بررسی حذف دو–کلروفنل از محیط های آبی با استفاده از فرآیند الکترو/ پرسولفات

بهرام کمره ئی*[1]، شکوفه آسترکی[2]، علی جعفری[1]

۱- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم آباد، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم آباد، ایران

یافته / دوره هفدهم / شماره ۳ / پاییز ۹۴ / مسلسل ۶۵

چکیده

دریافت مقاله: ۹۴/۶/۱۴ پذیرش مقاله: ۹۴/۷/۲۲

مقدمه: دو-کلروفنل از جمله ترکیبات آلی آروماتیک می باشد که به مقدار زیاد از پساب صنایع نفت و پتروشیمی وارد محیط می‌شود که برای حذف آنها از روشهای شیمیایی مانند اکسیداسیون پیشرفته و غیره استفاده می کنند. از جمله روشهای مناسب اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از رادیکال های سولفات ($SO_4^{\bullet -}$) و پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) است که با حرارت، اشعه UV و فلزات واسطه نظیر یون های آهن فعال می گردد. هدف از این مطالعه کارایی پرسولفات فعال شده با یون های آهن حاصل از فرایند الکتروشیمیایی با الکترود آهن، برای حذف دو-کلروفنل است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی بود، که با استفاده از یک راکتور منقطع الکتروشیمیایی مجهز به ۲ الکترود آهن متصل به منبع برق مستقیم انجام شد. مقادیر مختلف پارامترهای مؤثر بر فرآیند شامل pH، ولتاژ، غلظت اولیه پرسولفات و غلظت اولیه دو-کلروفنل بررسی شد. تعداد کل نمونه ۲۳۴ عدد بود. بعد از جمع آوری داده ها، نتایج با استفاده از نرم افزارهای Excel و SPSS تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، pH اولیه محلول، غلظت اولیه پرسولفات و ولتاژ دارای تأثیر قابل توجهی در حذف دو-کلروفنل بودند. حداکثر میزان حذف در شرایط اسیدی و در pH برابر با ۳ بدست آمد. همچنین با افزایش غلظت دو-کلروفنل، پرسولفات و ولتاژ، راندمان حذف افزایش یافت. به این ترتیب فرآیند تلفیقی الکترو/پرسولفات در مقادیر مناسب متغیرها، ۹۴ /۹۹ درصد دو-کلروفنل را حذف کرد.

بحث و نتیجه‌گیری: استفاده از آنیون پرسولفات در راکتور الکتروشیمیایی مجهز به الکترود آهن، منجر به تولید رادیکال های سولفات شد، که کارایی بالایی درحذف دو-کلروفنل داشت. لذا فرآیند الکترو/ پرسولفات با الکترودهای آهن می تواند به عنوان گزینه ای مناسب در تصفیه خانه های فاضلاب های صنعتی مطرح گردد.

واژه‌های کلیدی: رادیکال سولفات، پرسولفات، الکترو/ پرسولفات، الکترود آهن، دو-کلروفنل، محیط های آبی.

*آدرس مکاتبه نویسنده مسئول: خرم آباد، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، دانشکده بهداشت و تغذیه، گروه مهندسی بهداشت محیط.

پست الکترونیک: b.kamarehie@gmail.com

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

مقدمه

دو-کلرو فنل از جمله مشتقات آلی فنل است، که به عنوان یک عامل ضدعفونی کننده در آفت کش ها مورد استفاده قرار می گیرد (۱). با توجه به اینکه فنل از جمله ترکیبات آروماتیک آلی است، که بعنوان پیش نیاز در بسیاری از صنایع از جمله پلاستیک، پلی کربنات ها، رزین ها و سایر صنایع مرتبط استفاده می شود (۲). پساب این صنایع و در مقیاس وسیع تر، پساب پالایشگاه های نفت (۶-۱۵۰۰mg/l)، کوره‌های زغال سنگ (۹-۶۸۰۰mg/l)، کارخانه‌های پتروشیمی (۲-۱۲۲۰mg/l) و کک سازی ها (۲۸-۳۹۰۰mg/l)، آلوده به مقادیر بسیار زیادی از فنل و مشتقات آن، از جمله دو-کلروفنل می باشند. از اینرو عدم تصفیه پساب های حاوی این ترکیبات سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، صدمات زیادی بر محیط زیست و سلامت انسان در پی خواهد داشت (۳،۴).

وزارت جنگلها و محیط زیست ایالات متحده آمریکا (MOEF) و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، فنل و مشتقات آن را جزء آلاینده‌های اولویت دار از نظر زیست محیطی در فهرست های خود قرار داده‌اند (۵). ترکیبات فنلی در حضور کلر، تشکیل کمپلکس هایی با طعم و بوی قابل اعتراض در آب را می‌دهند (۴،۶). کلروفنل‌ها نه تنها باعث افزایش طعم و بو می گردند، بلکه اثرات سمی نیز دارند. از اینرو برای حفظ سلامت انسان و محیط زیست، حذف ترکیبات کلرو فنل از آب های آلوده ضرورت دارد (۷).

نظر به اینکه صنایع نفت و پتروشیمی، از جمله صنایع پایه در کشورهای نفت خیز مانند کشور ما ایران محسوب می‌شوند، و بطور روزافزون در حال توسعه می باشند، جهت حفظ محیط زیست و سلامت مردم، تصفیه پساب حاوی ترکیبات آروماتیک از جمله فنل و مشتقات آن از اهمیت بسزایی در این کشورها برخوردار است (۸).

تا کنون روش‌های فیزیکی- شیمیایی مختلفی نظیر فرایندهای بیولوژیکی، اکسیداسیون مرطوب با هوا، اکسیداسیون مرطوب با پراکسید و جذب سطحی، ترسیب شیمیایی و الکتروکواگولاسیون جهت حذف کلروفنلها استفاده شده، که هر کدام دارای مزایا و معایب مختلفی می‌باشند (۷،۸). مشکلات عمده برخی از این روشها، عدم تخریب کامل آلاینده ها، تبدیل آلودگی از یک فاز به فاز دیگر و همچنین تولید ترکیبات جانبی پیچیده است (۹،۱۰).

کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند روشهای فنتون، فتوفنتون، H_2O_2/O_3، H_2O_2/UV و O_3/UV به عنوان تکنولوژی قابل قبول با کارایی مناسب همواره مورد توجه محققان و بهره برداران تصفیه خانه های آب و فاضلاب بوده است (۱۱).

در این روشها هدف تولید رادیکالهایی با توانایی اکسید کنندگی بالا مانند $^{\bullet}OH$، $^{\bullet}O$ و $SO_4^{\bullet}$ جهت حذف ترکیبات مقاوم به تجزیه بیولوژیکی است (۱۲). در همین راستا، در مطالعات متعددی، از فرایند اکسیداسیون پیشرفته برای تولید انواع رادیکال‌ها و پیرو آن اکسیداسیون و حذف فنل و مشتقات انجام شده است، که نتایج رضایت بخشی هم حاصل شده است (۱۳-۱۵).

در سال‌های اخیر کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته دیگری با تولید رادیکال‌های سولفات توسعه یافته است (۱۶). رادیکال‌های پرسولفات دارای پتانسیل ۲/۰۶ ولت هستند، و به همین دلیل قادرند، ترکیبات آلی سمی و مقاوم را اکسید کنند. مطالعات قبلی نشان می دهد، پرسولفات در دمای اتاق توانایی کمی در تجزیه مواد آلی را دارد، در واقع در دمای اتاق سرعت تجزیه کم است، لذا برای تسریع فرآیند

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

اکسیداسیون با پرسولفات لازم است عملیات فعال سازی انجام گیرد (۱۵،۱۷). فعال سازی پرسولفات با روشهای مختلف مانند حرارت، فلزات واسطه (Me^{2+}) و نور UV انجام می شود. محصول نهایی عملیات فعال سازی، تولید رادیکال سولفات با قدرت اکسیدکنندگی زیاد (پتانسیل ۲/۶ ولت) است (۱۸). واکنشهای ۱ و ۲ فعال سازی حرارتی و شیمیایی پرسولفات را نشان می دهند (۱۸).

واکنش ۱:

$$S_2O_8^{2-} + \text{heat or UV} \rightarrow SO_4^{\bullet} + SO_4^{2-}$$

واکنش ۲:

$$S_2O_8^{2-} + Me^{n+} \rightarrow SO_4^{\bullet} + Me^{(n+1)+} + SO_4^{2-}$$

در میان فلزات واسطه آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) بیشترین کاربرد را برای فعال سازی سولفات دارد (واکنش۳) (۱۹). معایب کاربرد این فعال کننده، مصرف مقادیر زیاد آهن، تولید زیاد لجن، خارج شدن آهن دو ظرفیتی پس از واکنش با پرسولفات به علت اکسید شدن به آهن فریک (Fe^{3+})، از بین رفتن رادیکال های سولفات در غلظت های بالای پرسولفات و مصرف مستقیم ترکیبات آهن دو ظرفیتی می باشند (۲۰).

واکنش ۳:

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{\bullet} + Fe^{3+} + SO_4^{2-}$$

جهت رفع و کاهش معایب فرایند فوق، محققان اقدام به تغییر و اصلاح فرایند فوق کردند که نتایج رضایت بخشی حاصل شد (۲۱). از جمله روشهایی که محققان برای اصلاح معایب روش فوق انجام دادند، استفاده از روش الکترو شیمی بود. در فرایند الکتروشیمی آهن دو ظرفیتی بعد از جدا شدن از الکترود آند وارد واکنش شده و به آهن سه ظرفیتی تبدیل می شود، سپس، آهن سه ظرفیتی دوباره در کاتد به آهن دو ظرفیتی احیاء می شود، بدین ترتیب، مقدار مصرف آهن و مقدار تولید لجن به حداقل ممکن می رسد (۲۲).

با عنایت به مزایا و ویژگی‌های خاص فرآیندهای الکتروشیمیایی با الکترود آهن در حذف ترکیبات آلی آروماتیک و با توجه به کارایی بالای رادیکال پرسولفات در اکسید آلاینده ها، در این مطالعه از این روش برای حذف دو-کلروفنل از محلول های آبی استفاده شد. با توجه به، مصرف بی رویه ترکیبات آلی آروماتیک مانند دو-کلروفنل و عدم امکان حذف این ترکیبات با فرایندهای متداول در تصفیه خانه‌های فاضلاب صنایع نفت و پتروشیمی، استفاده از روش‌های موثر و کارآمد برای حذف این ترکیبات، امری اجتناب ناپذیر است (۲۰،۲۲). از اینرو هدف از این پژوهش، حذف دو-کلروفنل از محلول آبی با استفاده از روش الکترو/ پرسولفات با الکترودهایی از جنس آهن بود. نوع آوری این طرح استفاده از رادیکالهای پرسولفات حاصل از فعال سازی الکتروشیمیایی برای حذف دو-کلروفنل بود که در منابع قابل دسترس پیدا نشده بود. در این طرح همچنین اثر پارامترهای مهم بهره برداری شامل pH اولیه، ولتاژ، غلظت پرسولفات، غلظت اولیه دو-کلروفنل در طی فرآیند مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

کل مواد مورد نیاز انجام مطالعه از جمله دو-کلروفنل، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک و آمونیوم پرسولفات از شرکت Merck آلمان تهیه شد. دستگاه های مورد استفاده در این مطالعه شامل دستگاه دیجیتالی همسوکننده جریان برق مدل DPS۳۰۵-آلمان، pH متر دیجیتالی مدل BP3001 و اسپکتروفوتومتر UV/visibl ساخت کشور آمریکا بودند.

جنس راکتور الکتروشیمیایی از پلکسی گلاس به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر و جریان راکتور منقطع بود. الکترود های آهن (آند و کاتد)، با فاصله ۲۰ میلی متر از هم به صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شدند. ابعاد هر دو الکترود مساوی

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

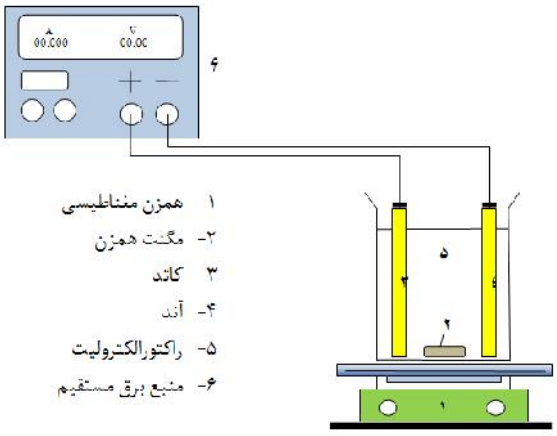
و برابر ۴۰×۱۰×۲۵۰ میلی متر بود. هر دو الکترود توسط سیم‌های رابط به منبع دیجیتالی همسو کننده جریان برق متصل شدند. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است.

از سود و اسید سولفوریک ۱ نرمال برای تنظیم pH نمونه-ها در محدوده مورد نظر استفاده شد. برای بهبود خاصیت یونی از سولفات سدیم به مقدار ثابت ۰/۱ g/l در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. برای تهیه غلظت مناسب دو- کلروفنل (۲۰۰ mg/l، ۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰، ۱۰) از محلول استوک ۴۰۰۰ mg/l استفاده شد.

بعد از آماده شدن راکتور، محلول دو-کلروفنل با غلظت و pH مورد نظر به داخل راکتور اضافه شد، سپس غلظت های مناسب و از پیش تعیین شده پرسولفات (۰/۰۵ mol/l، ۰/۰۴، ۰/۰۳، ۰/۰۲، ۰/۰۱، ۰/۰) به صورت جریان منقطع وارد راکتور می شد، و ولتاژ در محدوده (۱۰، ۲۰، ۳۰ ولت) تنظیم شد. همچنین، محتویات داخل راکتور بطور پیوسته توسط مگنت مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه به هم زده می شد. مدت زمان انجام هر فرآیند در محدوده (۱۰،۲۰،۳۰،۴۰،۵۰min) بود، کل مراحل انجام آزمایش در دمای اتاق انجام شد.

نمونه برداری با استفاده از یک پیپت ۱۰ میلی لیتری در فواصل زمانی۱۰ دقیقه ای در محدوده زمانی صفر تا ۵۰ دقیقه انجام می شد. میانگین ۳ بار سنجش در هر مرحله ، و جمعاً ۲۳۴ نمونه سنجش و گزارش شد. لازم به ذکر است که قبل از سنجش، به منظور رفع اثر سوء احتمالی حضور لجن بر نتایج، نمونه ها به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ می شدند. همچنین برای تعیین تأثیر مواد آلی مداخله کننده در حذف دو-کلروفنل از ترت بوتانل ۰/۰۴mol/l در مقادیر مناسب متغیرها استفاده شد. اندازه‌گیری تمام پارامترهای فیزیکوشیمیایی در این مطالعه بر اساس آخرین روش‌های ارائه شده در کتاب استاندارد متد ویرایش ۲۰ انجام شد.

برای تعیین طول موج مناسب جذب دو-کلروفنل غلظت مشخصی از آن تهیه و سپس با استفاده از سل کوارتز و اسپکتروفوتومتری درطول موج ۲۰۰ تا ۵۵۰ نانومتر اسکن انجام شد. حداکثر پیک مورد نظر در طول موج ۲۴۰ نانو متر به دست آمد. از اینرو، از طول موج ۲۴۰ نانو متر برای سنجش استفاده شد. برای تبدیل مقادیر جذب به غلظت بر مبنای میلی گرم بر لیتر، منحنی استاندارد غلظت- جذب رسم و مورد استفاده قرار گرفت.



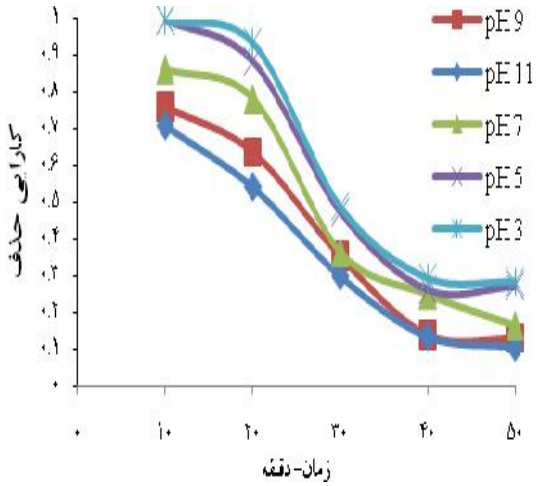
شکل ۱. دیاگرام کلی سلول الکتروشیمیایی در فرآیند EPS

یافته‌ها

اثر pH اولیه

نتایج حاصل از تاثیر pH در میزان حذف دو-کلروفنل در نمودار ۱ نشان داده شده است. بیشترین کارایی فرآیند درحذف دو-کلروفنل، مربوط به pH برابر ۳ است. در این pH بعد از گذشت۵۰ دقیقه از زمان واکنش، کارایی فرآیند در حذف دو-کلروفنل برابر ۹۹/۷۶ درصد حاصل شد. با افزایش pH، کارایی حذف به طور چشم گیری کاهش داشت، به طوریکه در pH برابر ۳، ۵، ۷، ۹ و۱۱بعد از گذشت۵۰ دقیقه از فرایند به ترتیب۹۹/۷۶، ۹۳/۵۶، ۴۹، ۲۹/۵، ۲۸/۵ درصد از دو-کلروفنل حذف شد. با افزایش زمان ماند در تمامی نمونه‌ها کارایی حذف دو-کلروفنل افزایش یافت، به طوری که در پایان ۵۰ دقیقه کارایی فرآیند در تمام نمونه ها افزایش داشت و pH در این مطالعه ۳ انتخاب شد.

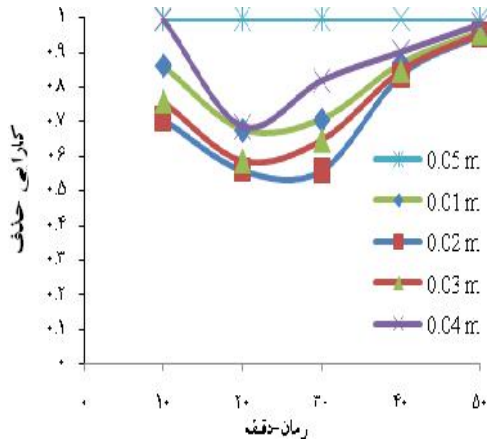
[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]



نمودار ۱. اثر pH بر کارایی فرایند الکترو/پرسولفات (دو-کلروفنل ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، ولتاژ ۳۰ ولت، پرسولفات ۰/۰۱ مولار)

اثرغلظتهای مختلف پرسولفات

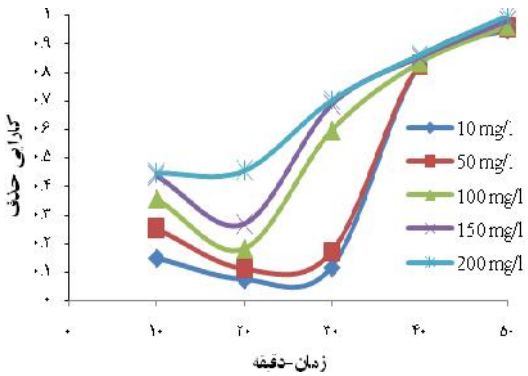
در نمودار ۲ تأثیر غلظت های مختلف پرسولفات در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مول بر لیتر در کارایی فرآیند حذف دو-کلروفنل نشان داده شده است. نتایج بیانگر آن است که تغییرات غلظت پرسولفات به عنوان عامل تولید رادیکال سولفات در محدوده انتخاب شده تأثیر قابل توجهی در کارایی حذف دو-کلروفنل نداشته، به طوری که در غلظت های برابر ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳ ، ۰/۰۴ و ۰/۰۵ مول بر لیتر کارایی فرآیند بعد از ۵۰ دقیقه به ترتیب ۹۹/۷۶، ۹۹/۷۹، ۹۹/۸۴، ۹۹/۸۹ و ۹۹/۹۴ درصد شد. با افزایش غلظت پرسولفات، شدت جریان هم افزایش یافت، به طوری که در غلظت ۰/۰۵ مول بر لیتر پرسولفات، شدت جریان ۱/۰۷ آمپر افزایش داشت.



نمودار ۲. تاثیر غلظت پرسولفات بر کارایی فرایند (دو-کلروفنل ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، ولتاژ ۳۰ ولت، pH برابر ۳)

اثر مقدار دو-کلروفنل

تأثیر تغییرات غلظت اولیه دو-کلروفنل بر کارایی فرآیند حذف در نمودار ۳ نشان داده شده است. نتایج حاکی از افزایش کارایی فرآیند با افزایش غلظت اولیه دو-کلروفنل بود، به طوری که با افزایش غلظت اولیه دو-کلروفنل از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم برلیتر بعد از گذشت ۵۰ دقیقه، کارایی از ۴۴/۹ به ۴۵/۶ درصد افزایش یافت. افزایش غلظت دو-کلروفنل از ۱۰۰، ۱۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف دو-کلروفنل را بعد از ۵۰ دقیقه به ترتیب از ۷۰ ، ۸۶/۲۴ تا ۹۹/۹۴ درصد افزایش داد.

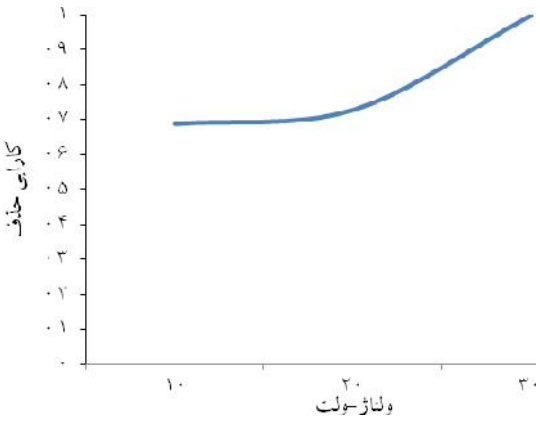


نمودار ۳. اثر غلظت اولیه دو-کلروفنل بر کارایی الکترو/پرسولفات (پرسولفات ۰/۰۵ مولار، ولتاژ ۳۰ ولت، pH برابر ۳)

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

اثر ولتاژ

نتایج حاصل از تأثیر تغییرات شدت ولتاژ جریان در محدوده ۱۰ تا ۳۰ ولت بر کارایی فرآیند جهت حذف دو-کلروفنل در نمودار ۴ نشان داده شده است. افزایش ولتاژ از ۱۰ تا ۲۰ ولت چندان تأثیری در افزایش کارایی حذف دو-کلروفنل نداشت. افزایش ولتاژ از ۲۰ تا ۳۰ ولت باعث افزایش چشم گیر کارایی فرآیند حذف دو-کلروفنل شد. در ولتاژهای ۲۰،۱۰ و ۳۰ ولت، بعد از گذشت ۵۰ دقیقه از واکنش، راندمان حذف به ترتیب ۶۸/۷۲ ، ۷۲/۷۴ و ۹۹/۹۴ درصد شد.



نمودار ۴. تأثیر ولتاژ بر کارایی فرایند الکترو/پرسولفات (دو-کلروفنل ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، پرسولفات ۰/۰۵مولار، pHبرابر ۳)

همانطور که قبلاً ذکر شد در محیط اسیدی راندمان حذف افزایش و در محیط بازی کاهش داشت. در این خصوص اثر pH اولیه بر میزان حذف آلاینده ها با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و فرآیندهای الکتروشیمیایی مطالعات زیادی انجام شده است که در آنها، به نقش پر اهمیت و اثر محسوس این پارامتر بر میزان حذف آلاینده ها اشاره شده است (۲۳). تأثیرگذارترین پارامتر در کارایی و راهبری فرآیند pH محلول بود. در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با پرسولفات که از آهن دو ظرفیتی برای فعال سازی و تولید رادیکال سولفات استفاده می شود، pH هم بر نوع و حالت آهن موجود در محلول و هم بر واکنش های پرسولفات با آلاینده ها تأثیر می گذارد (۲۴). درمورد تأثیر pH بر تعیین نوع و حالت آهن موجود در محلول، با افزایش تدریجی pH از شرایط اسیدی به محدوده قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم اکسیداسیون به حالت Fe^{3+} تغییر گونه می دهد، و از آن جایی که تنها آهن دو ظرفیتی قادر به فعال سازی پرسولفات است، با کاهش نسبت آهن دو ظرفیتی به آهن فریک کارایی فرآیند به مقدار قابل توجهی کاهش پیدا می کند. هم چنین در pHهای بالای ۹ حلالیت آهن دو ظرفیتی باقی مانده در محلول کاهش می یابد، زیرا آهن به حالت کلوئیدیی در می آید (واکنش ۴) (۲۵).

واکنش ۴:

$$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe\,OH^{+} + H^{+}$$

با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه های اوکسی هیدروکسیدهای فریک ($Fe\,OH^{2+}$، $Fe(OH)_4^-$ ،$Fe\,(OH)_3^{\cdot}$ و$(Fe_2\,(OH)_4^{2+}$) تولید می گردد. این گونه از آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال سازی پرسولفات دارند (۲۶). محصول فعال سازی پرسولفات با آهن دو ظرفیتی که به تولید رادیکال سولفات منجر می شود، می تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند و واکنش را به سمت تولید رادیکال هیدروکسید سوق دهد. این واکنش ها در شرایط قلیایی بیشتر اتفاق می افتند (واکنش های ۵ و ۶) (۲۷).

واکنش ۵:

$$SO_4^{\bullet} + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^{+} + SO_4^{2-}$$

واکنش۶:

$$SO_4^{\bullet} + OH^{-} \rightarrow OH^{\bullet} + SO_4^{2-}$$

از اینرو عامل اصلی تعیین رادیکال غالب در فرآیند، کاملاً به pH بستگی دارد. 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 می توان مشاهده کرد، و در شرایط بسیار

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

قلیایی به خصوص pH بالای ۱۱، رادیکال هیدروکسید برتری دارد. از آن جایی که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسید به شدت کاهش پیدا می کند. کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می کند. هم چنین از نظر میزان پایداری رادیکال در محیط آبی، پایداری رادیکال های پرسولفات از رادیکال های هیدروکسید بسیار بیشتراست (۲۸). یکی دیگر از واکنش های ناخواسته که در pHهای بالا رخ می دهد، واکنش ربایشی رادیکال های پرسولفات و رادیکال های هیدروکسید با هم است، این واکنش نیز به نوبه خود کارایی فرآیند را بطور قابل توجهی کاهش می دهد، چرا که سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می شود (واکنش ۷) (۲۹).

واکنش ۷:

$$SO_4^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$$

وقوع برخی واکنش ها در طول فرآیند باعث تغییر pHدر تمام نمونه ها شد. این واکنش ها باعث کاهش بیشتر pH فرایند اکسیداسیون شد. رادیکال پرسولفات طبق واکنش شماره ۷ و ۸ تمایل به تولید H^+ و مصرف OH^- دارد، که نتیجه این دو واکنش، کاهش pH محیط آبی است. هم چنین از طریق واکنش های زنجیره ای تفکیک HSO_4^- در آب، یون های هیدروژن ایجاد می گردد، که این واکنش ها نیز باعث کاهش بیشتر pH می شدند (واکنش‌های۱۰-۸) (۲۶،۲۹).

واکنش ۸:

$$SO_4^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow HSO_4^- + 0.5\ O_2$$

واکنش ۹:

$$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2\ HSO_4^- + 0.5\ O_2$$

واکنش ۱۰:

$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$$

رحمانی در بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی با استفاده از پرسولفات در تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۱ از محیطهای آبی به این نتیجه رسید، که کارایی حذف رنگ در شرایط اسیدی بیشتر بود، و با افزایش pH، کارایی حذف رنگ کاهش پیدا کرد. به طوری که در pH برابر ۳، راندمان حذف ۹۸ درصد بود (۱۳). رئو و همکاران با فرآیند پرسولفات /آهن دو ظرفیتی به بررسی تجزیه کاربامازپین پرداختند و PH بهینه فرآیند برابر ۳ به دست آمد همچنین مشخص شد، فرآیند مذکور باعث کاهش pH نمونه ها شده است (۳۰). نتایج این دو مطالعه و مطالعه حاضر اثر بخشی pH بر فرایند حذف را تأیید می کند، از آن جایی که در فرآیند الکترو/پرسولفات، تنها منبع حضور یون های آهن دو ظرفیتی برای فعال سازی پرسولفات در راکتور، الکترود آند آهن بود تعیین میزان و غلظت یون های آهن آزاد شده از الکترود آند آهن و برگشت پذیری یون های آهن دو ظرفیتی از طریق احیاء مداوم یون های آهن فریک در سطح کاتد با ولتاژ اعمال شده به سلول، الکتریکی کنترل شد (واکنشهای۱۱و۱۲) (۲۹-۲۷).

واکنش ۱۱:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

واکنش ۱۲:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2-}$$

بعد از فعال سازی پرسولفات با یون‌های آهن دو ظرفیتی، آهن اکسید، و به فرم آهن فریک در می آید، لذا به دلیل فقدان فعال ساز اصلی، نیاز به استفاده زیاد و دائمی آهن دو ظرفیتی خواهد بود. این امر تولید لجن را افزایش و از نظر هزینه هم روشی گران محسوب می گردد (۳۱). یکی از روش‌های کاهش هزینه های مربوط به تولید و احیاء مجدد آهن، تلفیق فرآیند پرسولفات با روش الکتروشیمیایی با

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

الکترودهای آند آهن است. به این ترتیب آهن به طور مداوم از طریق الکترودهای آند تولید و بعد از اکسید شدن به آهن فریک از طریق احیاء کاتدی در سطح الکترود کاتد به فرم آهن دو ظرفیتی تبدیل می شود. این احیاء در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد (۳۲). در این مطالعه، آهن دو ظرفیتی موجود در نمونه ها با ته نشینی و سانتریفیوژ قبل از قرائت نمونه ها حذف شد. افزایش غلظت آهن دو ظرفیتی از مقادیر مشخص، نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه باعث افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرآیند به علت پدیده جذب رادیکا لهای پرسولفات توسط آهن دو ظرفیتی می شود (واکنش۱۳) (۳۳-۳۰).

واکنش ۱۳:

$$SO_4^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + Fe^{3+}$$

مقدار و غلظت پرسولفات می تواند به صورت دوگانه ظهور و بر کارایی حذف آلاینده مورد نظر اثر کند. افزایش غلظت این ماده اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی دهد، بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال های پرسولفات موجود در محلول آبی می شود، و باعث کاهش کارایی فرآیند خواهد شد. واکنش ۱۴ این موضوع را بهتر نشان می دهد (۳۴).

واکنش ۱۴:

$$SO_4^{\bullet} + S_2O_8^{2-} \rightarrow S_2O_8^{\bullet -} + SO_4^{2-}$$

از اینرو در این مطالعه، بعد از پری تست های اولیه، حداکثر غلظت پرسولفات ۰/۰۵ مول بر لیتر انتخاب شد، تا ربایش رادیکالهای پرسولفات به حداقل ممکنه برسد. نتایج مطالعه سمرقندی و همکاران در بررسی کارایی فرآیند الکترو/پرسولفات با استفاده از الکترود آهن جهت حذف فورفورال از محیط های آبی نیز با نتایج حاصل از این مطالعه مطابقت دارد (۳۵).

در بعضی مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی، افزایش غلظت آلاینده ها با افزایش کارایی فرآیند همراه بوده است (۳۶). در این زمینه می توان به نتایج مطالعه جمشیدی و همکاران (۳۷) بر روی حذف فنل از محلولهای آبی با استفاده از فناوری های اکسیداسیون پیشرفته اشاره کرد. هچنین مطالعه اسدی و همکاران بر کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف فنل از محلولهای آبی نیز مؤید این نکته است که در غلظتهای پایین فنل، بازده حذف نسبتاً پایین است و با افزایش غلظت فنل تا محدوده مشخصی بازده فرایند، افزایش و بعد از آن نیز بازده کاهش می یابد (۳۸). بالا بودن غلظت ماده آلی در محیط موجب مصرف بیشتر ماده اکسیدان و افزایش زمان انجام تصفیه کامل می شود. بنابراین با افزایش غلظت، راندمان فرایند به میزان جزئی کاهش می یابد. ازطرفی پایین بودن غلظت ماده آلی در محیط نیز باعث کاهش بازده فرایند می گردد (۳۸). در این حالت وجود مقدار بیشتر ماده اکسیدکننده در محیط، تأثیر منفی بر بازده فرایند دارد. به این صورت که هنگامی که غلظت یون های آهن در محیط نسبت به غلظت فنل افزایش یابد، با رادیکال‌های هیدروکسیل کمپلکس پایداری را تشکیل می دهد، بنابراین مقدار رادیکال های آزاد محیط کاهش یافته و در نتیجه بازده فرایند کاهش می یابد (واکنش های ۱۵ و۱۶) (۳۹).

واکنش ۱۵:

$$Fe\text{-}OOH^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$$

واکنش ۱۶:

$$Fe\text{-}OOH^{2+} \rightarrow HO_2^{\circ} + Fe^{2+}$$

زمانی که نمک پرسولفات در آب قرار می گیرد، آنیون پرسولفات در آب تشکیل می شود.

واکنش ۱۷:

$$S_2O_8^{2-} + 2e^{-} \rightarrow 2\,SO_4^{2-} \quad E^{\circ} = 2.01\ V$$

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

آنیون پرسولفات قدرت اکسیداسیون کمی داشته و در دمای محیط با سرعت کمی قادر به اکسیداسیون ترکیبات آلی است. به همین دلیل فعال سازی پرسولفات با فرآیندهای شیمیایی و یا روش‌های حرارتی برای تولید رادیکال پرسولفات لازم است (۴۰).

واکنش ۱۸:

$$SO_4^{\bullet} + e^- \rightarrow SO_4^{2-} \quad E^{\circ} = 2.6\ V$$

چنانچه بیان شد، یون های پرسولفات بر اثر فرایندهای شیمیایی و حرارتی فعال شده و محصولاتی واسطه ای نظیر رادیکال پرسولفات تولید می کند که یک عامل بالقوه اکسیدان است (۴۰-۳۸). میزان اثر بخشی و قدرت هر یک از رادیکال های مورد اشاره، اولین بار توسط رودریگز و همکاران با افزودن متانول و ترت بوتانول به فرایند مایکروویو-پرسولفات مشخص گردید (۴۰-۳۹). بر این اساس این ماده آلی نقش رادیکال خوار را داشته و قادر است به نحو مطلوب رادیکال هیدروکسیل را مصرف کند در حالی که رادیکال پر سولفات در برابر این ماده آلی مقاومت نموده و در محلول باقی می ماند. از اینرو در این مطالعه از ترت بوتانول به عنوان رادیکال اسکاونجر در شرایط بهینه بهره برداری استفاده شده و نقش آن مورد بررسی قرارگرفت (۴۱،۴۲). بر اساس نتایج ارائه شده، پس از گذشت ۵۰ دقیقه از انجام واکنش، کارایی حذف ماده آلی ۲-کلروفنل از ۹۹/۹۴ به ۹۵/۴۱ درصد کاهش یافته است. همچنین نتایج تحلیل آماری نیز نشان داد، که اختلاف معنی داری بین میزان حذف دو-کلروفنل در فرایند الکترو/پرسولفات با و بدون افزودن ترت بوتانول مشاهده نشد. لذا در فرایند الکترو/پرسولفات که به منظور حذف دو-کلروفنل مورد استفاده قرار گرفته است، مهم ترین عامل تأثیرگذار در تجزیه ماده آلی رادیکال پرسولفات بوده و رادیکال هیدروکسیل نقش کمتری در حذف ماده آلی داشته است. این نتیجه با مطالعه عسگری و همکاران در بررسی تأثیر توأم امواج مایکروویو و پرسولفات در حذف پنتاکلروفنل از فاضلاب سنتتیک نیز مطابقت دارد (۴۳).

نتایج نشان داد، تلفیق فرآیند پرسولفات با فرآیند الکتروشیمیایی، به منظور تولید الکتریکی آهن و فعال سازی پرسولفات، توان بیشتری در مقایسه با استفاده مجزا از این فرآیندها داشته است و کارایی فرآیند الکترو/پرسولفات، با افزایش pH کاهش داشت. غلظت پرسولفات بر کارایی فرآیند اثر دو گانه داشت از اینرو مقدار آن در حین فرایند باید کنترل گردد. با افزایش غلظت پرسولفات تا محدوده مشخصی، کارایی حذف دو-کلروفنل افزایش یافت، این در حالی بود که با افزایش غلظت پرسولفات از ۰/۰۵ تا ۰/۱ مول برلیتر کارایی فرآیند کاهش یافت.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی لرستان است. نویسندگان این مقاله از مسئولین محترم دانشگاه علوم پزشکی لرستان که در طول این تحقیق کمال همکاری را داشته سپاسگزاری می نمایند.

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

References

1. Ma W, Cheng Z, Gao Z. Study of hydrogen gas production coupled with phenol electrochemical oxidation degradation at different stages. Chemical Engineering Journal. 2014; 241:167–174.
2. Hallenbeck WH. Quantitative Risk Assessment for Environmental and Occupational Health. 2011.
3. Radha KV, Sridevi K. Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. Bioresource Technology. 2009; 100(2):987-990.
4. Busca G, Berardinelli S. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. Journal of Hazardous Materials. 2008; 160(2):265–288.
5. Fiege H, Voges HM, Hamamoto. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000.
6. Weber Manfred, Weber Markus, Kleine-B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2004.
7. Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, et al. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by Funalia trogii pellets. Bioresource technology. 2009; 100(10):2685- 2691.
8. Liu F, He G, Zhao M, Qu M, Huang L. Electrochemical Behaviors of Chlorophenol Aqueous Solutions at Boron Doped Diamond Electrode. The Open Materials Science Journal. 2011; 511(35):35–39.
9. Lin YT, Liang C. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. Chemosphere. 2011; 82(8):1168-1172.
10. Xu XR, Li SH. Activation of persulfate and its environmental application. Environ Bio. 2012; 1(1): 60-81.
11. Yin G, Liao PH. An ozone/hydrogen peroxide/microwave enhanced advanced oxidation process for sewage sludge treatment. Environ Sci Health. 2007; 42(8): 1177-1181.
12. Yildiz Y, Koparal A, Keskinler B. Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation. Chemical Engineering. 2008; 138(1):63–72.
13. Chen JL, Chiou GC, Wu CC. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes Desalination. 2010; 264(1):92–96.
14. Rahmani A. Comparison Alktrvfntvn electro coagulation process using iron electrodes in the removal of phenol from aqueous solutions. 2012.
15. Hasanbeiki H. Evaluation the Performance of 4-Chlorophenol Removal from Contaminated Waters Using Monopolar Electrochemical Cell. Jiroft University of Medical Sciences. 2014; 1(1):37-48
16. Oturan MA, Sires I. Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. Electroanalytical Chemistry. 2008; 624(1-2):329-322.
17. Comninellis C, Chen G. Electrochemistry for the environment. New York; London: Springer; 2010: 152-185.
18. Jimenez Izquiedro C, Canizares P. Effect of the nature of the supporting electrolyte

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

on the treatment of soluble oils by electrocoagulation. Desalination. 2010; 255(1):15-20.
19. Hussain S, Roberts E. Oxidation of phenol and the adsorption of breakdown products using a graphite adsorbent with electrochemical regeneration. Electrochimica Acta. 2013; 92:20-30.
20. Jens M, Hristian D, Rasmus E, Erik G. Electrochemical treatment of drainage water from toxic dump of pesticides and degradation products Eleterochimica Acta. 2009; 54:2062-2068.
21. Daneshvar N, Rasoulifard SA. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. Electroanalytical Chemistry, 2008; 615:165-174.
22. Xu XR, Li XZ. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. Sep Purif Technol. 2010; 72(1): 105-111.
23. Kurt U, Apaydid O. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. Hazardous Materials. 2007; (1-2):33-40.
24. Bellakhal N, Dachraoui M. Degradation of tartrazine in water by electro-fenton process. De la Societe Chimique de Tunisie. 2008; 8:223-228.
25. Hammami S, Oturan N. Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology. Electroanalytical Chemistry. 2007; 610(1):75-84.
26. Chiou CS, Chang C. Decoloration of reactive black 5 in aqueous solution by electro-fenton reaction. Environmental Engineering and Management. 2006; 16(4):243-248.
27. Malakootian M. Decholoration of Reactive Blue19 dye in dying industry wastewater by electro-Fenton process. 2011.
28. Lingling H, Kang H. Optimisation of ultrasound-Assisted nanoscale Fe/fenton process for dye wastewater through a statistical experiment design method. Environmental Informatics Archives. 2007; 5: 664-673.
29. Jiang Li. Degradation of Phenol-containing Wastewater Using an Improved Electro-Fenton Process. 2012; 7: 4078-4088
30. Rao YF, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. J Hazard Mater. 2014; 268: 23-32.
31. Edalahi MC, Oturan N. Degradation of diuron by the electro-fenton process. Environ Chem Lett. 2004; 1: 233-236.
32. Wang YR, Chu W. Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. Water Res. 2011; 45(13):3883-3889.
33. Kos L, Perkowski J. Decolouration of Real Textile Wastewater with Advanced Oxidation Processes. Institute of Knitting Technology and Techniques. 2008.
34. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/Fe3+/PMS process. Chemical Engineering Journal. 2014; 244:514-521.
35. Samarghandi M. Efficiency of Electro/persulfate Process by Iron

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]

Electrode in Removing Furfural from Aqueous Solution. 2014.
36. Mantzavinos D, kassinos D. Applications of advanced oxidation processes in wastewater treatment.Water Research. 2009; 43:3901-3909.
37. Jamshidi N, Torabiyan A. Investigation of Phenol Removal in Aqueous Solutions Using Advanced Photochemical Oxidation. Water and Wastewater Consulting Engineers. 2009; 4:24- 29.
38. Asadi M. Efficiency of Fenton Oxidation Process in Removal of Phenol in Aqueous Solutions. 2010.
39. Anotaia J, Chun M. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. 2006; 40(9):1841-1847.
40. Carlos M, Sanchez S. Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-Fenton process. Electrochemistry Communications. 2007; 9(1):19-24.
41. Rodriguez S, Vasquez L, Costa D. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). Chemosphere. 2014; 101:86-92.
42. Ji Y, Ferronato C, Salvador A. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. Sci Total Environ. 2014; 472:800-808.
43. Asgari Gh, Chavoshani A, Seid-Mohamadi A, Rahmmani A. Removal of Pentachlorophenol Using Microwave Assisted Per sulfate From Synthetic Wastewater. Water and Wastewater Consulting Engineers. 2013; 3:29-37.

[Downloaded from yafteh.lums.ac.ir on 2026-11-08]