

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

محمد رضا سمرقندی^۱، علی رضا رحمانی^۱، قربان عسگری^۱، جمال مهرعلی پور^۲، محمد جمیل مرادی^{۳*}

^۱ استاد گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۲ دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط؛ دانشکده بهداشت؛ دانشگاه علوم پزشکی ایران؛ تهران؛ ایران. عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران
^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

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

چکیده

زمینه و هدف: رنگزها به دلیل داشتن حلقه‌های آروماتیک، بسیار مقاوم هستند. رادیکال سولفات دارای توانایی بالایی در انجام اکسیداسیون پیشرفته است. طراحی آزمایش با روش CCD باعث انجام دقیق و کم هزینه فرایند می‌شود. هدف از این مطالعه، مدل‌سازی شرایط بهینه فرایند UV-EPS در تخریب رنگزای اسید آبی ۲۵ با طراحی ترکیبی مرکزی از محیط‌های آبی بود. **مواد و روش‌ها:** در این مطالعه تجربی، از یک محفظه واکنش فوتوالکتروشیمیایی با دو الکتروود آهن، بعنوان آند و دو الکتروود تیتانیوم بعنوان کاتد و لامپ جیوه‌ای کم فشار جهت پرتوتابی در طول موج ۲۵۴ نانومتر استفاده شد. متغیرهای pH (۲-۴)، جریان DC (۱۰۰-۵۰۰ میلی‌آمپر)، غلظت پرسولفات (۱/۵-۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر) و زمان واکنش (۲۰-۴۰ دقیقه) در غلظت اولیه (۱۰۰-۵۰ میلی‌گرم در لیتر)، بعنوان پارامترهای اصلی طراحی لحاظ شدند. همچنین میزان حذف COD و سی‌تی‌ک فرایند، اثر هم‌افزایی مکانیسم‌ها و تاثیر حضور رباینده‌های رادیکال در شرایط بهینه تعیین شد. غلظت رنگزا و COD توسط اسپکتروفوتومتر (DR5000) قرائت شد.

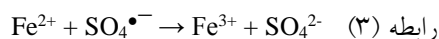
یافته‌ها: نتایج حاصل، مشخص نمود که کارایی فرایند تحت تاثیر متغیرهای مورد مطالعه است. مدل‌سازی، بازده ۹۱ درصدی در pH=۳/۰۱، جریان DC برابر ۱/۰۸ آمپر، غلظت پرسولفات برابر ۱/۳۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش ۳۴ دقیقه، بعنوان بهترین شرایط آزمایش مشخص نمود. میزان حذف COD در این شرایط ۶۹ درصد بدست آمد. ضریب همبستگی در این مدل ۰/۸۴ تعیین شد که نشان دهنده مناسب بودن مدل درجه دوم در طراحی فرایند است. سی‌تی‌ک فرایند از سی‌تی‌ک درجه یک پیروی می‌کند. حضور رباینده‌های رادیکال باعث کاهش کارایی شد.

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

کلمات کلیدی: مدل‌سازی، فوتو-الکتروپرسولفات، رنگزای اسید آبی ۲۵، طراحی ترکیبی مرکزی، محیط‌های آبی

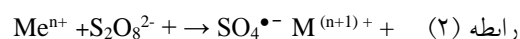
مقدمه

بنابراین باید مقدار زیادی از این ترکیب اضافه نمود که با این اقدام باعث تولید حجم بالایی از لجن خواهد شد. همچنین اضافه کردن بیش از حد آهن دو ظرفیتی، این ترکیب بعنوان رباینده رادیکال سولفات عمل نموده و طبق رابطه ۳ باعث تولید گونه‌های دیگر سولفات می‌شود که فاقد قدرت اکسیداسیون هستند^{۷، ۸}.



با استفاده از جریان الکتریکی می‌توان بصورت مستمر و کنترل شده در بخش آند، آهن دو ظرفیتی را تولید نمود و در بخش کاتد، آهن سه ظرفیتی را به دو ظرفیتی احیا نمود و هیدروژن پراکساید تولید نمود^۹. همچنین اشعه ماورابنفش، باعث تخریب مستقیم حلقه‌های آروماتیک، فعال‌سازی آنیون پرسولفات، تولید رادیکال هیدروکسیل و احیای آهن سه ظرفیتی می‌شود^۴. در این مطالعه از دو مکانیسم جریان الکتریکی و اشعه ماورابنفش با طول موج ۲۵۴ نانومتر در راستای فعال‌سازی آنیون پرسولفات، تولید رادیکال هیدروکسیل، تسریع فرایند تجزیه رنگزا و کاهش زمان واکنش استفاده شد. طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) بعنوان یکی از روش‌های طراحی رویه پاسخ (RSM)، برای بهینه‌سازی پارامترها با رویکرد افزایش کارایی سیستم‌ها است. با بکارگیری این روش، امکان محاسبه روابط و تاثیرگذاری پارامترها بر روی همدیگر در طی فرایند آزمایش با تعداد آزمایشات کمتری امکان پذیر است^{۱۰}. در مطالعه‌ای که توسط Tugba Olmez و همکارانش در سال ۲۰۰۹ انجام شد، بهینه‌سازی فرایند الکتروکواگولاسیون در احیا و حذف کروم شش ظرفیتی با مدل آماری RSM مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت^{۱۱}. Rong Xu و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با یون‌های Fe^{2+} در حذف رنگ آزو Orange G پرداخته‌اند^{۱۲}. بر اساس توضیحات ارائه شده در رابطه با خطرات حضور این ترکیب رنگزا در محیط زیست، هدف از این مطالعه، تعیین کارایی و مدل‌سازی شرایط بهینه

فاضلاب‌های حاوی رنگزا، باعث ایجاد مشکلات جدی در رابطه با سلامت انسان و محیط زیست می‌شوند که می‌توان به پدیده اتروفیکاسیون منابع آبی، رشد جلبکی و ایجاد منظره بد اشاره نمود. همچنین به دلیل سمی بودن این ترکیبات باعث سرطانی‌زایی و جهش‌زایی در انسان می‌شود. از خانواده آزو، می‌توان به رنگزای پر مصرف اسید آبی ۲۵ (AB25) اشاره نمود^{۱-۳}. بر اساس مخاطرات منتصب به این ترکیبات، حذف این آلاینده‌ها از محیط زیست امری ضروری است. روش‌های حذف ترکیبات رنگزا شامل فرایندهای جذب سطحی، الکتروکواگولاسیون، انعقاد شیمیایی، فوتوکاتالیست، ازن‌زنی و غیره است که هر یک دارای معایب و مزایای خود هستند^۱. یکی از روش‌های مناسب حذف آلاینده‌های دیرتجزیه پذیر از منابع آبی، استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) است که در این فرایندها تولید رادیکال‌های اکسید کننده مانند رادیکال سولفات باعث تجزیه آلاینده‌ها می‌گردد^{۴، ۵}. ویژگی‌هایی رادیکال سولفات عبارت است از بالا بودن سرعت واکنش، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی. همچنین حمل و نقل، نگهداری و استفاده از ترکیبات مولد رادیکال سولفات آسان است. آنیون پرسولفات ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) به تنهایی تأثیر زیادی بر تخریب آلاینده‌های آلی ندارد اما چنانچه از اشعه ماورابنفش، گرما یا یون‌های فلزی خاصی مانند آهن، منگنز و کبالت استفاده شود، باعث تولید رادیکال سولفات ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) شده و تخریب صورت می‌گیرد (روابط ۱ و ۲):^۶



یکی از راه‌های فعال‌سازی پرسولفات، استفاده از یون‌های آهن دو ظرفیتی است. با اضافه کردن آهن دو ظرفیتی، فرایند در ابتدا دارای کارایی خواهد بود و در ادامه با تبدیل آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرایند متوقف خواهد شد

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

روش بررسی

در این مطالعه از رنگزای (AB25) با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد (شرکت الوان ثابت همدان)، سدیم پرسولفات، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، ویال COD و سولفات سدیم ساخت شرکت‌های مرک و سیگما - آلدريج استفاده شد. این پژوهش بر روی نمونه‌های سنتتیک انجام گرفت، بدین منظور یک واحد پایلوت شامل یک محفظه واکنش فوتوالکتروشیمیایی با جریان منقطع استفاده شد. پایلوت مورد نظر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر مجهز به دو الکتروود آهن (بعنوان آند) و دو الکتروود تیتانیوم (بعنوان کاتد) با مساحت فعال آندی ۱۶۰ سانتی‌متر مربع با فاصله دو سانتی‌متر از هم بصورت یک در میان به صورت شناور داخل محفظه واکنش تعبیه شدند. ارتباط الکتروودها با دستگاه تولید جریان مستقیم الکتريکی مدل P405 S ساخت شرکت ADAK بصورت تک قطبی مستقیم بود. همچنین از یک لامپ جیوه‌ای کم فشار (Philips TUV 4W) در مرکز محفظه واکنش و مستغرق استفاده شد. جهت تنظیم pH اولیه از pH متر دیجیتالی مدل Sensoal ساخت شرکت HACH آمریکا استفاده شد. مقادیر جذب رنگزا و

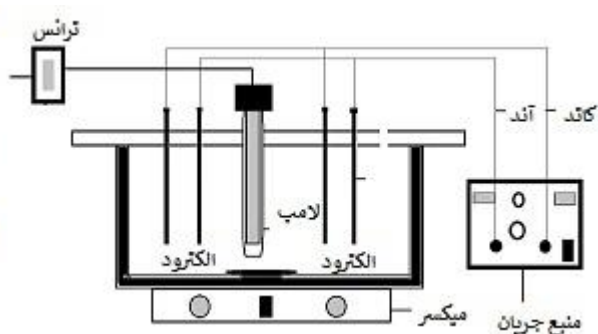
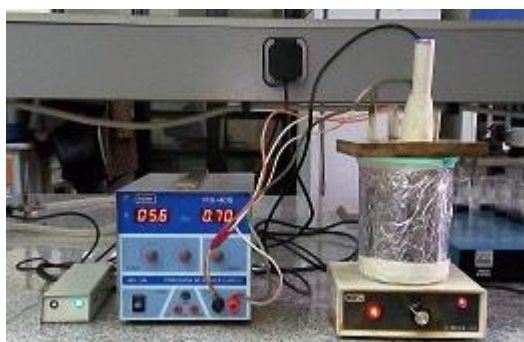
میزان حذف COD با دستگاه اسپکتروفوتومتر DR6000 ساخت شرکت HACH آمریکا اندازه‌گیری شد. میزان غلظت رنگزا در طول موج ۶۰۲ نانومتر^۳ و میزان COD مطابق دستورالعمل C. 5220 (Close Reflux) در مرجع روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد^۴. در این مطالعه از نرم افزار Design Expert ورژن ۱۰ جهت تعیین تعداد آزمایشات، مقادیر متغیرها، آنالیز ANOVA و مدل‌سازی، استفاده شد. پارامترهای اصلی پس از انجام مطالعات اولیه شامل pH اولیه محیط (۴-۲)، میزان جریان الکتريکی (۱/۵-۰/۷۵ آمپر)، غلظت آنیون پرسولفات (۱/۵-۰/۷۵ میلی‌گرم‌درلیتر)، زمان انجام واکنش (۲۰-۴۰ دقیقه)، در غلظت ثابت ۵۰ میلی‌گرم‌درلیتر رنگزا و امواج ماورابنفش با توان ۴ وات مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه، تعداد ۵۰ آزمایش توسط نرم افزار پیشنهاد گردید که شامل ۴۲ آزمایش اصلی با ۸ بار تکرار بود. پس از تعیین شرایط بهینه و مدل‌سازی فرایند، میزان حذف COD و سینتیک فرایند مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت میزان کارایی فرایند در حذف رنگزا و COD از رابطه‌ی شماره ۴ بدست آمد.

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

C₀: غلظت اولیه آلاینده و COD (میلی‌گرم‌درلیتر)، C_e: غلظت باقی‌مانده آلاینده و COD (میلی‌گرم‌درلیتر)، E: کارایی حذف (%)

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

نوع مطالعه	رویه پاسخ	تعداد مراحل:	۵۰	طراحی اولیه:	طراحی ترکیبی مرکزی
متغیرهای اصلی	واحد	نوع متغیر	کمترین مقدار	بالاترین مقدار	مقادیر α- مقادیر α+
pH	-	عددی	۲	۴	۳
جریان الکتريسته	آمپر	عددی	۰/۷۵	۱/۵	۱/۲۵
آنیون پرسولفات	میلی‌گرم‌درلیتر	عددی	۰/۷۵	۱/۵	۱/۲۵
زمان واکنش	دقیقه	عددی	۲۰	۴۰	۳۰



شکل ۱: تصویر شماتیک و واقعی راکتور مورد استفاده

طراحی مقادیر پارامترها، نتایج بدست آمده، بازده فرآیند فوتو-الکتروپرسولفات در تخریب رنگزای (AB25) در شرایط تجربی از ۵۶ تا ۹۸ درصد متغیر بود (جدول ۲). پس از ارزیابی نقص برازش و آنالیز واریانس، مدل درجه‌ی دوم برای توصیف فرآیند پیشنهاد شد که نتایج مربوطه در جدول ۳ نشان داده شده است.

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

یافته‌ها

آزمایشات طراحی شده: بر اساس مطالعات مقدماتی و

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

مرحل آزمایش	pH	غلظت رنگزای(میلی گرم در لیتر)	جریان الکتریکی(آمپر)	زمان واکنش(دقیقه)	آنیون پرسولفات (میلی گرم در لیتر)	پاسخ پیش بینی شده(درصد)	پاسخ تجربی(درصد)
۱	۲	۱۰۰	۱/۵	۲۰	۱/۵	۹۴	۹۲
۲	۴	۵۰	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۹۴	۹۳
۳	۲	۵۰	۱/۵	۲۰	۱/۵	۹۱	۸۹
۴	۳	۷۵	۱/۱۳	۵۰	۱/۱۳	۹۷	۹۵
۵	۲	۵۰	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۸۴	۸۳
۶	۲	۱۰۰	۰/۷۵	۲۰	۱/۵	۶۷	۶۷
۷	۴	۵۰	۱/۵	۲۰	۱/۵	۷۹	۸۰
۸	۳	۷۵	۰/۳۸	۳۰	۱/۱۳	۷۱	۷۰
۹	۲	۱۰۰	۰/۷۵	۴۰	۰/۷۵	۷۲	۷۰
۱۰	۲	۱۰۰	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۷۱	۶۹
۱۱	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۸۵	۸۶
۱۲	۵	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۰	۶۹
۱۳	۴	۱۰۰	۰/۷۵	۴۰	۰/۷۵	۶۷	۶۵
۱۴	۳	۷۵	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۸۷	۸۶

محمد رضا سمرقندی و همکاران

۷۰	۷۳	۰/۷۵	۲۰	۰/۷۵	۱۰۰	۴	۱۵
۸۶	۸۹	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۵	۳	۱۶
۶۸	۶۹	۱/۵	۴۰	۰/۷۵	۱۰۰	۴	۱۷
۸۷	۸۸	۱/۱۳	۴۰	۰/۷۵	۵۰	۲	۱۸
۸۷	۸۶	۱/۵	۴۰	۰/۷۵	۵۰	۴	۱۹
۸۵	۸۵	۰/۷۵	۴۰	۰/۷۵	۵۰	۲	۲۰
۹۸	۱۰۰	۰/۷۵	۳۰	۱/۵	۲۵	۳	۲۱
۸۰	۸۲	۰/۷۵	۴۰	۱/۱۳	۵۰	۲	۲۲
۹۴	۹۴	۱/۸۸	۳۰	۱/۸۸	۷۵	۳	۲۳
۹۲	۹۰	۱/۱۳	۳۰	۰/۷۵	۷۵	۳	۲۴
۷۶	۷۷	۰/۷۵	۲۰	۱/۵	۵۰	۴	۲۵
۷۸	۸۰	۱/۵	۲۰	۱/۵	۱۰۰	۴	۲۶
۹۲	۹۳	۰/۷۵	۴۰	۱/۱۳	۵۰	۴	۲۷
۸۴	۸۵	۰/۳۸	۳۰	۱/۵	۷۵	۳	۲۸
۹۰	۹۱	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۵	۳	۲۹
۹۰	۹۲	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۵	۳	۳۰
۸۶	۸۹	۱/۵	۴۰	۱/۵	۵۰	۲	۳۱
۶۹	۷۰	۰/۷۵	۲۰	۱/۵	۱۰۰	۴	۳۲
۶۵	۶۶	۰/۷۵	۴۰	۱/۵	۱۰۰	۴	۳۳
۹۰	۹۳	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۵	۳	۳۴
۷۹	۸۱	۱/۵	۴۰	۱/۵	۱۰۰	۲	۳۵
۹۰	۹۳	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۵	۳	۳۶
۸۹	۹۰	۱/۵	۴۰	۱/۵	۵۰	۴	۳۷
۸۷	۸۸	۰/۷۵	۲۰	۰/۷۵	۵۰	۲	۳۸
۷۰	۶۹	۰/۷۵	۲۰	۰/۷۵	۱۰۰	۲	۳۹
۷۹	۸۰	۱/۵	۴۰	۰/۷۵	۱۰۰	۲	۴۰
۸۷	۸۹	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۵۰	۴	۴۱
۶۹	۷۰	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۱۰۰	۴	۴۲
۷۰	۷۲	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۱۲۵	۳	۴۳
۸۷	۸۶	۱/۵	۲۰	۰/۷۵	۵۰	۲	۴۴
۷۰	۷۲	۱/۵	۴۰	۱/۵	۱۰۰	۴	۴۵
۷۶	۷۷	۱/۱۳	۱۰	۱/۱۳	۷۵	۳	۴۶
۷۵	۷۶	۰/۷۵	۴۰	۱/۵	۱۰۰	۲	۴۷
۹۰	۹۳	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۵	۳	۴۸
۷۸	۸۰	۱/۵	۴۰	۰/۷۵	۵۰	۴	۴۹
۷۹	۸۰	۱/۱۳	۳۰	۱/۱۳	۷۵	۱	۵۰

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

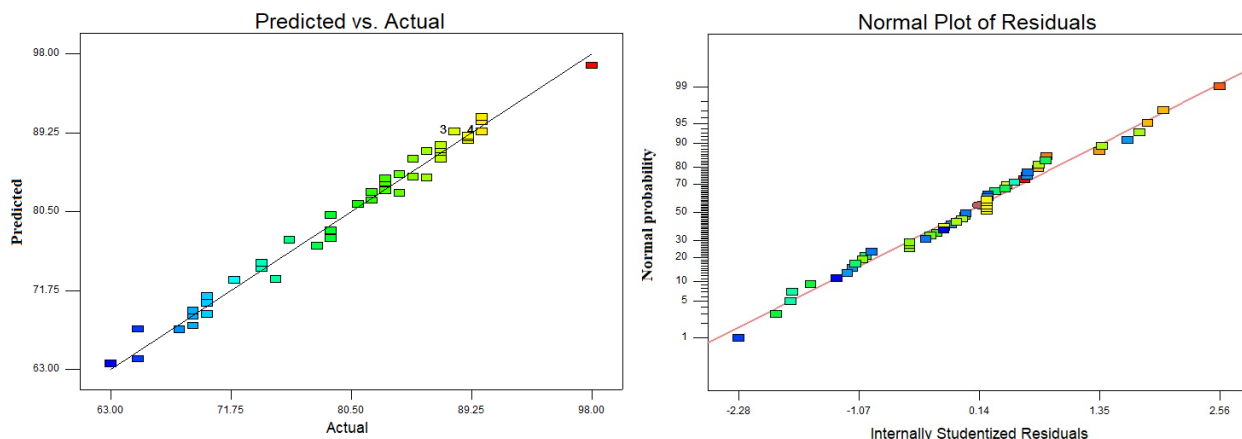
منابع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ارزش F (F-Value)	ارزش P (p-value)
مدل	۴۳۰۴/۲۵	۲۰	۲۱۵/۲۱	۵/۳۱	<۰/۰۰۰۱
pH : A	۱۴۴/۴	۱	۱۴۴/۴	۳/۵۶	۰/۰۰۴۹۲
B: غلظت	۲۳۱۰/۴	۱	۲۳۱۰/۴	۵۶/۹۸	<۰/۰۰۰۱
C: جریان	۱۶/۹	۱	۱۶/۹	۰/۴۲	۰/۰۳
الکتریکی					
D: زمان واکنش	۱۰	۱	۱۰	۰/۲۵	۰/۰۴۲
E: غلظت آنیون	۱۲۲/۵	۱	۱۲۲/۵	۳/۰۲	۰/۰۰۹۲
پرسولفات					
AB	۶/۱۳	۱	۶/۱۳	۰/۱۵	۰/۰۴۱
AC	۲۸/۱۲	۱	۲۸/۱۲	۰/۶۹	۰/۰۴۱۱۷
BD	۱۸	۱	۱۸	۰/۴۴	۰/۰۴۹۵
CD	۲۴/۵	۱	۲۴/۵	۰/۶	۰/۰۴۴۳۳
A^۲	۸۰۸/۰۲	۱	۸۰۸/۰۲	۱۹/۹۳	۰/۰۰۰۱
B^۲	۲۰۴/۰۲	۱	۲۰۴/۰۲	۵/۰۳	۰/۰۳۲۷
C^۲	۱۰۰/۸۲	۱	۱۰۰/۸۲	۲/۴۹	۰/۰۱۲۵
باقی مانده	۱۱۷۵/۹۳	۲۹	۴۰/۵۵		
فقدان انطباق	۱۱۴۵/۹۳	۲۲	۵۲/۰۹	۱۲/۱۵	۰/۰۹
خطای خالص	۳۰	۷	۴/۲۹		
کل	۵۴۸۰/۱۸	۴۹			

مقدار $R^2=۰/۸۷$ نشان می‌دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی است. از طرف دیگر مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده (Predicted R-squared) برابر با $۰/۷۷$ ، در توافق منطقی با مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده برابر با $۰/۸۴$ می‌باشد. همچنین پارامتر دقت مناسب (Adequate Precision) برابر $۹/۰۵$ بود. پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم بر حسب متغیرهای واقعی ارائه شد (معادله ۵). این معادله ریاضی میزان حذف را به صورت تابعی از مقدار پارامترهای عملیاتی مختلف بصورت تئوریک ارائه می‌دهد. بر اساس P-Value تنها برخی از متغیرها تاثیر گذار هستند و بقیه متغیرها، جهت سادگی رابطه

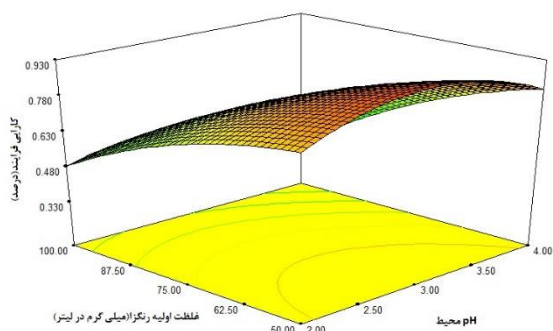
مقدار "F-value" برای مدل برابر $۵/۳۱$ و مقدار "P-value" کوچکتر از $۰/۰۵$ برای مدل، نشان می‌دهد مدل انتخاب شده برای شبیه‌سازی مقدار حذف رنگزا معنادار می‌باشد. مدل ارائه شده شامل چهار ترم اثرات تک جزئی، شش ترم مربوط به اثرات دوگانه یا برهمکنشی و چهار ترم مربوط به اثرات انحنای است. اما همه این متغیرها در مدل تاثیر معنی‌دار و مهم نداشته و با حذف برخی از آنها مدل ساده‌تر شد. همچنین میزان "F-value" برابر $۱۲/۱۵$ و "P-value" بالاتر از $۰/۰۵$ برای پارامتر "فقدان انطباق (Lack-of-fit)"، نشانگر این است که نقص در برازش داده‌ها توسط مدل، نسبت به خطای خالص دارای اهمیت می‌باشد. مقدار مجموع مربعات

حذف شدند (رابطه ۵).

$$\text{Efficiency}(\%) = +88.81 - (1.72 \times A) + (2.54 \times B) + (1.73 \times C) - (6.68 \times D) + (1.53 \times C \times D) - (0.47 \times D \times E) - (4.11 \times A^2) - (2.34 \times B^2) - (0.35 \times C^2)$$



تصویر ۲: نمودار تست تشخیص مربوط به نتایج تجربی آزمایشات



تصویر ۳: تصویر سه بعدی مربوط به حذف، به عنوان تابعی از pH اولیه محیط و غلظت اولیه (AB25)

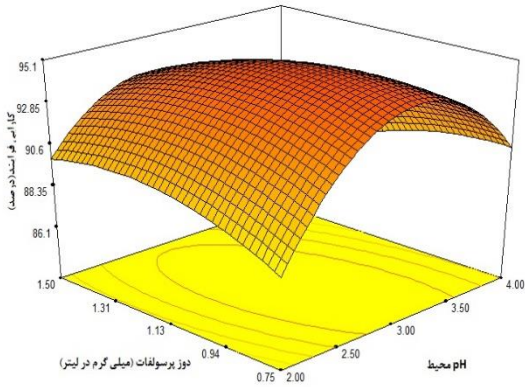
تأثیر pH اولیه محیط بر کارایی فرایند حالت منحنی دارد با این توصیف که در محدوده pH=3 دارای کارایی بالاتری می باشد. اما متغیر جریان الکتریکی دارای اثر نسبتاً ثابتی در این محدوده می باشد و با افزایش مقدار جریان، کارایی فرایند ابتدا افزایش و در ادامه ثابت باقی می ماند. در این مرحله از آزمایش سه متغیر دیگر زمان واکنش و مقدار آنیون پرسولفات و غلظت (AB25) ثابت و به ترتیب ۳۴/۲۸ دقیقه، ۱/۰۳ میلی گرم در لیتر و ۵۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شده است.

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

نحوه‌ی اثر متغیرها

تصویر ۳ تا ۶ نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی مربوط به بازده حذف (AB25) به صورت تابعی از متغیرها را نشان می دهد. تصویر ۳، دو متغیر pH محیط و غلظت اولیه رنگزای (AB25) بعنوان متغیرهای انتخابی هستند. تأثیر متغیر pH محیط بر کارایی فرایند در محدوده pH=3 دارای کارایی بالاتری نسبت به pH های دیگر می باشد. اما متغیر غلظت اولیه (AB25) دارای اثر دایما کاهشی بر کارایی فرایند می باشد. در این مرحله از آزمایش سه متغیر دیگر زمان واکنش، جریان الکتریکی مستقیم و غلظت آنیون پرسولفات توسط نرم افزار ثابت و به ترتیب ۳۴/۰۷ دقیقه، ۱/۰۸ آمپر و ۱/۰۳ میلی گرم در لیتر هستند.

در تصویر ۴ متغیرهای pH محیط و جریان الکتریکی متغیرهای انتخابی هستند.

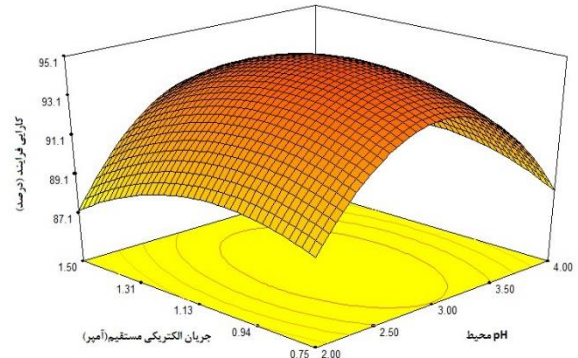


تصویر ۶: تصویر سه بعدی مربوط به حذف، به عنوان تابعی از pH محیط و پرسولفات

در تصویر ۶، pH محیط و غلظت آنیون پرسولفات، متغیرهای انتخابی هستند. کارایی فرایند با افزایش pH اولیه محیط بسوی مقادیر حداکثری، ابتدا افزایش پیدا می کند و بعد از عبور از نقطه بهینه، روند کاهشی پیدا می کند (pH = 3) اما در مورد پارامتر غلظت آنیون پرسولفات باید اشاره نمود که کارایی فرایند با افزایش غلظت این ترکیب ابتدا با شیب نسبتا تندی افزایش پیدا می کند و در ادامه ثابت باقی مانده است. متغیرهای غلظت (AB25)، زمان واکنش و جریان الکتریکی مستقیم بعنوان متغیرهای ثابت در شرایط بهینه در نظر گرفته شدند و به ترتیب برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، ۳۴/۰۷ دقیقه، و ۱/۰۸ آمپر هستند.

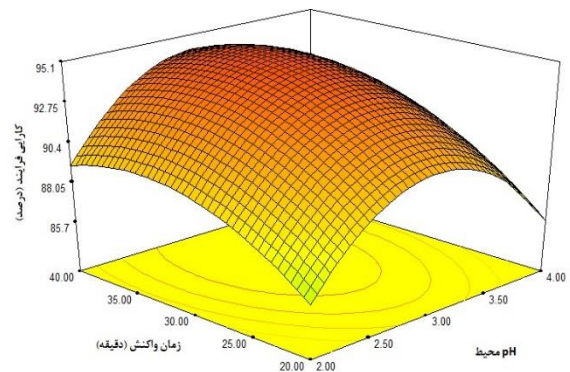
بهینه سازی مدل

بهینه سازی مدل در فرایند، حذف رنگزای (AB25) بر اساس تابع مطلوبیت توسط نرم افزار انجام شد. بدین منظور، شرایط بهینه سازی مربوط به هر متغیر و پاسخها و میزان اهمیت هر یک از آنها تعیین شد. همه متغیرها در رنج بهینه به طراحی تنظیم شدند. همچنین طبق رابطه ۵ بازده حذف تئوریکی رنگزای (AB25) برابر ۹۵/۰۲ درصد بدست آمد. در شرایط آزمایشگاهی بازده کارایی ۹۱/۶۱ درصد به ازای غلظت اولیه (AB25) برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، pH = ۳/۰۱، جریان



تصویر ۷: تصویر سه بعدی مربوط به حذف، به عنوان تابعی از pH اولیه محیط و جریان الکتریکی مستقیم

در تصویر ۵، pH محیط و زمان واکنش، متغیرهای انتخابی هستند. در این مرحله، متغیر pH محیط دارای اثر افزایشی و سپس کاهشی است و متغیر زمان واکنش در طی انجام فرایند تاثیرگذاری دایما افزایشی دارد بصورتی که با افزایش زمان واکنش کارایی فرایند افزایش پیدا می کند. البته باید توجه داشت که هر چه به انتهای زمان واکنش نزدیک می شود، افزایش کارایی آهنگ کندتری می گیرد. متغیرهای غلظت آنیون پرسولفات، جریان الکتریکی و غلظت (AB25) در این مرحله ثابت در نظر گرفته شده اند که به ترتیب ۱/۰۳ میلی گرم در لیتر، ۱/۰۸ آمپر و ۵۰ میلی گرم در لیتر هستند.



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

تعیین سینتیک واکنش در شرایط بهینه

اطلاعات مربوط به سینتیک‌ها در جدول ۵ و نمودار ۱ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود بر اساس شاخص ضریب همبستگی ($R^2=0.98$)، سینتیک واکنش از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند.

مستقیم الکتریکی برابر $1/0.8$ آمپر، دوز آنیون پرسولفات برابر $1/0.3$ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش برابر $34/0.7$ دقیقه بدست آمد (جدول ۵).

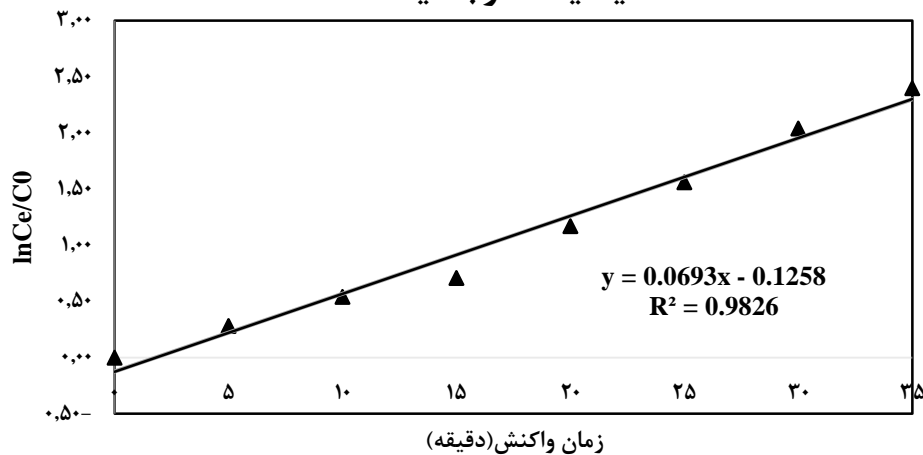
جدول ۵: شرایط بهینه فرایند

pH	جریان الکتریکی (آمپر)	غلظت آنیون پرسولفات (میلی‌گرم در لیتر)	غلظت رنگزا (میلی‌گرم در لیتر)	زمان (دقیقه)	SE Mean	پاسخ پیش بینی شده	پاسخ تجربی
3/01	1/08	1/03	50	34/07	1/90	95/02	91/61

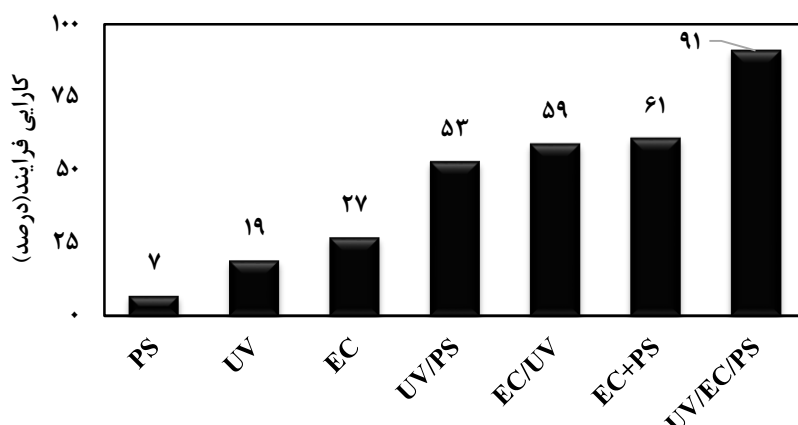
جدول ۵: اطلاعات مربوط به سینتیک فرایند در شرایط بهینه

غلظت آلاینده (mg/L)	نوع سینتیک	شکل خطی	معادله	فرمول حاصل	ضریب همبستگی (R^2)
	درجه صفر	$C - C_0 = -K_0t$	$r_c = dc / dt = K_0$	$Y = -1.281X + 44.667$	0.9572
50	درجه یک	$\ln C / C_0 = -K_1t$	$r_c = dc / dt = K_1C$	$Y = 0.0693X - 0.1258$	0.9826
	درجه دو	$1/C - 1/C_0 = -K_2t$	$r_c = dc / dt = K_2C^2$	$Y = 0.0053X - 0.013$	0.8237

سینتیک درجه یک



نمودار ۱: سینتیک درجه اول در شرایط بهینه فرایند (غلظت $AB_{25} = 50$ میلی‌گرم در لیتر، $pH = 3/01$ ، جریان مستقیم الکتریکی $= 1/0.8$ آمپر، آنیون پرسولفات $= 1/0.3$ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش $= 34/0.7$ دقیقه)



نمودار ۵: تعیین اثرات هم افزایی پارامترهای تاثیرگذار در شرایط بهینه فرایند فوتوالکتروپرسولفات (غلظت $AB_{25} = 50$ میلی گرم در لیتر، $pH = 3.01$ ، جریان مستقیم الکتریکی = $1/0.8$ آمپر، آنیون پرسولفات = $1/0.3$ میلی گرم در لیتر و زمان واکنش = $34/0.7$ دقیقه)

تعیین اثر هم افزایی مکانیسم‌ها

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

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

تعیین میزان انرژی الکتریکی در شرایط بهینه

برای بدست آوردن میزان انرژی مصرفی از رابطه ی ۶ استفاده شد.^۲

تعیین کارایی فرایند در حذف COD در شرایط بهینه

در این بخش از مطالعه، در شرایط بهینه، میزان حذف COD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده بیانگر کاهش نسبتاً مطلوب شاخص COD از نمونه‌ی سنتتیک می‌باشد. رنگزای اسید آبی با فرمول شیمیایی $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$ و جرم مولکولی $416/38$ گرم به ازای هر گرم جرم دارای $0/76$ گرم COD می‌باشد که در اندازه‌گیری در محیط آزمایشگاهی نیز همین مقدار مشاهده شد. به ازای غلظت اولیه برابر 100 میلی گرم در لیتر، شاخص COD 75 میلی گرم در لیتر تعیین شد. در ادامه، شرایط بهینه بدست آمده در مرحله بهینه‌سازی بر سیستم اعمال شد و در نهایت کارایی حذف COD در شرایط بهینه مشخص شد. بر اساس نتایج بدست آمده، در شرایط بهینه، فرایند قادر است 69 درصد از COD حاصل از (AB_{25}) را حذف نماید. جهت حذف بیشتر این شاخص، نیازمند افزایش زمان واکنش می‌باشد که با افزایش زمان ماند به 60 دقیقه، کارایی فرایند در حذف COD به 90 درصد رسید.

تعیین تاثیر حضور رباینده رادیکال بر کارایی فرایند و

در تعداد نمونه‌های آزمایشگاهی که منجر به کاهش هزینه‌های اقتصادی و مدت زمان می‌شود، اشاره نمود. از ویژگی‌های جذاب کار با این مدل آماری ارایه نمودن گراف‌های سه بعدی، منحنی‌های برجسته و طیف گسترده‌ای از تصاویر گرافیکی می‌باشد. یافتن شرایط بهینه آزمایش توسط آزمون ANOVA و مدل‌سازی و ارایه یک شبیه‌سازی و پیش‌بینی دقیق از مزایای این مدل آماری می‌باشد^{۱۵، ۱۶}. در این مطالعه طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) جهت طراحی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت از ویژگی‌های این مدل طراحی می‌توان به ارایه اطلاعات بیشتر از فاکتورهای چند عاملی، نیاز کمتر به انجام آزمایش و توصیف بهتر پاسخ در حالت پایدار اشاره نمود. این روش به شکل خطی معادله درجه دوم فاکتورهای تاثیر گذار بر فرایند، مورد مطالعه قرار گرفت^{۱۷}. Zeng و همکارانش در سال ۲۰۱۲ طی مطالعه‌ای تحت عنوان بهینه‌سازی حذف فنل از محیط‌های آبی با استفاده از مدل آماری رویه پاسخ در راکتور چرخشی، بهینه‌سازی پارامترهای دخیل در فرایند را انجام دادند^{۱۸}. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و الکتروشیمیایی، تاثیرگذارترین پارامتر در راهبری و کارایی فرآیند، بدون شک متغیر pH است. در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با آنیون پرسولفات که از آهن دو ظرفیتی برای فعال‌سازی و تولید رادیکال سولفات استفاده می‌شود، pH بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و همچنین بر واکنش‌های آنیون پرسولفات با آلاینده‌ها تاثیر می‌گذارد^{۱۹} با افزایش تدریجی pH از محدود اسیدی به محدوده قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم به صورت گونه‌های سه ظرفیتی آهن تغییر می‌کنند و از آنجایی که تنها آهن دو ظرفیتی قادر به فعال‌سازی آنیون پرسولفات است، با کاهش نسبت آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرآیند افت پیدا می‌کند. همچنین در pH های بالای ۴، حلالیت یون‌های دو ظرفیتی باقی‌مانده در محلول کاهش و به شکل کلوئیدی در می‌آید، این پدیده نیز به نوبه خود کارایی را کاهش می‌دهد (رابطه‌ی ۶)^{۱۲}.

$$UED = \frac{I \times U \times T}{1000 \times V \times Co \times \eta} \quad \text{رابطه (۴)}$$

UED = میزان انرژی مصرفی بر حسب (کیلووات ساعت)
 U = ولتاژ بر حسب (V)، I = آمپر بر حسب (A)،
 T = زمان واکنش بر حسب (hr)، C₀ = غلظت اولیه رنگزای
 اسید آبی ۲۵ بر حسب (Kg/ m³)، V = حجم راکتور بر حسب
 (m³)، Y_t = کارایی فرایند بر حسب (%)

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

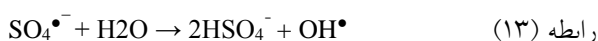
رابطه (۵)

میزان هزینه مصرفی در بخش الکترودها، بر اساس مقدار رنگزای حذف شده ۱۳۲ وات ساعت بر کیلوگرم تعیین شد. همانگونه که اشاره شد در بخش لامپ اشعه ماورابنفش از یک لامپ با توان پرتوتابی ۴ وات در ساعت استفاده شد که در نهایت می‌توان انرژی الکتریکی مصرفی را مجموع این دو بخش در نظر گرفت که ۱۳۴ وات بر ساعت به ازای کیلوگرم رنگزا می‌باشد.

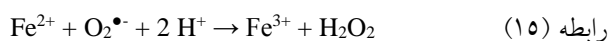
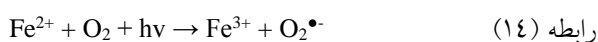
بحث

هنگام استفاده از طراحی کلاسیک (One Factor At Time) OFAT، یک شکاف در مطالعات به وجود می‌آید و آن عدم تعیین رابطه و اثرات متقابل متغیرها است. جهت پر کردن این شکاف از (Design Of Expert) DOE استفاده می‌شود. DOE مطالعه و بررسی توام چندین متغیر در فرایند است بطوری‌که در هر آزمایش بطور آگاهانه در برخی متغیرهای فرایند تغییراتی ایجاد می‌شود و با تحلیل میزان تغییرات خروجی فرایند به اثر هر یک از متغیرها و نیز بر همکنش و تاثیر متقابل آنها بر روی یکدیگر پی برده می‌شود^{۱۵}. همچنین استفاده از مدل آماری، روشی مناسب در راستای جلوگیری از بروز اشتباهات انسانی و به حداقل رساندن خطاها می‌باشد. از ویژگی‌های برتر این مدل آماری می‌توان به کاهش بسیار زیاد

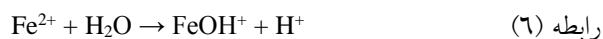
همچنین حضور اشعه ماورابنفش دارای اثر تشدید کنندگی در فرایند می‌باشد. اشعه ماورابنفش در مرحله اول باعث کمک به فعال سازی آنیون پرسولفات شده و رادیکال سولفات تولید می‌گردد (روابط ۱۲ و ۱۳)؛^{۲۴}



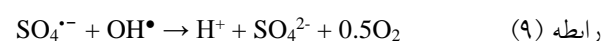
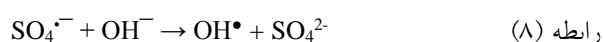
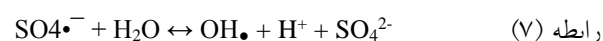
در بخش دیگر، در حضور یون‌های دو ظرفیتی آهن، اشعه ماورابنفش باعث تولید هیدروژن پراکساید و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل می‌گردد (روابط ۱۴ و ۱۵)؛^{۲۴، ۲۵}



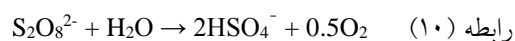
در نهایت اشعه ماورابنفش بعنوان یک عامل در تخریب حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار رنگ عمل می‌نماید. Rao و همکاران با فرآیند آهن دو ظرفیتی / آنیون پرسولفات به بررسی تجزیه carbamazepine پرداختند (۲۵). Romero و همکاران در مطالعه‌ای به حذف Diuron با آنیون پرسولفات فعال شده با آهن دو ظرفیتی در سه محدوده pH برابر؛ ۳، ۵ و ۸ پرداختند^{۲۶}. خطایی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ حذف رنگ Basic Red 46 را با فرایند UV/S₂O₈²⁻ بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی بهینه‌سازی نمودند^{۲۷}. میزان جریان الکتریکی مستقیم، یکی دیگر از متغیرهای تاثیرگذار در فرایندهای الکتروشیمیایی است. در این فرآیند، جریان الکتریکی اعمال شده به راکتور، در تعیین نرخ تولید یون‌های دو ظرفیتی آهن در بخش آند و به طبع آن فعال سازی آنیون پرسولفات توسط یون‌های دو ظرفیتی آهن و تولید رادیکال‌های اکسید کننده سولفات و در بخش کاتد نرخ تولید هیدروژن پراکساید و متعاقباً تولید رادیکال هیدروکسیل تاثیر گذار است. با افزایش جریان اعمال شده، عوامل یاد شده افزایش می‌یابند، افزایش مقدار این دو ماده با افزایش کارایی فرآیند همراه است. این فاکتور از طریق تاثیر بر واکنش‌های سطح الکتروود و میزان یون‌هایی که از سطح الکتروود آزاد می‌شوند بر سرعت



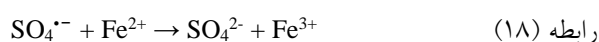
محصول فعال سازی آنیون پرسولفات با آهن دو ظرفیتی که به تولید رادیکال سولفات منجر می‌شود، می‌تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند و رادیکال هیدروکسیل تولید شود. این که رادیکال غالب در فرآیند چه خواهد بود، کاملاً به pH مرتبط است. در pHهای زیر ۷، به خصوص ۳ تا ۵، برتری با رادیکال سولفات است. در pH بین ۷ تا ۹، حضور هر دو رادیکال را می‌توان مشاهده کرد (واکنش ۷) و در شرایط بسیار قلیایی به خصوص، pH های بالای ۱۲، رادیکال هیدروکسیل برتری دارد (واکنش ۸) و از آنجایی که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل به شدت کاهش پیدا می‌کند، کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می‌کند^{۲۸}. همچنین در pH های بالا، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل با هم واکنش ربایشی دارند، و این واکنش نیز به نوبه خود کارایی فرآیند را دچار کاهش بیشتری می‌کند، چرا که سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می‌شود (واکنش ۹)^{۲۱}.



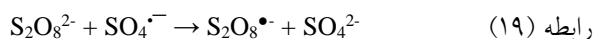
فعال سازی آنیون پرسولفات با یون‌های دو ظرفیتی آهن که در نهایت به تولید رادیکال سولفات در شرایط اسیدی می‌انجامد، می‌تواند باعث کاهش بیشتر pH سیستم اکسیداسیون شود، رادیکال‌ها تمایل به تولید یون هیدروژن و مصرف رادیکال هیدروکسیل دارد، که نتیجه این دو واکنش، کاهش pH محیط آبی است، همچنین از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای تفکیک HSO₄⁻ در آب، یون‌های هیدروژن ایجاد می‌گردد، که این واکنش‌ها نیز باعث کاهش بیشتر pH می‌گردد (واکنش‌های ۱۰ و ۱۱)^{۲۲، ۲۳}.



و اکسیداسیون ۲ و ۴ و ۵-تری کلروفونوکسی استیک استفاده کرده^{۳۰}. افزایش غلظت یون‌های دو ظرفیتی آهن از یک مقدار مشخص، نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه از معایب این افزایش غلظت می‌توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرآیند با پدیده جذب رادیکال‌های رادیکال سولفات با آهن دو ظرفیتی اشاره کرد (واکنش ۱۸)^{۳۱}.



در رابطه با غلظت مصرفی آنیون پرسولفات، تاثیر بر کارایی فرایند، می‌تواند به صورت دوگانه عمل کند، افزایش غلظت این ماده اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی‌دهد، بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال های $\text{SO}_4^{\bullet-}$ موجود در محلول آبی، تبدیل خواهد شد؛ واکنش ۱۹ این موضوع را بهتر نشان می‌دهد^{۳۲}.



در مطالعات پیشین، تاثیر غلظت آنیون پرسولفات بر کارایی فرایند سنجیده شده است. Yong-Qing کارایی فرایند آهن دو ظرفیتی / پرسولفات را در حذف آیلین را در غلظت یک میلی مول بر لیتر بالاترین مقدار ممکن گزارش کرده‌اند^{۳۳}. در بحث بکارگیری فرایندها در مقیاس محیطی علاوه بر حذف آلاینده مد نظر، کارایی فرایند در کاهش میزان بار آلودگی آلی نیز مطرح است. آزمایشات مختلفی در این راستا وجود دارد که تعیین کننده میزان معدنی‌سازی فرایند می‌باشد. از آزمایشات سریع، ارزان و نسبتاً دقیق تعیین میزان معدنی‌سازی، آزمایش COD می‌باشد. تخریب کامل آلاینده‌های آلی با این شاخص سنجیده می‌شود که در بسیاری از مطالعات به آن اشاره شده است. این شاخص به دلیل اینکه میزان معدنی‌سازی نهایی را تعیین می‌کند (نه تخریب ترکیبات آلی به سایر ترکیبات آلی)، به لحاظ علمی دارای سرعت پایین تری نسبت به رنگبری رنگزا می‌باشد. در بسیاری از تحقیقات صورت گرفته

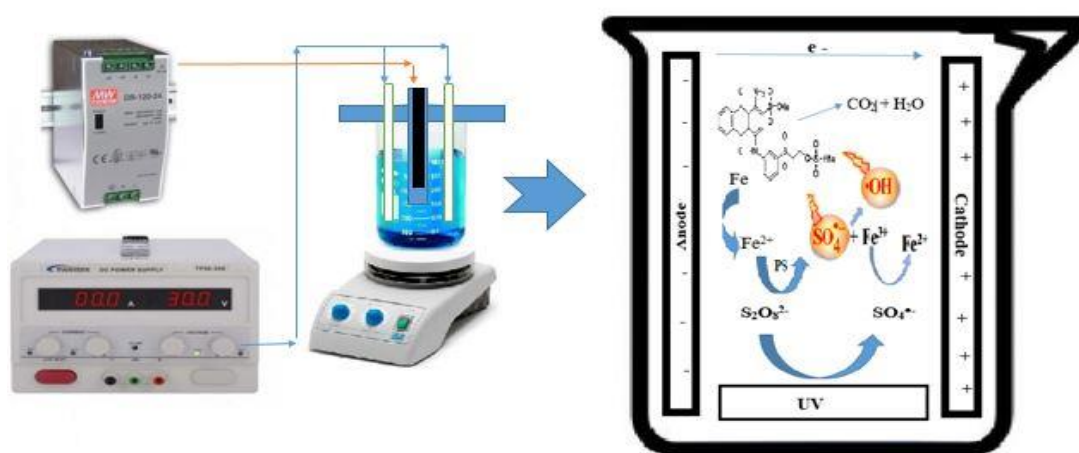
واکنش‌های الکتروشیمیایی تأثیرگذار است. بنابراین تعیین جریان بهینه در فرایندهای الکتروشیمیایی ضروری است. از آنجایی که در فرآیند الکترو/پرسولفات، تنها منبع حضور یون‌های دو ظرفیتی برای فعال‌سازی آنیون پرسولفات، الکتروند آهن بودند، تعیین میزان و غلظت یون‌های آهن آزاد شده از الکتروند آند آهن (واکنش ۱۶) و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



پس از فعال‌سازی آنیون پرسولفات، آهن اکسید شده و به فرم سه ظرفیتی در می‌آید، لذا به دلیل فقدان فعال‌ساز اصلی، مجبور به استفاده زیاد و دائمی یون‌های دو ظرفیتی خواهد بود، این امر تولید لجن را افزایش و از نظر هزینه روشی گران محسوب می‌شود. یکی از روش‌های کاهش هزینه‌های مربوط به تولید و احیاء مجدد آهن، تلفیق فرآیند آنیون پرسولفات با روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آند آهن است، به این ترتیب آهن به طور مداوم از طریق الکترودهای آند آهن تولید و بعد از اکسید شدن به آهن سه ظرفیتی از طریق احیاء کاتدی در سطح الکتروند کاتد، به فرم دو ظرفیتی تبدیل می‌شود، این احیاء در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد^{۲۹}. همچنین با افزایش میزان جریان ورودی، بدیهی است که کارایی فرایند به دلیل افزایش میزان تولید آهن دو ظرفیتی در بخش آند و احیای بیشتر آهن سه ظرفیتی در بخش کاتد بعنوان عامل اصلی فعال کننده آنیون پرسولفات، افزایش پیدا می‌کند. همچنین در pHهای اسیدی بحث کواگولاسیون آلاینده توسط فرایند الکتروکواگولاسیون به دلیل حضور گونه‌های دو ظرفیتی آهن و عدم حضور طولانی مدت یون‌های آهن سه ظرفیتی مطرح نمی‌باشد^{۳۱}. Wang و همکاران در فرآیند Electro-Oxone، از ورقه‌های آند آهن برای فعال سازی

هیدروکسیل، رادیکال سولفات و سایر عوامل اکسید کننده تاثیر گذار است. حضور رباینده های رادیکال در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از مواردی است که باید مورد بررسی قرار گیرد. نتایج نشان می دهد که حضور ربایندهای رادیکال کارایی فرایند را کاهش می دهد. در این مطالعه، کرنات بعنوان رباینده رادیکال معدنی و ترت بوتانول بعنوان رباینده رادیکال آلی تاثیر گذار بر تجزیه آلاینده مورد بررسی قرار گرفتند. در حضور رباینده ها، فرایند بخوبی نمی تواند با گروه های هیدروکسیل واکنش دهد و واکنش های بعدی برای تولید رادیکال هیدروکسیل رخ نمی دهد در نتیجه کارایی کاهش پیدا می کند. نتایج بدست آمده با مطالعات Barazesh و همکاران^{۴۴} و Wang و همکاران^{۴۵} همخوانی دارد. در شکل ۴ شماتیک فرایند ارایه شده است. بر اساس این شماتیک تجزیه آلاینده به دو مکانیسم اصلی اکسیداسیون مستقیم و اکسیداسیون غیر مستقیم صورت می گیرد. در اکسیداسیون مستقیم، الکترولیز و فوتولیز نقش دارند که باعث تخریب رنگزا می شوند و در اکسیداسیون مستقیم مجموعه مکانیسم های موجود در فرایند باعث فعال سازی آنیون پرسولفات و تشکیل رادیکال سولفات و رادیکال هیدروکسیل شده و باعث اکسیداسیون و تخریب آلاینده می شود.

توسط محققین به این نکته اشاره شده است. لذا برای رسیدن به راندمان بالاتر حذف COD معمولا به زمان واکنش بالاتری نسبت به رنگبری نیاز است. مهرعلی پور و همکارانش در سال ۲۰۱۸، کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته ازن در حضور هیدروژن پراکساید و آنیون پرسولفات را در تجزیه رنگزای اسید آبی ۲۵ مورد مطالعه قرار داده اند. بر اساس نتایج این مطالعه، کارایی فرایند در رنگبری رنگزا، بالاتر از حذف COD است^{۳۳}. مطالعه سینتیک؛ به مدل سازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی کمک خواهد نمود. بر اساس نتایج بدست آمده در مطالعه هر کدام از سینتیک ها، و تعیین ضریب همبستگی (R^2) مشخص شد که کارایی فرایند از سینتیک درجه یک تبعیت می نماید. در سینتیک درجه یک، سرعت واکنش با میزان مواد واکنش دهنده که در این مطالعه، غلظت اولیه آلاینده است رابطه مستقیم و خطی دارد. Ma و همکاران طی مطالعه ای به بررسی کتیک فرایند الکتروشیمیایی در رنگزای متیل اورانژ پرداخته اند. نتایج بدست آمده مشخص نمود که سینتیک فرایند از سینتیک درجه نخست پیروی می کند و با مطالعه حاضر همخوانی دارد^۳. فاضلاب واقعی مانند فاضلاب صنعت نساجی علاوه بر ترکیبات رنگزا، حاوی ترکیبات آلی و معدنی هستند که بر روی فعالیت رادیکال



تصویر ۷: شماتیک مکانیسم فرایند فوتو-الکتروپرسولفات

را حذف نمود. این فرایند با تولید لجن اندک و کم خطر بعنوان فرایندی پاک و دوستدار محیط شناخته شده است.

تشکر و قدردانی

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

References

1. Forgacs E, Cserhati T, Oros GJEI. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int* 2004;30(7):953-71.
2. Ma H, Wang B, Luo X. Studies on degradation of methyl orange wastewater by combined electrochemical process. *J Hazard Mater* 2007;149(2):492-8.
3. Mehralipour J, Shabanlo A, Samarghandi M, Zolghadr H. Optimization of Affecting Parameters on Performance of the Electrocoagulation/Electroflotation Process by Combine Electrodes (Ti-Al) in Acid Black 1 Dye Decolonization in Aqueous. *J Water Wastewater* 2015 :37-44.[In persian]
4. Basturk E, Karatas M. Decolorization of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂ O₂ process. *J of Photochem and Photobiology A: Chemistry* 2015;299:67-72.
5. Rahmani A, Mehralipour J, Majidi S. Performance Evaluation of Ozonation Combined with Persulfate Application for Removal of Furfural from Aqueous Solutions. *J Environ Health Eng* 2017;4(2):115-25.[In Persian]
6. Han D, Wan J, Ma Y, et al. Enhanced decolorization of Orange G in a Fe (II)-EDDS activated persulfate process by accelerating the regeneration of ferrous iron with hydroxylamine. *Chem Eng J* 2014;256:316-23.
7. Lin H, Zhang H, Hou L. Degradation of CI Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS process. *J Hazard Mater* 2014;276:182-91.
8. Samarghandi M, Shabanlo A, Nazari E, et al. Efficiency of Electro/Persulfate (EPS) Process in Degrading High Concentrations of Ceftriaxone in Pharmaceutical Effluents. *J water Wastewater* 45-53: 2016.[In persian].
9. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process. *Sep Sci Technol* 2013;117:18-23.
10. Antonopoulou M, Papadopoulos V, Konstantinou I. Photocatalytic oxidation of treated municipal wastewaters for the removal of phenolic compounds: optimization and modeling using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs). *J Chem Technol Biot* 2012;87(10):1385-95.
11. Ölmez T. The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *J Hazard Mater* 2009;162(2):1371-8.
12. Xu X-R, Li X-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep Sci Technol* 2010;72(1):105-11.
13. Ghodbane H, Hamdaoui O. Decolorization of antraquinonic dye, CI Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂ O₂ and UV/Fe (II) processes. *Chem Eng J* 2010;160(1):226-31.
14. Rice EW, Bridgewater L, Association APH. Standard methods for the examination of water and wastewater: American Public Health Association Washington, DC; 2012.
15. Wu J, Zhang H, Oturan N, et al. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere* 2012;87(6):614-20.
16. Chen W, Wang W-P, Zhang H-S, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of water-soluble polysaccharides from *Boletus edulis* mycelia using

نتیجه گیری

نتایج ارایه شده بیانگر این موضوع می باشد که استفاده از مدل آماری در طراحی، اجرا و آنالیز فرایند دارای نتایج بسیار مطلوب می باشد و بهره گیری از این روش باعث کاهش خطاهای انسانی و دستگاہی در تمامی سطوح می گردد. همچنین نتایج ارایه شده مشخص نمود که کارایی فرایند فوتو- الکتروپرسولفات در تجزیه رنگزای و COD حاصل از این آلاینده بسیار مناسب است و می توان با استفاده از این روش نسبتاً مقرون بصرفه، با کارایی بالایی، آلاینده های رنگزا

- response surface methodology. *Carbohydr Polym* 2012;87(1):614-9.
17. Muhamad MH, Abdullah SRS, Mohamad AB, et al. Application of response surface methodology (RSM) for optimisation of COD, NH₃-N and 2, 4-DCP removal from recycled paper wastewater in a pilot-scale granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR). *J Environ Manage* 2013;121:179-90.
 18. Zeng Z, Zou H, Li X, et al. Ozonation of acidic phenol wastewater with O₃/Fe (II) in a rotating packed bed reactor: optimization by response surface methodology. *Chem Eng Proc* 2012;60:1-8.
 19. Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Appl Catal B-Environ* 2009;85(3):171-9.
 20. Lin C-C, Lee L-T, Hsu L-J. Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using UV-365 nm/S₂O₈²⁻ process. *Int J Environ Sci Tech* 2014;11(3):831-8.
 21. Wu X, Gu X, Lu S, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion. *Chem Eng J* 2014;255:585-92.
 22. Jiang X, Wu Y, Wang P, et al. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion. *Environ Sci Pollut Res* 2013;20(7):4947-53.
 23. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process. *Sep Sci Technol* 2013;117:18-23.
 24. Wols B, Hofman-Caris C. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Res* 2012;46(9):2815-27.
 25. Rao Y, Qu L, Yang H, et al. Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated persulfate process. *J Hazard Mater* 2014;268:23-32.
 26. Romero A, Santos A, Vicente F, et al. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage. *Chem Eng J* 2010;162(1):257-65.
 27. Khataee A, Habibi B. Photochemical oxidative decolorization of CI basic red 46 by UV/H₂O₂ process: Optimization using response surface methodology and kinetic modeling. *Desalin Water Treat* 2010;16(1-3):243-53.
 28. Wang X, Wang L, Li J, et al. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Sep Purif Technol* 2014;122:41-6.
 29. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/Fe³⁺/PMS process. *Chem Eng J* 2014;514:224-4.
 30. Wang Y, Chu W. Degradation of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe (II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. *Water Res* 2011;45(13):3883-9.
 31. Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *J Hazard Mater* 2012;215:138-45.
 32. Zhang YQ, Huang WL, Fennell DE. In situ chemical oxidation of aniline by persulfate with iron (II) activation at ambient temperature. *Chinese Chem Lett* 2010;21(8):911-3.
 33. Mehralipour J, Ahmadi S, Bahadori R, Shahbazi Z, Samarhandi MR. Study of the Ability of Sulfate and Hydroxyl Radicals Activated by Ozone Molecules in Degradation of Acid Blue 25 (AB25) Dye from Synthetic Effluent. *J Colloid Sci Tec* 2018;12(3):207-16.[In persian]

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

Mohammadreza Samarghandi¹, Alireza Rahmani¹, Ghorban Asgari¹,
Jamal Mehralipour², Mohammad Jamil Moradi^{3*}

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

* E-mail: moradijamil58@yahoo.com

Received: 9 Dec 2018; Accepted: 7 Mar 2019

ABSTRACT

Background: Dyes are resistant organic matter because they have an aromatic rings. Sulfate radical ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) is a powerful oxidative radical. The design via CCD, cause the process was done by high accurate and low-cost. The aim of this study was modeling of UV-EPS process to degradation of Acid Blue 25 dye via the CCD from aqueous.

Methods: In this experiment study, used to a photoelectrochemical reactor with two iron electrodes as an anode and two titanium electrodes as a cathode and Low-pressure mercury lamp (254 nm). The pH (2-4), Direct Current (0.75-1/5 A), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentration (0/5-1/5 mg/l), reaction time (20-40 min) and initial concentration of AB25 (50 -100 mg/l) as a main independent variables were chosen. Also, COD, synergist effect, presence of radical scavenger and kinetic of reaction were studied in optimum conditions. Dye concentration and COD were measured by spectrophotometer (DR5000).

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

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

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