

بررسی کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی در

حضور سیانید به عنوان مداخله گر از پساب‌های سنتتیک

علیرضا رحمانی^۱، جمال مهرعلی پور^۲، امیر شعبانلو^۳، مصطفی جهانبخش^۴، سپیده حسینی^۲، الهام حسینی^{۴*}

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همادان

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همادان،

عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همادان

۳. دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

۴. دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همادان،

عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همادان

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۹/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۹۳/۲/۸

چکیده

زمینه و هدف: کروم شش ظرفیتی به عنوان یک آلاینده خطرناک از طریق پساب صنایع مختلف وارد محیط زیست می‌شود. بنابراین اتخاذ روشی مناسب در راستای حذف این آلاینده قبل از ورود به محیط امری ضروریست. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی در حضور سیانید به عنوان مداخله گر از پساب‌های سنتتیک بوده است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، از یک راکتور به حجم مفید یک لیتر به همراه ۴ الکتروود از جنس آهن استفاده گردید. به منظور بررسی تاثیر فرآیند، متغیرهای pH، غلظت اولیه و باقی مانده کروم، ولتاژ، غلظت هیدروژن پراکساید و حضور سیانید به عنوان مداخله گر مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته‌ها: نتایج بیانگر تاثیرگذار بودن پارامترهای مورد مطالعه، بر کارایی فرآیند است. در حالت بهینه فرآیند که pH برابر ۳، ولتاژ برابر ۲۰ ولت و غلظت اولیه کروم برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و میزان غلظت هیدروژن پراکساید برابر ۵۰ میلی لیتر بر لیتر بوده حداکثر کارایی فرآیند ۹۷ درصد بدست آمد. حضور سیانید در شرایط مشابه باعث کاهش کارایی به کمتر از ۵۰ درصد شد و همچنین با تغییر پارامترها از شرایط بهینه کارایی فرآیند به شدت کاهش پیدا نموده است.

نتیجه گیری: نتایج بیانگر کارایی مناسب فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی است اما حضور آلاینده‌های دیگر مانند سیانید باعث کاهش کارایی می‌شود که باید در کاربرد این فرآیند لحاظ گردد.

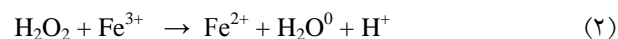
کلمات کلیدی: الکتروفتون، کروم، سیانید، مداخله گر، پساب.

*. دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همادان، عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همادان. ایمیل: elhamhooseni@yahoo.com - شماره تماس: ۰۹۱۶-۷۰۵۱۱۴۹

مقدمه

همان گونه که جمعیت جهان به سرعت در حال رشد است، منابع آبی در دسترس انسان نیز با همان سرعت رو به کاهش است. طبق گزارش سازمان ملل در حدود ۴۳ درصد از مردم جهان از دسترسی به آب کافی و ۲۲ درصد از دسترسی به آب سالم و بهداشتی محروم هستند.^۱ افزایش میزان فاضلاب تولیدی، باعث آلودگی هر چه بیشتر منابع آب‌های سطحی و زیر زمینی شده است.^۲ از جمله آلاینده‌هایی که بسیار خطرناک هستند می‌توان کروم را به عنوان یک فلز سنگین نام برد.^۳ این فلز سنگین به دو حالت سه و شش ظرفیتی یافت می‌شوند. کروم سه ظرفیتی عنصری ضروری و مفید برای انسان است. این درحالی است که کروم شش ظرفیتی عامل ایجاد سرطان در انسان است از این رو حذف این آلاینده از پساب، قبل از ورود به محیط زیست ضروری می‌باشد. صنایع فرآوری فلزات، آبکاری، کودسازی، نساجی و چرم سازی از جمله صنایعی‌اند که کروم را وارد محیط زیست می‌کنند.^۴ آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا، جهت جلوگیری از افزایش غلظت کروم در منابع آبی، حد قابل قبول غلظت کروم شش ظرفیتی در فاضلاب‌های دفع شونده به آب‌های سطحی را در حد ۰/۱ میلی گرم در لیتر و جهت حفظ و ارتقاء سطح بهداشت عمومی جامعه حد قابل قبول آن را در آب‌های آشامیدنی در حد ۰/۰۵ میلی گرم در لیتر تعیین کرده است.^۵ تاکنون روش‌های مختلفی در راستای حذف و یا احیای کروم شش ظرفیتی مورد استفاده قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های اکسیداسیون شیمیایی، انعقاد شیمیایی و الکتروشیمیایی و جذب سطحی اشاره نمود.^{۶،۷} هر کدام از روش‌های فوق دارای معایبی هستند که می‌توان به نیاز به ماده منعقد کننده با حجم بالا در فرآیند انعقاد شیمیایی یا ظرفیت پایین جذب توسط جاذب‌ها و هزینه‌ی بالای احیا جاذب اشاره نمود.^۸ فرآیندهای AOPs، فرآیندهایی هستند که

با بهره‌گیری از رادیکال‌های اکسید کننده قوی مانند رادیکال هیدروکسیل باعث تجزیه آلاینده به مواد کم خطر و معدنی مانند آب و دی اکسید کربن می‌شوند. یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای مختلف فتون می‌باشد. فرآیند فتون فرآیندی است که در آن به صورت توأم، یون آهن دو ظرفیتی و هیدروژن پراکساید جهت تجزیه و حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند از سال ۲۰۰۰ میلادی برای تصفیه آلاینده‌های مختلف مانند فلز، کلروفیل، نیترات و سیانید و غیره مورد استفاده قرار گرفته است.^{۹،۱۰} در فرآیند فتون در حضور هیدروژن پراکساید و یون آهن دو ظرفیتی، رادیکال هیدروکسید جهت انجام اکسیداسیون تولید می‌شود.^{۱۱} اگر در فرآیند فتون به جای استفاده از یون آهن دو ظرفیتی از جریان الکتروسیسته و الکترودهای آهن جهت تولید یون دو ظرفیتی آهن استفاده شود این فرآیند الکتروفنتون (EF) نامیده می‌شود. فرآیند الکتروفنتون در مقایسه با فرآیند فتون متداول دارای مزایایی چون تولید دائمی یون‌های آهن دو ظرفیتی در طی فرآیند، تولید کمتر لجن و ایجاد خاصیت تشدید کننده بین فرآیند الکتروشیمی و فرآیند فتون است.^{۱۲} و فرآیند الکتروفنتون به دلیل ویژگی‌هایی مانند هزینه نسبی کمتر، راه‌اندازی و راهبری ساده، راندمان بالا، حذف کامل آلاینده و غیره مورد توجه محققین قرار دارد.^{۱۳} در فرآیند فتون طبق رابطه ۱ در حضور یون‌های آهن دو ظرفیتی و هیدروژن پراکساید به عنوان منبع تولید رادیکال هیدروکسیل (با عدد اکسیداسیون و احیای ۲/۸ ولت)، این رادیکال باعث تخریب آلاینده می‌شود. همچنین آهن سه ظرفیتی احیا شده و بصورت مستمر در طی فرآیند یون‌های دو ظرفیتی تولید می‌نماید (رابطه ۲).^{۱۴}



شرکت‌های مرک و سیگما آلدریج تهیه گردید. همچنین دستگاه تولید کننده جریان الکتریکی مستقیم ساخت شرکت ایران نوین، pH متر دیجیتالی مدل SensION ساخت شرکت HACH آمریکا، دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت HACH آمریکا و سانتیفرژ ساخت شرکت Sigma-Aldrich در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت.

مشخصات پایلوت و روش کار

این مطالعه، یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی بود، که در یک راکتور با جریان منقطع در آزمایشگاه تحقیقات شیمی آب و فاضلاب در سال ۹۲ انجام گرفت. پایلوت مورد نظر از جنس پلکسی گلاس به حجم مفید ۱ لیتر، مجهز به ۴ الکترود از جنس آهن به ابعاد ۲۰۰×۲۰×۲ میلی متر و به فاصله ۲ سانتی متر از یکدیگر بوده که دو الکترود به عنوان کاتد و دو الکترود به عنوان آند با استفاده از سیم به منبع تغذیه جریان الکتریسیته مستقیم متصل گردیدند که در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این مطالعه تاثیر pH (۳ تا ۹)، ولتاژ جریان (۱۰ تا ۳۰ ولت)، غلظت هیدروژن پراکساید (۲۵-۱۰۰ میلی گرم برلیتر) و غلظت اولیه کروم (۱۰۰-۱۰۰۰ میلی گرم درلیتر) و همچنین حضور سیانید به عنوان مداخله کننده با غلظت (۱۰۰-۵۰۰ میلی گرم در لیتر) در کارایی فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفت. تنظیم pH توسط سدیم هیدروکسید ۱ نرمال و اسید سولفوریک ۱ مولار صورت گرفت.

سرعت رابطه ۲ بسیار پایین است بنابراین میزان مصرف یون آهن دو ظرفیتی در برابر میزان تولید یون‌های آهن دو ظرفیتی بسیار بالاست که بیانگر نیاز به میزان زیادی یون آهن دو ظرفیتی و تولید حجم بالایی لجن در طی فرآیند می‌باشد اما در فرآیند الکتروفتون با استفاده از جریان الکتریکی طی رابطه‌ی ۳ یون‌های آهن دو ظرفیتی تولید می‌شود.^{۱۵}



فرآیند الکتروفتون در ۴ نوع دسته بندی می‌شوند که رایج ترین نوع مورد استفاده تولید یون‌های آهن دو ظرفیتی بصورت الکتریکی و اضافه نمودن هیدروژن پراکساید بصورت دستی است. به دلیل انحلال پایین اکسیژن، سرعت تولید هیدروژن پراکساید به کندی صورت می‌گیرد. حضور سایر آلاینده‌ها در پساب‌های صنعتی باعث ایفای نقش مداخله کننده از طریق مصرف اکسیدان‌های شیمیایی مانند رادیکال هیدروکسیل در فرآیند حذف آلاینده‌ی مد نظر می‌باشد.^{۱۶} سیانید یکی از آلاینده هایی است که در بسیاری از پساب‌های صنعتی مانند صنایع آبکاری و پردازش فلزات در کنار فلز کروم یافت می‌شود.^{۱۷} از آنجایی که تعیین تاثیر عوامل مداخله گر بر کارایی فرآیند یکی از اهداف اصلی هر مطالعه ای است، بنابراین تعیین تاثیر سیانید به عنوان مداخله گر در حذف کروم شش ظرفیتی در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی و در حضور سیانید به عنوان مداخله گر از پساب‌های سنتتیک بوده است.

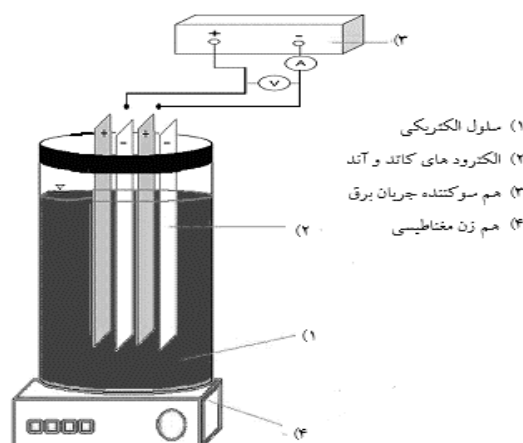
مواد و روش‌ها

مواد مصرفی در این مطالعه شامل دی کرومات پتاسیم با خلوص ۹۸ درصد، سیانید سدیم با درجه خلوص ۹۸/۸ درصد، پراکسید هیدروژن مایع ۳۰ درصد، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم، دی فنیل کاربازاید، اسید نیتریک غلیظ از

گرم در لیتر سدیم سولفات به عنوان الکترولیت و ۲۵ میلی لیتر بر لیتر هیدروژن پراکساید در pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ تاثیر pH بر کارایی فرآیند سنجیده شد. نتایج نشان می‌دهد که کارایی حذف کروم توسط این فرآیند به شدت تحت تاثیر pH است، به گونه ای که بالاترین کارایی حذف کروم شش ظرفیتی در pH برابر ۳ در حدود ۹۲ درصد و پایین ترین کارایی فرآیند در pH برابر ۹ است که ۵۶ درصد راندمان را نشان می‌دهد. همچنین نتایج نشان داد که فرآیند الکتروفنتون در مدت زمان ۲۵ دقیقه به بالاترین میزان کارایی خود می‌رسد، بنابراین مدت زمان بهینه فرآیند ۲۵ دقیقه و pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه تعیین شد.

تعیین تاثیر ولتاژ محیط و تعیین ولتاژ بهینه

در این مرحله از مطالعه به بررسی تاثیر ولتاژ ورودی به راکتور در حین انجام فرآیند الکتروفنتون پرداخته شده است. در این مرحله pH برابر ۳، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، غلظت هیدروژن پراکساید برابر ۲۵ میلی لیتر بر لیتر و غلظت الکترولیت ۰/۵ گرم بر لیتر بود. در این مرحله ولتاژهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ولت با جریان الکتریکی به ترتیب برابر ۰/۲۵، ۰/۵ و ۰/۷۵ آمپر جهت تعیین تاثیر ولتاژ بر کارایی فرآیند الکتروفنتون در حذف کروم شش ظرفیتی سنجیده شد. نتایج ارایه شده در نمودار ۲ بیانگر تاثیر گذار بودن این پارامتر بر کارایی فرآیند است. بطوریکه کمترین راندمان مربوط به ولتاژ برابر ۱۰ (شدت جریان برابر ۰/۲۵ آمپر) با ۸۱ درصد و بالاترین کارایی مربوط به ولتاژ برابر ۳۰ ولت (شدت جریان برابر ۰/۷۵ آمپر) با ۹۵ درصد راندمان حذف مشاهده شد.



شکل ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در این مطالعه

جهت تهیه محلول کروم مادر و سایر غلظت‌های کروم از دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) استفاده شد. ابتدا غلظت‌های ۱-۱۰ میلی گرم در لیتر کروم شش ظرفیتی تهیه و پس از قرائت میزان جذب، منحنی کالیبراسیون توسط نرم افزار-Excel 2013 رسم گردید. در ادامه نمونه‌هایی با غلظت‌های مختلف کروم شش ظرفیتی وارد فرآیند شده و با در نظر گرفتن تاثیر متغیرهای مورد مطالعه غلظت اولیه و باقی مانده کروم طبق دستور العمل Cr B-۳۵۰۰-ارایه شده در کتاب استاندارد متد قرائت گردید^{۱۸}. جهت جلوگیری از ایجاد تداخل عوامل مداخله گر مانند آهن باقی مانده در نمونه و لجن تولیدی، در هر مرحله نمونه‌ها به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. همچنین pH نهایی در پایان هر مرحله از آزمایش انجام شده اندازه گیری گردید.

یافته‌ها

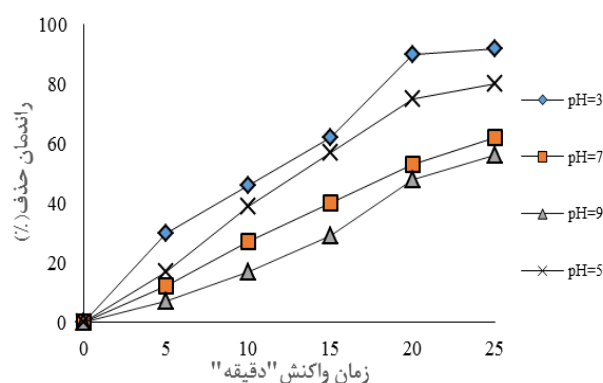
تعیین تاثیر pH اولیه محیط و تعیین pH بهینه و زمان واکنش بهینه

نتایج حاصل از بررسی تاثیر pH بر فرآیند الکتروفنتون در نمودار ۱ نشان داده شده است. در این مرحله از آزمایش، غلظت اولیه کروم برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر را وارد راکتور نموده و در ولتاژ ثابت ۲۰ ولت و آمپر ۰/۵ ولت در حضور ۰/۵

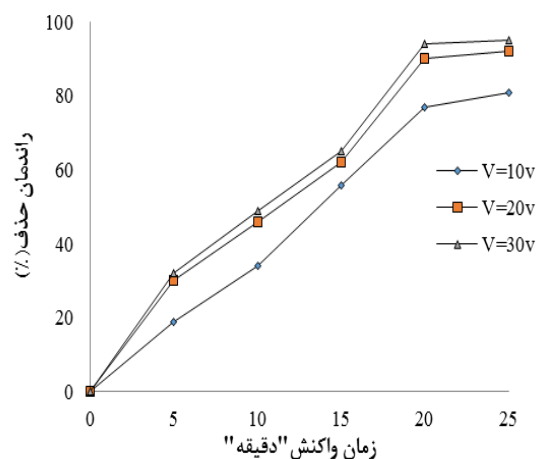
ظرفیتی با غلظت‌های ۱۰۰، ۲۵۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر آزمایشات صورت گرفت. نتایج حاصل از این مرحله در نمودار ۳ ارائه شده است. همان گونه که مشخص است بالاترین کارایی فرآیند مربوط به پایین‌ترین غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی به میزان ۱۰۰ میلی گرم در لیتر می‌باشد که ۹۵ درصد است و با افزایش غلظت آلاینده در محیط کارایی فرآیند کاهش می‌یابد و در حالیکه غلظت کروم شش ظرفیتی در محیط ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر است کارایی فرآیند تنها ۴۲ درصد از کروم شش ظرفیتی را توانسته حذف نماید.

تعیین تاثیر هیدروژن پراکساید و تعیین هیدروژن پراکساید بهینه

در این مرحله از مطالعه به بررسی تاثیر غلظت هیدروژن پراکساید ورودی به راکتور در حین انجام فرآیند الکتروفتون پرداخته شده است. در این مرحله پارامترهای ولتاژ، pH و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی در شرایط بهینه، الکترولیت به میزان ۰/۵ گرم در لیتر و غلظت هیدروژن پراکساید ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر بر لیتر آزمایشات صورت گرفت. نتایج حاصل از این مرحله در نمودار ۴ ارائه شده است.



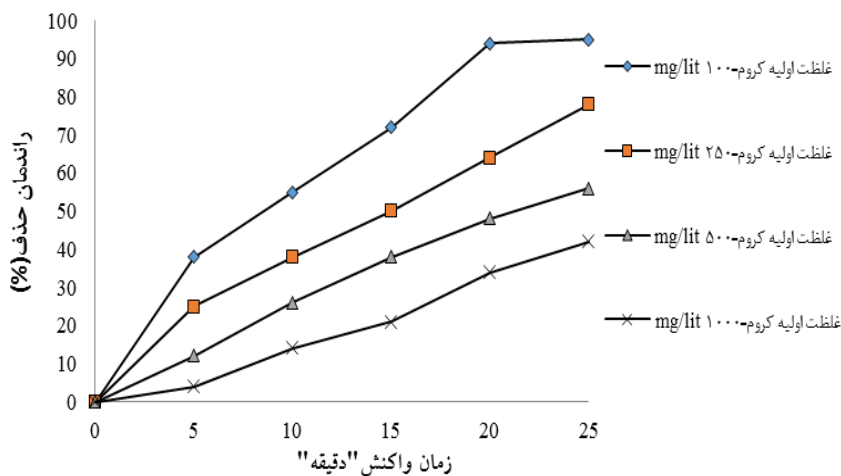
نمودار ۱: تعیین تاثیر pH محیط بر کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی (ولتاژ = ۲۰ ولت، غلظت اولیه کروم ۱۰۰ mg/L، غلظت هیدروژن پراکساید ۲۵ ml/L، غلظت الکترولیت ۰/۵ g/L سدیم سولفات)



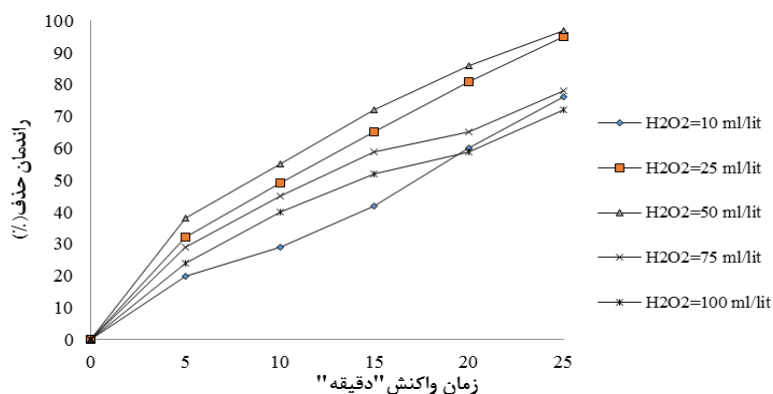
نمودار ۲: تعیین تاثیر ولتاژ بر کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی (pH برابر ۳، غلظت اولیه کروم ۱۰۰ mg/L، غلظت هیدروژن پراکساید ۲۵ ml/L، غلظت الکترولیت ۰/۵ g/L سدیم سولفات)

تعیین تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ورودی محیط و تعیین غلظت اولیه بهینه

در این مرحله از مطالعه به بررسی تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ورودی به راکتور در حین انجام فرآیند الکتروفتون پرداخته شده است. در این مرحله پارامترهای ولتاژ، pH در شرایط بهینه، غلظت هیدروژن پراکساید ۲۵ میلی لیتر بر لیتر و ۰/۵ گرم در لیتر الکترولیت با حضور کروم شش



نمودار ۳: تعیین تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی (pH برابر ۳، ولتاژ برابر ۳۰ ولت، غلظت هیدروژن پراکساید ۲۵ ml/L، غلظت الکترولیت ۰/۵ g/L)



نمودار ۴: تعیین تاثیر غلظت هیدروژن پراکساید بر کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی (pH برابر ۳، ولتاژ برابر ۳۰ ولت، غلظت اولیه کروم ۱۰۰ mg/L، غلظت الکترولیت ۰/۵ g/L)

پراکساید کارایی فرآیند به ترتیب به ۷۶ و ۷۲ درصد کاهش یافته است.

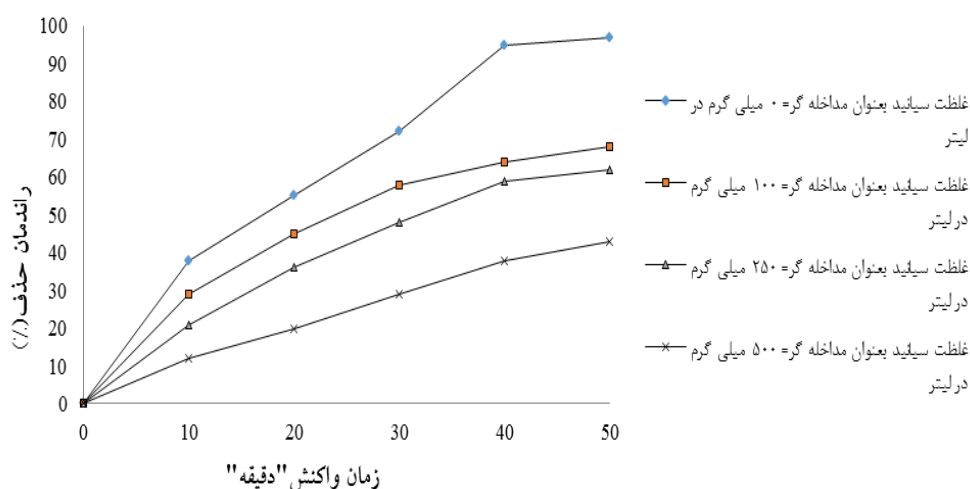
تعیین تاثیر حضور سیانید به عنوان مداخله گر بر کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی

در این مرحله از مطالعه به بررسی تاثیر حضور یون سیانید به عنوان مداخله گر بر کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف

همان گونه که مشخص است بالاترین کارایی فرآیند مربوط به هنگامی است غلظت هیدروژن پراکساید ۵۰ میلی لیتر در لیتر می باشد که در این غلظت فرآیند الکتروفتون قادر است ۹۷ درصد از کروم شش ظرفیتی را حذف نماید و با تغییر میزان غلظت هیدروژن پراکساید کارایی فرآیند تغییر نموده است بطوریکه در غلظت های ۱۰ و ۱۰۰ میلی لیتر در لیتر هیدروژن

تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بخش از مطالعه در نمودار ۵ ارائه شده است.

کروم شش ظرفیتی پرداخته شده است. در این مرحله در شرایط بهینه تمامی پارامترها غلظت‌های مختلف سیانید در دامنه صفر



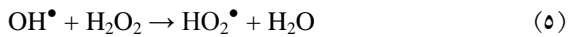
نمودار ۵: تعیین تاثیر حضور سیانید به عنوان مداخله گر بر کارایی فرآیند در حذف کروم شش ظرفیتی (pH برابر ۳، ولتاژ برابر ۳۰ ولت، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۱۰۰ mg/L، هیدروژن پراکساید برابر ۵۰ ml/L و غلظت الکترولیت ۰/۵ mg/L)

مطالعات گذشته به اثبات رسیده است که خاصیت اکسیداسیون رادیکال اکسیداسیون این رادیکال در pH اسیدی، بیشترین مقدار است^{۲۰}. با افزایش pH، خاصیت اکسیداسیون این رادیکال کاهش پیدا می‌کند بطوریکه در pH اسیدی قدرت اکسیداسیون و احیای رادیکال هیدروکسیل ۲/۸-۲/۶۵ ولت است ولی در pH برابر ۷ به ۱/۹ ولت کاهش پیدا می‌کند، بنابراین این رادیکال اکسید کننده قوی خواهد بود^{۲۱}. در pH بالای ۷، رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت به مواد حدواسط با پایه رادیکال اتم اکسیژن تبدیل خواهد شد که خاصیت و سرعت اکسید کنندگی پایین تری نسبت به رادیکال هیدروکسیل خواهند داشت^{۲۲}. همچنین در pH قلیایی باعث کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل به دلیل انحلال ترکیبات هیدروکسیل آهنی می‌شود^{۲۳}. در pH بسیار اسیدی (کمتر از ۳)، یون‌های هیدروژن به عنوان رایانده الکترون و هیدروژن در اکساید عمل می‌کند^{۲۴}. همچنین در pH کمتر از ۳ به دلیل تولید گونه‌های $Fe(H_2O)_6^{2+}$ واکنش کند می‌شود. علاوه بر این، H_2O_2 در غلظت‌های بالای یون هیدروژن به گونه‌های انحلال

نتایج نشان دهنده تاثیر گذار بودن حضور سیانید بر کارایی فرآیند در حذف کروم شش ظرفیتی می‌باشد، بطوریکه در حالیکه سیانید در محیط حضور ندارد در بهترین شرایط فرآیند ۹۷ درصد از کروم حذف شد و با حضور سیانید در محیط کارایی فرآیند تحت تاثیر قرار گرفت و در غلظت ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر سیانید کارایی فرآیند به ترتیب به ۶۸ و ۴۳ درصد کاهش یافته است.

بحث

پارامتر pH نقش بسیار مهمی در فرآیندهای الکتروشیمیایی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته دارد. به طوری که در تمامی مطالعات فرآیندهای مختلف نقش این پارامتر بر کارایی فرآیند مورد استفاده سنجیده می‌شود. در این مطالعه نیز تاثیر پارامتر pH مورد سنجش قرار گرفت. در فرآیند فنتون و مشتقات این فرآیند، کارایی این فرآیندها در pH اسیدی بالاترین میزان کارایی است^{۱۹،۲۰}. همان گونه که اشاره شده است اساس فرآیند الکتروفنتون تولید رادیکال هیدروکسیل است. بر اساس



Outturan و همکاران طی مطالعه ای کارایی فرآیند الکتروفنتون در حذف فنل از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه که در محدوده ی ۱۶-۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع مورد بررسی قرار گرفت بالاترین کارایی فرآیند در شدت جریان ۱۶ میلی آمپر بر سانتی متر مربع گزارش شد.^{۲۸} یکی دیگر از پارامترهای تاثیر گذار بر فرآیندهای الکتروشیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته غلظت اولیه آلاینده ورودی به راکتور می‌باشد. همان گونه که در مقدمه اشاره شده است، کروم بر حسب منبع انتشار به محیط زیست در غلظت‌های مختلف در محیط یافت می‌شوند و در اکثر مطالعات تاثیر غلظت آلاینده‌ها سنجیده می‌شود. بنابراین تعیین تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر کارایی این فرآیند نیز مورد مطالعه قرار گرفت.^{۲۹} بدیهی است که افزایش غلظت آلاینده در محیط، باعث مصرف بیشتر مواد اکسیدان مانند رادیکال هیدروکسیل می‌شود. کاهش راندمان حذف را می‌توان این گونه تفسیر نمود که در شرایطی که تمامی پارامترها از قبیل میزان ولتاژ و به تبع آن تولید یون‌های دو ظرفیتی آهن، غلظت هیدروژن پراکساید و به تبع آن رادیکال هیدروکسیل و زمان واکنش ثابت است و میزان یکسانی از اکسید کننده تولید می‌شود، غلظت اولیه آلاینده افزایش می‌یابد در نتیجه فرآیند تجزیه آلاینده در غلظت‌های بالا بصورت کامل صورت نمی‌گیرد و باعث کاهش راندمان و تولید محصولات حدواسط می‌گردد. بنابراین جهت دسترسی به راندمان‌های بالاتر تجزیه، در غلظت‌های بالای کروم شش ظرفیتی می‌توان با افزایش ولتاژ، هیدروژن پراکساید و زمان واکنش تا حد مشخص به این هدف دست یافت. نتایج بدست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه سمرقندی و همکاران و همچنین محمدی و همکاران بر روی حذف سیانید و نیترات از محیط‌های آبی با استفاده از فرآیند الکتروفنتون همخوانی دارد و در این مطالعات نیز

پذیر و گونه‌های پایدار اکسینوم با ترکیب شیمیایی $(\text{H}_3\text{O}_2)^+$ تبدیل می‌شود. این یون، پراکسیدهای الکتروفیلیک می‌سازد که باعث افزایش پایداری و کاهش خاصیت واکنش با یون‌های آهن دو ظرفیتی می‌شود.^{۲۵، ۲۴} سایر مطالعات مشابه نیز بیانگر تاثیر pH محیط بر کارایی فرآیند الکتروفنتون است. سمرقندی و همکاران طی مطالعه‌ای که به حذف سیانید با فرآیند الکتروفنتون پرداخته‌اند، بالاترین کارایی فرآیند را در pH برابر ۳ گزارش داده‌اند که در این pH بالای ۹۰ درصد از سیانید را حذف شده است.^{۲۶} همچنین محمدی و همکاران نیز بالاترین کارایی حذف نیترات از محیط‌های آبی با استفاده از فرآیند الکتروفنتون را در pH برابر ۳ گزارش نموده‌اند.^۹ دیگر پارامتر تاثیر گذار بر فرآیندهای الکتروشیمیایی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته که از جریان الکتریکی استفاده می‌شود، پارامتر میزان جریان الکتریکی ورودی یا میزان ولتاژ الکتریکی ورودی به محفظه واکنش است.^{۱۰} این پارامترها بر روی سرعت واکنش‌ها تاثیر گذارند. با افزایش جریان میزان تجزیه مواد آلاینده، به دلیل افزایش میزان آزاد شدن یون‌های آهن از سطح الکترودها، افزایش پیدا می‌کند. افزایش هر کدام از پارامترهای جریان الکتریکی و ولتاژ بر روی همدیگر تاثیر مستقیم دارند و باعث افزایش مصرف انرژی می‌گردد. بنابراین بهتر است از افزایش بیش از حد ولتاژ یا جریان الکتریکی جهت جلوگیری از ایجاد پیامدهایی همچون ایجاد گرما در راکتور، آزاد شدن بیش از حد یون‌های فلزی از سطح الکترودها، تولید لجن مازاد و مصرف بالای انرژی اجتناب شود.^{۲۷} همچنین در برخی موارد، افزایش بیش از حد ولتاژ یا شدت جریان منجر به کاهش کارایی فرآیند در حذف آلاینده شود، زیرا افزایش هر کدام از پارامترها باعث اکسید شدن هیدروژن پراکساید در سطح آند و تولید مواد حدواسط مانند HO_2^{\bullet} شده که طبق روابط ۴ و ۵، رادیکال هیدروکسیل مجدداً به هیدروژن پراکساید و تخریب هیدروژن پراکساید تولیدی به مواد حدواسط می‌گردد.

مصرف عوامل اکسید کننده مانند رادیکال هیدروکسید و سایر اکسید کننده‌ها را دارند. بنابراین کاهش راندمان حذف کروم شش ظرفیتی در حضور مداخله گر اسید هیومیک بدین ترتیب قابل توجه می‌باشد^{۳۲،۳۱}. نتایج مطالعه‌ای که سمرقندی و همکاران در حذف سیانید از محیط‌های آبی در حضور اسید هیومیک به عنوان مداخله گر انجام داده اند، بیانگر تاثیرگذار بودن حضور اسید هیومیک بر کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف سیانید می‌باشد^{۲۶}.

نتیجه گیری

در نهایت نتایج این پژوهش بیانگر این است که کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف کروم شش ظرفیتی به عوامل محیطی و پارامترهای بهره‌برداری از جمله pH، شدت ولتاژ جریان، زمان واکنش در راکتور، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ورودی به راکتور و حضور عوامل مداخله گر بستگی دارد. در بهترین شرایط بهره برداری (pH برابر ۳، شدت ولتاژ ۳۰ ولت، هیدروژن پراکسید ۵۰ میلی لیتر در لیتر، زمان تماس ۲۵ دقیقه و غلظت اولیه آلاینده کروم ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) راندمان حذف کروم شش ظرفیتی به ۹۷ درصد (۳ میلی گرم در لیتر) رسیده است. حضور سیانید در محیط واکنش باعث کاهش راندمان این فرآیند در حذف کروم شش ظرفیتی شده است، به طوری که با حضور این ماده در غلظت های ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر راندمان به ترتیب به ۶۸، ۵۷ و ۴۳ درصد رسیده است.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان "مقایسه کارایی فرآیند الکتروفتون و فرآیند فتون در حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی در حضور سیانید به عنوان مداخله گر" مصوب معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان (شماره

بالاترین کارایی فرآیندها در پایین ترین مقدار آلاینده‌ها مشاهده شده است^{۳۰،۳۱}.

یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، رادیکال‌های اکسید کننده است. در فرآیند الکتروفتون، هیدروژن پراکسید به عنوان منبع تولید رادیکال هیدروکسیل است که طبق رابطه ی ۱ با انجام واکنش با یون‌های دو ظرفیتی آهن باعث تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد که یکی از رادیکال‌های با عدد اکسیداسیون و احیای بالا می‌باشد. با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید تا حد خاصی، باعث افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه افزایش کارایی فرآیند می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که افزایش بیش از حد غلظت هیدروژن پراکسید کاهش کارایی فرآیند الکتروفتون را در پی خواهد داشت. دلیل این امر را می‌توان این گونه توصیف نمود که در غلظت‌های بالا، هیدروژن پراکسید به عنوان اسکاونجر رادیکال هیدروکسیل عمل نموده و بر روی غلظت رادیکال هیدروکسیل تاثیر گذار خواهد بود. همچنین در غلظت‌های بالای هیدروژن پراکسید، دو مولکول رادیکال هیدروکسیل طبق رابطه ی ۴ باهم واکنش داده و باعث تولید مجدد هیدروژن پراکسید خواهد شد. همچنین از دیگر مواد حد واسط HO_2^{\bullet} است که هنگام افزایش بیش از حد هیدروژن پراکسید، از تجزیه هیدروژن پراکسید تولید می‌شود. این ماده حدواسط، سرعت واکنش و قدرت اکسیداسیون پایین تری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارد^{۲۴}. در پساب‌های صنایع، آلاینده‌های مختلفی حضور دارند. کروم شش ظرفیتی و سیانید در بسیاری از پساب‌های صنعتی مانند صنعت آبکاری و پردازش فلزات در کنار همدیگر یافت می‌شوند. بنابراین تعیین میزان مداخله ایجاد شده توسط سیانید در حذف کروم شش ظرفیتی در این بخش مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که مواد مداخله گر از جمله سیانید، تمایل زیادی به شرکت در واکنش‌های اکسیداسیون و احیا دارند و در نقش رباینده رادیکال هیدروکسید ظاهر می‌شوند، توانایی

تشکر و سپاس خود را اعلام می‌دارند.

طرح ۹۲۱۲۱۳۴۲۷۴) می‌باشد، لذا نویسندگان مقاله مراتب

منابع

1. Mierzwa J, Hespahol I, Da Silva M, Rodrigues L, Giorgi C. Direct drinking water treatment by spiral-wound ultrafiltration membranes. *Desalination* 2008;230(1):41-50.
2. Khataee A, Vatanpour V, Amani Ghadim A. Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *J Hazard Mater* 2009;161(2):1225-33.
3. Wang S, Mulligan CN. Effects of three low-molecular-weight organic acids (LMWOAs) and pH on the mobilization of arsenic and heavy metals (Cu, Pb, and Zn) from mine tailings. *Environ Geochem Heal* 2013;35(1):111-8.
4. Cavaco SA, Fernandes S, Quina MM, Ferreira LM. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *J Hazard Mater* 2007;144(3):634-8.
5. Batayneh A. Toxic (aluminum, beryllium, boron, chromium and zinc) in groundwater: health risk assessment. *Int J Environ Sci Technol* 2012;9(1):153-62.
6. Al-Othman Z, Ali R, Naushad M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemi Eng J* 2012;184:238-47.
7. Al Aji B, Yavuz Y, Koparal AS. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Sep Purif Technol* 2012;86:248-54.
8. Kavitha V, Palanivelu K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Res* 2005;39(13):3062-72.
9. Mohammadi AS, Mehralipour J, Shabanlo A, Roshanaie G, Barafreshpour M, Asgari G. Comparing the Electrocoagulation and Electro-Fenton Processes for Removing Nitrate in Aqueous Solution for Fe Electrodes. *J Mazandaran U Med Sci* 2013;23(104):56-67. [In Persian]
10. Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chem Eng J* 2012;183:1-9.
11. Ting W, Chun L, Huang Y. The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *J Hazard Mater* 2008 ; 156:421-7.
12. Amat A, Arques A, Lopez F, Miranda M. Solar photocatalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Sol Energy* 2005;79(4):393-401.
13. Virkutyte J, Jegatheesan V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe²⁺ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: Different experimental strategies. *Bioresource Technol* 2009;100(7):2189-97.
14. Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit Rev Env Sci Tech* 2006;36(1):1-84.
15. Zazo J, Casas J, Mohedano A, Gilarranz M, Rodriguez J. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environ Science Technol* 2005;39(23):9295-302.
16. Lipczynska-Kochany E, Kochany J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. *Chemosphere* 2008;73(5):745-50.
17. Jin WJ, Fernández-Argüelles MT, Costa-Fernández JM, Pereiro R, Sanz-Medel A. Photoactivated luminescent CdSe quantum dots as sensitive cyanide probes in aqueous solutions. *Chem Comm* 2005(7):883-5.
18. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005.
19. Ranjit PJD, Palanivelu K, Lee C-S. Degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method. *Korean J Chem Eng* 2008;25(1):112-7.
20. Burbano AA, Dionysiou DD, Suidan MT, Richardson TL. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Res* 2005;39(1):107-18.
21. Babuponnusami A, Muthukumar K. Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton Methods. *Clean Soil Air Water* 2011;39(2):142-7.
22. Westerhoff P, Mezyk SP, Cooper WJ, Minakata D. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates. *Environ Sci Technol* 2007;41(13):4640-6.
23. Nidheesh PV, Gandhimathi R, Ramesh ST. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environ Sci Pollut R* 2013;20(4):2099-132.
24. Xu X, Li X, Li X, Li H. Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes. *Sep Purif Technol* 2009; 68 (2): 261-266
25. Hammami S, Oturan MA, Oturan N, Bellakhal N, Dachraoui M. Comparative mineralization of textile dye indigo by photo-Fenton process and anodic oxidation using

- boron-doped diamond anode. *Desalination Water Treat* 2012;45(1-3):297-304.
26. Samarghandi M, Shabanloo A, Shamsi K, Mehralipour J, Poureshgh Y. Performance of Electro-fenton Process to Remove Cyanide from aquatic Environments in Presence of Interfering Humic Acids. *J Health Ardabil* 2013;4:293-303. [In Persian]
27. Panizza M, Cerisola G. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. *Appl Catal B-Environ* 2007;75(1):95-101.
28. Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Appl Catal B-Environ* 2008;83(1):140-9.
29. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chem Eng J* 2009;152(1):1-7.
30. Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *J Hazard Mater* 2012;227:227-36.
31. Prieto A, Möder M, Rodil R, Adrian L, Marco-Urrea E. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. *Bioresource Technol* 2011;102(23):10987-95.
32. He D, Guan X, Jun M. Influence of humic acids of different origins on oxidation of phenol and chlorophenols by permanganate. *J Hazard Mater* 2010;182:681-8.

Performance Evaluation of Electro-Fenton Process (EFP) in Removal of Hexavalent Chromium in the Presence of Cyanide, as an Interfering Agent, from Synthetic Wastewaters

Ali Reza Rahmani¹, Jamal Mehralipour², Amir Shabanlo², Mostafa Jahanbakhsh², Sepideh Hosseini³, Elham Hosseini^{4*}

1. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2. Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. Research Committee (SRC)

3. Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

4.B.S. Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. Research Committee (SRC)

E-mail: elhamhosseini@yahoo.com

Received: 9 Des 2013 ; Accepted: 28 Apr 2014

ABSTRACT

Background: Chromium (VI) is a hazardous pollutant that enters into the environment through different industrial wastewater. Therefore, Choice a suitable method for removal of the pollutant before discharging into the environment is necessary. The aim of this work was performance evaluation of Electro-Fenton process (EFP) in removal of hexavalent chromium in the presence of cyanide, as an interfering agent, from synthetic wastewaters.

Methods: In this experimental study, a reactor with 1 L useful volume and 4 electrodes made of iron was used. pH, initial concentration of chromium (VI), voltage, hydrogen peroxide and cyanide concentration, as an interfering agent, were investigated in order to determine the process efficiency.

Results: Results reveals that the considered parameters were affected on the efficiency of the process. In optimum condition, pH=3 and voltage=20 V, initial concentration=100 mg/L, concentration of hydrogen peroxide=50 mL/L the maximum efficiency was reached up to 97%. Cyanide Presence, in the same condition, reduced the efficiency under 50 % and also, the efficiency was decreased by changing the parameters level from optimum condition.

Conclusion: Results indicate the proper efficiency of chromium (VI) by EFP process; however presence of other pollutants such as cyanide can cause efficiency decrease which must be considered in the process application.

Keywords: Electro Fenton, Chromium, Cyanide, Interfering agent, Wastewater.