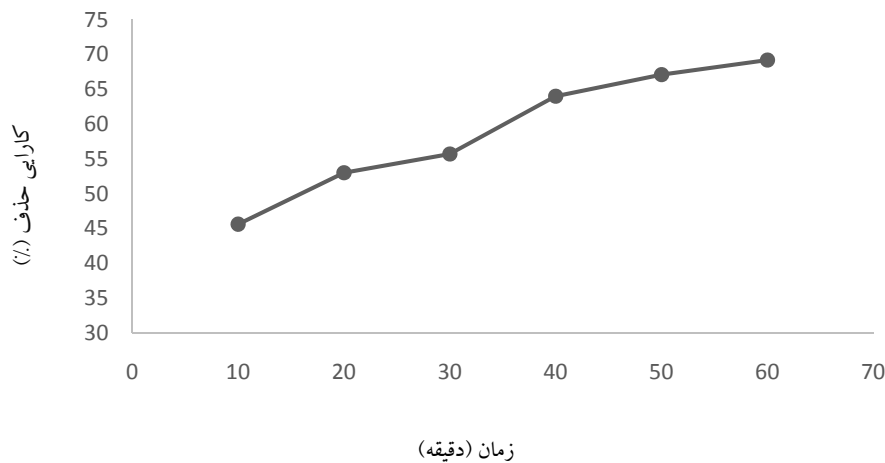


شکل ۳: اثر شدت جریان فرآیند در زمان های مختلف الکترولیز بر کارایی فرآیند

(اختلاف پتانسیل ۳۰ V، pH برابر ۷، فاصله الکترودها ۰/۵ cm، الکترولیت ۲/۵ g/L، غلظت BPA ۱۰ mg/L)



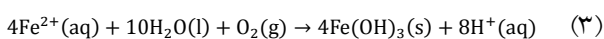
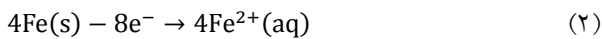
شکل ۴: اثر غلظت های مختلف الکترولیت و BPA بر کارایی فرآیند (اختلاف پتانسیل ۳۰ V، pH برابر ۷، فاصله الکترودها ۰/۵ cm، جریان ۱۵۰۰ mA، زمان ۶۰ دقیقه)



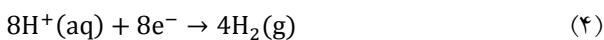
شکل ۵: کارایی حذف COD در شرایط بهینه (pH برابر ۷، فاصله الکترودها ۰/۵ cm، جریان ۱۵۰۰ mA، الکترولیت ۲/۵ g/L، غلظت BPA ۱۰ mg/L)

مکانیسم ۱:

واکنش های آندی:



واکنش کاتدی:



بحث

مروری بر مکانیسم های عمل الکترودهای آهن

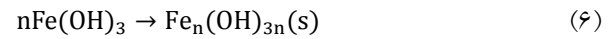
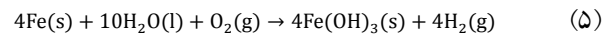
به طور کلی وقتی الکترود آهن به جریان برق متصل می شود، Fe(OH)_n تشکیل می شود که n برابر با ۲ یا ۳ است. این دو مکانیسم پیشنهادی بصورت زیر می باشند:^{۲۷}

داد و با افزایش و کاهش آن کارایی حذف BPA کاهش یافت (شکل ۲). معمولاً رسوب یک آلاینده در یک pH خاص شروع می شود.^{۲۹} در یک محدوده pH بهینه بیشترین مقدار هیدراکسید فریک ($Fe(OH)_3$) تشکیل می شود که منجر به کارایی های بالای حذف می شود. از طرفی در pH های پایین تر، پروتون ها در محلول در کاتد به H_2 احیاء شده و همین نسبت از یون های هیدراکسید در جایی که $Fe(OH)_2^+$ و $Fe(OH)_2^{2+}$ تولید می شوند، نمی توانند تشکیل پیدا کنند و مقادیر با حلالیت بالاتر از رسوب $Fe(OH)_3$ جلوگیری می کند.^{۳۰}

نکته حایز اهمیت این است که از آنجایی که الکتروده آهن در pH نزدیک خنثی بهتر عمل می کند و pH خنثی برای دفع پساب به محیط های مختلف مناسب است، این می تواند یک امتیاز مثبت کاربردی برای این الکتروده محسوب شود. مطالعه Yuksel و همکاران در حذف زنگ reactive orange 84 و بذرافشان و همکاران در حذف فنل توسط الکترودهای آهن به نتایج مشابهی دست یافتند.^{۳۰ و ۳۱} اما بذرافشان در مطالعه خود روی حذف کروم با استفاده از الکترودهای آهن مشاهده کردند که در غلظت اولیه 500 mg/l ، کارایی حذف آن در pH اولیه ۳ بیشتر از pH های ۷ و ۱۰ بود. توجه آنها به این شکل بود که زمانی که pH اولیه کمتر از ۷ است یک افزایش pH رخ می دهد و آن به علت آزاد شدن CO_2 از فاضلاب به دلیل تلاطم حباب H_2 است.^{۳۲}

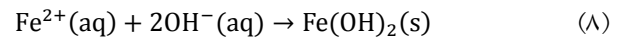
همچنین نتایج این مطالعه مشخص کرد که تأثیر فاصله الکترودها نیز نقش نسبتاً مهمی را در الکتروکواگولاسیون بازی می کند. با افزایش فاصله از ۰/۵ تا ۲/۵ سانتی متر کارایی حذف BPA را از حدود ۹۲ به ۷۳/۸ درصد کاهش داد. این به خاطر این واقعیت است که با افزایش در فاصله بین الکترودها، زمان حرکت و گردش یون های هیدراکسید کاهش پیدا می کند. این کار منجر به کاهش در جذب الکترواستاتیک می شود که باعث تشکیل کمتر فلاک های مورد نیاز برای انعقاد آلاینده

واکنش کلی:

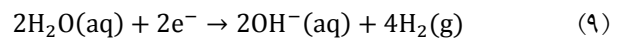


مکانیسم ۲:

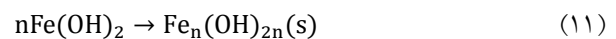
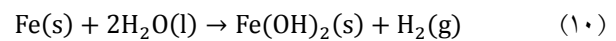
واکنش های آندی:



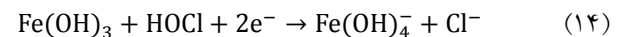
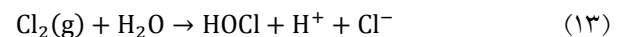
واکنش کاتدی:



واکنش کلی



واکنش اکسیداسیون زنجیره ای بوسیله NaCl



هیدراکسید فلزی نامحلول آهن در فاز آبی به صورت یک سوسپانسیون باقی مانده که آلاینده ها را از فاضلاب از طریق مکانیسم های ترسیب و جذب حذف می کند. علاوه بر این ها، NaCl میزان تولید هیدراکسید تک هسته ای و چند هسته ای را از طریق واکنش زنجیره ای (معادلات ۱۲-۱۴) افزایش داده و حذف آلاینده را بهبود می بخشد. همچنین اگر پتانسیل آند به اندازه کافی بالا باشد، واکنش های ثانویه از قبیل اکسیداسیون مستقیم ترکیبات آلی ممکن است رخ دهد. کلر نیز می تواند برخی از ترکیبات آلی را اکسید کند.^{۲۸}

تأثیر pH و فاصله الکترودها از هم بر کارایی حذف

BPA

pH محلول یک پارامتر عملیاتی مهم در فرایند انعقاد الکتریکی است.^{۳۱} در مطالعه حاضر به منظور بررسی اثر pH محلول روی حذف BPA آزمایشات با تنظیم pH اولیه در فاصله ۳-۱۱ بررسی شدند. بیشترین کارایی در pH خنثی رخ

بررسی شد. با توجه به شکل ۳ مشخص که تا زمان ۵۰ دقیقه کارایی حذف رشد خوبی داشته اما بتدیج تا دقیقه ۶۰ شیب منحنی کمتر شده است. در اصل هیدراکسیدهای فلزی انحلال آند تشکیل می شوند. در شرایط ثابت متغیرهای دیگر، با افزایش زمان الکترولیز تعداد هیدراکسیدهای آهن افزایش می یابد. برای یک زمان الکترولیز طولانی، افزایش در تولید فلاکها باعث افزایش کارایی حذف آلاینده می شود. اما معمولاً از یک زمان بهینه بیشتر دیگر تعداد فلاک های موجود جهت حذف آلاینده به اندازه کافی افزایش نمی یابد. روند زمان ماند و کارایی حذف ترکیبات مختلف در مطالعات مختلف در مقایسه با مطالعه حاضر روند مشابهی است اما زمان های الکترولیز متفاوت است بدین صورت که در برخی از مطالعات زمان الکترولیز بهینه پایین تر و در برخی بالاتر از این است.^{۳۵ و ۳۷}

تأثیر غلظت BPA و الکترولیت بر کارایی حذف آن

در مرحله بعد آزمایشات که محدوده غلظت ۳۵-۱۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت الکترولیت ۲/۵-۰/۱ g/L مورد بررسی قرارگرفت، مشاهده شد (شکل ۴) که با افزایش غلظت BPA کارایی حذف فرایند الکتروکواگولاسیون کاهش پیدا می کند. علت این افزایش می تواند این باشد که تعداد فلاک های هیدرواکسید آهن تشکیل یافته برای رسوب تعداد بیشتری از مولکول های آلاینده در غلظت های آلاینده بالاتر ممکن است کافی نباشد.^{۳۶} در ضمن قابل بیان است که این کاهش کارایی حذف در این مرحله خیلی محسوس نبود. در محلول های رقیق برای تشکیل لایه پراکنشی در مجاورت الکتروود باعث سرعت واکنش آهسته تری شده اما در محلول های غلیظ لایه پراکنشی اثری روی سرعت پراکنش یا مهاجرت یون های فلزی در سطح الکتروود ندارد.^{۳۷} بذرافشان و همکاران نیز در حذف فنل با الکتروهای آهن به نتیجه مشابهی دست یافتند.^{۳۱} هدایت الکتریکی از پارامترهای مهم در الکترولیز محسوب

می گردد.^{۲۹} در این خصوص، نتایج مطالعه Phalakornkule و همکاران نشان داد که بین فواصل ۰/۵، ۰/۸ و ۱/۲ سانتی متر الکترودهای آهن، بیشترین بازده در حذف رنگ برای ۰/۸ سانتی متر بود اما تفاوت قابل توجهی در بازده بین آنها وجود نداشت.^{۳۳} نتایج مطالعه Kim و همکاران نیز نشان داد که با افزایش فاصله الکترودها از ۰/۵ به ۳ سانتی متر کارایی حذف رنگ به طور محسوسی کاهش یافته است و بیشترین کارایی در فاصله ۰/۵ سانتی متری مشاهده شده است.^{۳۴} مطالعه دالوند در حذف رنگ نیز نتایج مطالعه حاضر را تایید کرد.^{۳۵}

تأثیر تغییرات شدت جریان الکتریکی و زمان

واکنش بر کارایی حذف BPA

در این مرحله کارایی حذف با افزایش شدت جریان الکتریکی افزایش یافت و در آمپراژ ۳۰۰ mA از ۶۲/۴ درصد به ۷۴ درصد در ولتاژ ۱۵۰۰ mA رسید. این افزایش را می توان چنین توجیه کرد که با افزایش شدت جریان، انحلال آند بیشتر شده و مطابق معادلات بالا، فلاک های هیدراکسید آهن بیشتری تولید شده و در نتیجه کارایی حذف بیشتر می شود.^{۲۹} بنابراین در این مطالعه مقدار ۱۵۰۰ mA به عنوان مقدار بهینه برای انجام آزمایش تعیین گردید. نتایج مطالعه مسعودی نژاد^{۳۶} در حذف رنگ از فاضلاب صنعتی با الکترودهای آلومینیوم این نتایج را تایید کردند. در نتایج مطالعه wei نیز با افزایش آمپراژ از ۱۵۰ به ۶۰۰ میلی آمپر کارایی حذف رنگ افزایش یافت.^{۳۷}

با اینکه با افزایش شدت جریان، انرژی بیشتری برای انجام فرآیند مصرف می شود اما از طرفی همان طور که شدت جریان افزایش می یابد، زمان لازم برای رسیدن به کارایی مشابه کاهش می یابد. برای مثال کارایی حذف در آمپراژ ۱۵۰۰ در زمان ۱۰ دقیقه تقریباً با کارایی بدست آمده در آمپراژ ۳۰۰ در ۴۰ دقیقه بیشتر است.

در این مرحله همچنین تأثیر فرایند مطالعه بر حذف BPA

انعقاد الکتریکی (h) و V_i حجم (L) پساب تصفیه شده است. با افزایش کارایی حذف میزان مصرف انرژی بیشتر شده است. برای حذف حدود ۶۰ تا ۹۲ درصد BPA که مقدار تقریبی بیشترین کارایی بدست آمده هستند حدود $45-7/8 \text{ kwh/m}^3$ انرژی الکتریکی مصرف شده است. این نکته قابل ذکر است که با توجه به اینکه با گذشت زمان ولتاژ مقداری تغییر می کرد برای برآورد انرژی الکتریکی مصرفی از میانگین ولتاژ ابتدا و انتهای فرآیند استفاده شد.

مقایسه کارایی حذف با مطالعات دیگر

مطالعات مختلف انجام شده که در جدول ۲ مشاهده می شود، نشان می دهد که در شرایط مختلف برای آلاینده های مختلف کارایی حذف متفاوتی بدست آمده است. در برخی مطالعات در زمان ماندهای پایین نیز کارایی های خوبی بدست آمده است. آنچه اهمیت دارد این است که شرایط بهینه تأثیر بسزایی در عملکرد فرآیند در این مطالعه داشته است. این جدول نشان می دهد که کارایی حذف الکترودهای آهن در شرایط بهینه در حذف BPA، نسبت به مطالعات دیگر نسبتاً مناسب است.

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که این فرآیند کارایی نسبتاً خوبی در شرایط بهینه دارد اما با تغییر شرایط آزمایش کارایی حذف به طور معنی داری ($p < 0/05$) تحت تأثیر قرار می گیرد. بنابراین شرایط بهینه آزمایشات شامل $\text{pH} = 7$ ، غلظت 10 mg/L BPA، جریان الکتریکی 1500 mA ، فاصله الکترودها $0/5 \text{ cm}$ و زمان 60 دقیقه بود. با توجه به این نتایج می توان بیان کرد که فرآیند الکتروکواگولاسیون با الکترودهای آهن با کاربرد روش های مناسب جهت کاهش هزینه های برق می تواند BPA را به طور قابل قبولی از محلول های آبی حذف نماید.

می شود که با افزایش غلظت نمک بیشتر می شود و بر هزینه عملیات تأثیر می گذارد. مطابق شکل ۴، با افزایش غلظت الکترولیت نیز کارایی حذف افزایش یافت. معمولاً با افزایش هدایت الکتریکی، شدت جریان الکتریکی در ولتاژ ثابت افزایش پیدا می کند. در نتیجه ولتاژ لازم برای بدست آوردن جریان مشخص کاهش یافته و انرژی الکتریکی مصرفی نیز کاهش خواهد یافت.^{۳۸} بخاطر همین بیشترین غلظت نمک مورد آزمایش در این یعنی $2/5 \text{ g/L}$ می تواند به عنوان غلظت بهینه انتخاب شود. Shengil و همکاران در حذف رنگ راکتیو بلک ۵ به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت نمک از $0/2$ تا 3 ، کارایی حذف تغییر چندانی نمی کند و تنها 3 درصد بیشتر شد.^{۳۹} در مطالعه ای نیز که توسط Kumar Nandi انجام گشت، مشخص شد که از $0/1$ تا $0/4 \text{ g/L}$ غلظت نمک از 97 تا 100 درصد تغییر کرده است.^{۲۷}

در آخرین مرحله همچنین تأثیر فرآیند مطالعه بر حذف COD محلول ایجاد شده توسط آن در شرایط بهینه به دست آمده از مراحل قبلی بررسی شد. نتایج نشان داد که کارایی حذف فرآیند الکتروکواگولاسیون در شرایط یکسان در حذف BPA از COD بیشتر است و حذف COD از زمان واکنش 10 تا 60 دقیقه، کارایی حذف COD $45/6$ تا $69/2$ درصد بوده است. علت این که کارایی حذف COD کمتر از BPA است مربوط به پیچیدگی فرآیند حذف COD از طریق الکتروشیمیایی است. در واقع این می تواند ناشی از تجزیه BPA و تبدیل آن به ترکیبات آلی دیگر باشد.^{۳۵}

مصرف انرژی الکتریکی

مصرف انرژی الکتریکی برحسب کیلووات ساعت بر متر مکعب پساب تصفیه شده با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:^{۳۹}

$$E (\text{kwh/m}^3) = \frac{U.I.t_{EC}}{V} \quad (15)$$

جایی که U ولتاژ سلول (V)، I جریان (A)، t_{EC} زمان

جدول ۲: درصد کارایی الکترودهای آهن و استیل در حذف آلاینده های گوناگون در شرایط مختلف

الکتروده	آلاینده	شرایط آزمایش	حذف (%)	منبع
Fe-Fe	رنگ برلیانت گرین	غلظت ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۴، فاصله الکترودها ۱cm، غلظت NaCl ۰/۲mg/L، دانسیته جریان ۴۱/۷A/m ² ، زمان ۲۵ دقیقه	۹۹	۲۷
S-S	رنگ راکتیو اورانژ ۸۴	غلظت ۳۰۰ mg/L، pH برابر ۷، فاصله الکترودها ۱cm، هدایت الکتریکی ۳۰۰۰ μs/cm، دانسیته جریان ۱۱۰mA/cm ² ، زمان ۳۰ دقیقه	۸۷	۳۰
Fe-Fe	رنگ راکتیو اورانژ ۸۴	غلظت ۳۰۰ mg/L، pH برابر ۷، فاصله الکترودها ۲cm، هدایت الکتریکی ۳۰۰۰ μs/cm، اختلاف پتانسیل ۶۰V	۷۰	۳۰
Fe-Fe	فول	غلظت ۵ mg/L، pH برابر ۷، فاصله الکترودها ۲cm، هدایت الکتریکی ۳۰۰۰ μs/cm، اختلاف پتانسیل ۶۰V	۷۰	۳۱
Fe-Fe	رنگ راکتیو بلک ۵	غلظت ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۵، فاصله الکترودها ۲/۵cm، دانسیته جریان ۴/۴۵mA/cm ² ، غلظت NaCl ۳ g/L	۹۸	۳۹
Fe-Fe	Levafix Brilliant Blue E-B	غلظت ۲۵۰ mg/L، pH برابر ۵/۵، دانسیته جریان ۴۰ A/m ² ، زمان ۲۵ دقیقه، غلظت ۵ mM NaCl	۸۹	۴۰
Fe-Fe	رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸	غلظت ۵۰ mg/L، pH برابر ۵/۵، فاصله الکترودها ۲cm، هدایت الکتریکی ۴۵ μs/cm، اختلاف پتانسیل ۴۰V، زمان ۶۰ دقیقه	۹۰	۳۵
Fe-Fe	رنگ راکتیو بلو ۱۴۰	غلظت ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۹/۶، فاصله الکترودها ۱/۲cm، هدایت الکتریکی ۸۶۰ μs/cm، دانسیته جریان ۴۰A/m ² ، زمان ۱۵ دقیقه	۹۹	۳۶
Fe-Fe	اسید زرد ۳۶	غلظت ۵۰ mg/L، pH برابر ۵، فاصله الکترودها ۲/۵cm، دانسیته جریان ۱۲۷/۸A/m ² ، غلظت NaCl ۸ g/L	۷۵	۴۱
Fe-Fe	BPA	اختلاف پتانسیل ۳۰V، فاصله الکترودها ۰/۵cm، غلظت ۱۰ mg/L BPA، زمان ۱۰ دقیقه، ۳۰۰ mA، pH برابر ۷، غلظت NaCl ۲/۵ g/L	۶۰	مطالعه حاضر
Fe-Fe	BPA	غلظت ۱۰ mg/L BPA، اختلاف پتانسیل ۳۰ V، فاصله الکترودها ۰/۵cm، غلظت NaCl ۲/۵ g/L، زمان ۶۰ دقیقه، ۱۵۰۰mA	۹۲	مطالعه حاضر

سپاسگزاری

از دانشگاه علوم پزشکی اصفهان بابت تامین مالی این پروژه سپاسگزاری می گردد.

References

1. Tanaka S, Kuramitz H, Nakata Y, Kawasaki M. Electrochemical oxidation of bisphenol A. application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. Chemosphere 2001; 45: 37-43.
2. Valnice ZM, et al. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. Chemosphere 2010;78:569-75.
3. Inthorna D, et al. Bisphenol A removal by the Dracaena plant and the role of plant-associating bacteria. Hazard Mater 2010; 178: 777-85.
4. Andreescu S, Ispas C. R, Ravalli MT, Steere A. Multifunctional biomagnetic capsules for easy removal of phenol and bisphenol A. Water res 2010; 44: 1961-9.

5. Yoon Y, Flora. JRV, Park.Y, Heo.J, Joseph. L. Adsorption of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. *Desal* 2011;281:68-74.
6. Kang J, Katayama Y, Kondo F. Biodegradation or metabolism of bisphenol A: From microorganisms to mammals. *Toxicol* 2006;271:81-90.
7. Zhou Z, Ping L, Jun L. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. *Carbohydr Polym* 2012;88(2):502-8.
8. Loffredo E, Traversa A, Senesi N. Biodecontamination of water from bisphenol A using ligninolytic fungi and the modulation role of humic acids. *Ecotoxicol Environ Saf* 2010;79:288-93.
9. Shokoohi R, Ebrahimzadeh L, Rahmani AR, Ebrahimi SJ, Samarghandi MR. Comparison of the Advanced Oxidation Processes in Phenol Degradation in Laboratory Scale. *Water wastewat.* 2010;4:30-6 [in Persian].
10. Khosravi R, Moussavi GR, Mohammadi SR. Removal of high concentration of phenol from synthetic solutions by fusarium culmorum granules. *Health Environ* 2011;4(4):450-60 [in Persian].
11. Manshouri M, Yazdanbakhsh AR, Sardar M, Shekh Mohammadi A. Investigation of effective factors for fenton like process in parachlorophenol removal from aqueous solutions. *Health Environ* 2011;4(3):81-9 [in Persian].
12. Senturka H, Ozdesa D, Gundogdua A, Durana C, Oylak M. . Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Hazard Mater* 2009;172:353-62.
13. Ghaneian MT, Ghanizadeh G. Application of enzymatic pymerization process for the removal of phenol from synthetic wastewater. *Health Environ* 2009;2(1):46-56 [in Persian].
14. Borji SH, Nasser S, Nabizadeh R, Mahvi AH, Javadi AH. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Fe(III)-doped TiO₂/UV process. *Health Environ* 2011;3(4):370-80 [in Persian].
15. Gupta V, Gupta B, Rastogi A, Agarwal S, Nayak A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. *hazard Mater* 2011;186(1):891-901.
16. Wang H, Zheng XW, Su JQ, Tian Y, Xiong XJ, Zheng TL. Biological decolorization of the reactive dyes reactive back 5 by a novel isolated bacterial strain enterobacter. EC3. *Hazard Mater* 2009;171(1):654-9.
17. Ong S, Toorisaka E, Hirata M, Hano T. Decolorization of azo dye (Orange II) in a sequential UASB–SBR system. *Separatand purifi technol* 2005;42(3):297-302.
18. Daneshvar N, Ayazloo M, Khataee A, Pourhassan M. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp. *BioresouTechnol* 2007;98(6):1176-82 [in Persian].
19. Modirshahla N, Behnajady M, Ghanbary F. Decolorization and mineralization of CI Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes pigm* 2007;73(3):305-10.
20. Parpot P, Bettencourt AP, Chamoulaud G, Kokoh KB, Belgsir EM. Electrochemical investigations of the oxidation–reduction of furfural in aqueous medium Application to electrosynthesis. *Electro Acta* 2004; 49 (3): 397–403.
21. Zaviska F, Drogui P, Blais JF, Mercier G. In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents. *Appl Electrochem* 2009;39(12):397-408.
22. Mezohegyi G, Kolodkin A, Castro UI, Bengoa C, Stuber F, Font J, et al. Effective anaerobic decolorization of azo dye Acid Orange 7 in continuous upflow packed-bed reactor using biological activated carbon system. *Indust Engin Chem Res* 2007;46(21):6788-92.
23. Dehghani MH, Ghadermazi M, Bhatnagar A, et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorptive removal of endocrine disrupting bisphenol A from aqueous solution using chitosan. *BiochemPharma* 2016; 4(3): 2647-2655 [in Persian].
24. Zazouli MA, Balarak D. The Survey on Adsorption of Bisphenol A by Modified Azolla From Aqueous Solutions. *Adsorpt Isotherm Kinet Study. J Health* 2016; 7(1): 71-86 [in Persian].
25. Sui Q, Huang J, Liu Y, Chang X, Ji G, Deng Sh, et al. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *Jo Environ Scie* 2011; 23(2): 177-182.
26. Iravani E, Dehghani MH, Mahvi AH, Rastkari N. Removal of bisphenol A from aqueous solutions using single walled carbon nanotubes. Investigation of adsorption isotherms. *J Health Environ* 2013; 6(2): 257-264 [in Persian].
27. Nandi BK, Patel S. Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. *Arab J Chem* 2017; 10: S2961-S2968.
28. Can OT, Bayramoglu M, Kobya M. Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Ind Eng Chem Res* 2003; 42: 3391-3396.
29. Khandegar, V Saroha, Anil K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent-A review. *J Environ Manage* 2013; 128: 949-963.
30. Yuksel E, Eyvaz M, Gurbulak E. Electrochemical treatment of colour index reactive orange 84 and textile wastewater by using stainless steel and iron electrodes. *Environ Prog Sustain Energ* 2013; 32(1): 60-68.

31. Biglari H, Bazrafsahan E. Performance evaluation of electrochemical process using iron and aluminum electrodes in phenol removal from synthetic aqueous environment. *J Health Environ* 2013; 6(1): 445-456 [in Persian].
32. Bazrafshan E, Mahvi AH, Nasser S, Mesdaghinia AR. Performance evaluation of electrocoagulation process for removal of chromium (VI) from synthetic chromium solutions using iron and aluminum electrodes. *Turk J Engin Environ Sci* 2008; 32(2): 59-66 [in Persian].
33. Phalakornkule Ch, Polgumhang S, Tongdaung W, Karakat B, Nuyut T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *J environ manag* 2010; 91(4): 918-926.
34. Kim TH, Park Ch, Shin EB, Kim S. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination* 2002; 150: 165-175.
35. Dalvand A, Gholami M, Joneidi A, Mahmoodi NM. Investigation of Electrochemical Coagulation Process Efficiency for Removal of Reactive Red 198 from Colored Wastewater. *J Color Sci Technol* 2011; 3: 97-105 [in Persian].
36. Massoudinejad MR, Azdanbakhsh AR, Sharifi Maleksari H. Investigation of Electrocoagulation Process Efficiency for Color Removal from Polyacrylic Textile Industrial Wastewater. *J Water Wastewa* 2012; 4:40-48 [in Persian].
37. Wei MCh, Wang KS, Huang ChL, Chiang ChW, Chang TJ, Lee ShSh, et al. Improvement of textile dye removal by electrocoagulation with low-cost steel wool cathode reactor. *Chem engine J* 2012; 192: 37-44.
38. Merzouk B, Madani K, Sekki A. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination* 2010; 250: 573–577.
39. Sengil I, O˘zacar M. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *J Hazad Mater* 2009; 161:1369–1376.
40. Akbal F, Kuleyin A. Decolorization of Levafix Brilliant Blue E-B by Electrocoagulation Method. *Environ Prog Sustain Energy* 2011; 30(1): 29-36.
41. Kashefialas M, Khosravi M, Marandi R, Seyyedi K. Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes. *Int J Environ Sci Tech* 2006; 2(4):365-371 [in Persian].

Removal of BPA from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Using iron Electrodes and Optimization

Saeed Parastar¹, Afshin Ebrahimi², Hamed Mohammadi¹, Nezameddin Mengelizadeh¹,
Iman Parseh³, Nasim Rafiei¹, Reyhaneh Bagheri¹, Majid Hashemi^{1,4*}

1. *Environment Research Center, Student Research Committee, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran, and Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran*
2. *Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non communicable disease, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran, and Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran*
3. *Department of Environmental Health Engineering, Behbahan Faculty of Medical Sciences, Behbahan, Iran*
4. *Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran*

* E-mail: mhashemi120@gmail.com

Received: 6 Dec. 2017 ; Accepted: 10 Mar. 2018

ABSTRACT

Background and Objectives: Bisphenol A (BPA) is one of the toxic environmental pollutants that can be entered into aquatic ecosystems by raw wastewaters. In the current study, electrocoagulation used in the treatment of water and wastewater in a wide range was investigated for the removal of BPA.

Materials and Methods: All the experiments were conducted in a batch system. The effect of operating parameters such as pH, BPA concentration, electrolyte concentration, distance between electrodes, current intensity, and reaction time were evaluated. Experiments were carried out at laboratory temperature (25 °C), potential difference 30 V.

Results: According to the results, the optimal condition were follows: BPA concentration 10 mg/L, current intensity 1500 mA, pH=7, and distance between electrodes 0.5 cm. The removal efficiency was ranged 60 to 90 percent.

Conclusion: It can be concluded that the electrocoagulation process using iron electrodes in the optimal condition can acceptably remove BPA from aqueous solutions.

Keywords: Electrocoagulation, BPA, Iron electrodes, Aqueous solutions