

مقاله پژوهشی

بررسی عملکرد حذف ۴-کلروفنل از آب‌های آلوده توسط سلول الکتروشیمیایی تک قطبی

ابوالفضل حسن بیکی^۱، ام‌البنین حسن بیکی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس تهران، تهران، ایران
^۲ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۱۰

پذیرش: ۱۳۹۳/۰۴/۱۲

*مؤلف مسئول

ایران، کاشان، کیلومتر ۵ بلوار

قطب رواندی، دانشگاه علوم

پزشکی کاشان، دانشکده بهداشت

تلفن: ۰۳۶۱۴۴۶۰۰۱۶

۰۹۱۳۲۷۷۷۲۷۵

نمبر: ۰۳۶۱۵۵۵۰۱۱۱

پست الکترونیک:

hasanbeiki@yahoo.com

چکیده

مقدمه: ۴-کلروفنل از ترکیبات فنلی کلردار است که همانند دیگر ترکیبات فنلی برای موجودات زنده سمی بوده و می‌تواند به صورت بیولوژیکی در بدن آن‌ها تجمع پیدا کند. تاکنون از روش‌های متنوعی به منظور حذف این گروه از آلاینده‌ها از آب و فاضلاب استفاده شده است. هدف از انجام این مطالعه بررسی عملکرد یک سیستم الکتروشیمیایی در حذف ۴-کلروفنل از آب‌های آلوده می‌باشد.

روش کار: این مطالعه از نوع تجربی بوده که در آن از یک سلول الکتروشیمیایی تک‌قطبی به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر مجهز به آند استیل و کاتد گرافیت استفاده گردید. اثر پارامترهای pH، دانسیته جریان الکتریکی، غلظت اولیه ۴-کلروفنل، غلظت نمک‌های NaCl و Na₂SO₄ به عنوان حمایت کننده الکترولیتی و اثر مدت زمان فرآیند الکترولیز مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که راندمان حذف ۴-کلروفنل با pH، دانسیته جریان، غلظت حمایت کننده الکترولیتی و زمان رابطه مستقیم و با غلظت اولیه ۴-کلروفنل رابطه عکس دارد. بهترین کارایی حذف ۴-کلروفنل، در شرایط pH=۱۱، دانسیته جریان ۲۰ mA/cm²، غلظت ۲۰ mM نمک NaCl و ۳/۵ mM Na₂SO₄ بدست آمد و راندمان به میزان بیش از ۹۹ درصد رسید.

نتیجه گیری: فن‌آوری الکتروشیمیایی، قادر به حذف ۴-کلروفنل از آب‌های آلوده با کارایی بسیار بالا می‌باشد و می‌توان از این روش جهت حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی محتوی مقدار مناسب نمک‌های محلول استفاده کرد. هم‌چنین امکان دستیابی به راندمان حذف ۴-کلروفنل بیش از ۹۹ درصد در این روش وجود دارد.

کلید واژه‌ها: فن‌آوری الکتروشیمیایی، ۴-کلروفنل، رادیکال‌های آزاد

Evaluation The Performance of 4-Chlorophenol Removal from Contaminated Waters Using a Monopolar Electrochemical Cell

Original Article

Abolfazl Hasanbeiki¹, Omolbanin Hasanbeiki^{2*}

¹MSc Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Medicine, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

²MSc of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

Abstract

Introduction: 4-chlorophenol is one of the chlorinated phenolic compounds that are like to other phenolic compounds is toxic to organisms and can accumulate in their bodies biologically. So far, a variety of methods are used in order to remove these contaminants from water and wastewater. The aim of this study was to evaluate the performance of an electrochemical system to the removal of 4-chlorophenol from contaminated waters.

Methods: This is an experimental study where a 500 ml electrochemical cell was used that consist of stainless steel as anode and graphite as cathode. The effect of some factors included pH, current density, initial concentrations of 4-chlorophenol, the concentration of salts NaCl and Na₂SO₄ as supporting electrolyte and the effect of the duration of the electrolysis process were examined.

Results: There were direct relationship between 4-chlorophenol removal efficiency and pH, current density, and supporting electrolyte concentration. With the raising of 4-chlorophenol initial concentration, the removal efficiency was decreased. The best performance of 4-chlorophenol removal efficiency (over 99%) was gained at pH 11, current density of 10 mA/cm², and NaCl and Na₂SO₄ concentrations of 20 and 3.5 mM, respectively.

Conclusion: Electrochemical technology is able to remove the 4-chlorophenol with high efficiency from contaminated waters. It is possible to use this technics to remove the content of 4-chlorophenol when there are the right amounts of soluble salts as supporting electrolyte. In this way, there is the possibility of achieving more than 99% efficiency of removal of the 4-chlorophenol.

Keywords: Electrochemical Techniques, 4-Chlorophenol, Free Radicals

Article Info

Received: Apr. 30, 2014

Accepted: Jun. 03, 2014

***Corresponding Author:**
Iran, Kashan, Ghotb
Ravandi Blvd, Kashan
University of Medical
Sciences, Faculty of
Health

Tel: +983614460016
+989132777275

Fax: +983615550111

Email:
hasanbeiki@yahoo.com

Vancouver referencing:

Hasanbeiki A, Hasanbeiki O. Evaluation The Performance of 4-Chlorophenol Removal from Contaminated Waters Using a Monopolar Electrochemical Cell. *Journal of Jiroft University of Medical Sciences* 2014; 1(1): 37-48.

مقدمه

حذف آلاینده‌های آلی خطرناک از منابع آب و فاضلاب یکی از حیاتی‌ترین و ضروری‌ترین موضوعات در پژوهش‌های زیست محیطی می‌باشد. در میان آلاینده‌های موجود در محیط، فنل‌ها و ترکیبات فنلی به عنوان آلاینده‌های خطرناک شناخته شده‌اند (۱). زائدات فنلی به دلیل مقاومت در برابر تجزیه توسط میکروارگانیسم‌های فعال در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب، به شیوه‌های معمول قابل تصفیه نیستند. بنابراین، حذف آلاینده‌های فنلی از نظر زیست‌محیطی اهمیت بیش‌تری پیدا می‌کند (۲).

بسیاری از صنایع مانند پالایشگاه‌های نفت، تولید پلاستیک، کاغذ، مواد شیمیایی، آفت‌کش‌ها و تبدیل ذغال‌سنگ از منابع واردکننده ترکیبات فنلی به محیط زیست می‌باشند. کلروفل‌ها در مقادیر بسیار زیادی به عنوان محافظ چوب کاربرد دارند (۳). ۴-کلروفل در صنعت به منظور تولید عوامل ضدعفونی‌کننده و گندزدا به کار برده می‌شود (۱). برخی کلروفل‌ها به عنوان سرطان‌زا (مانند ۲-کلروفل) و بعضی دیگر به عنوان مختل‌کننده‌های غدد درون‌ریز شناخته می‌شوند. برای مثال، پنتاکلروفل و ۲،۴-دی‌کلروفل دو نمونه از ۲۰ ماده مختل‌کننده غدد درون‌ریز شناسایی شده می‌باشند که بوسیله سازمان‌های حفاظت از محیط زیست فهرست‌بندی شده‌اند (۴). علاوه بر این ۲،۴-دی‌کلروفل توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا در لیست مهم‌ترین آلاینده‌های ایالات متحده آورده شده است (۵). سازمان جهانی بهداشت غلظت مجاز کلروفل‌ها در آب آشامیدنی را یک میکروگرم بر لیتر اعلام کرده است (۶).

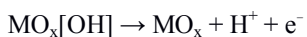
ترکیبات فنلی و به ویژه ۴-کلروفل (C_6H_5ClO) به دلیل داشتن سمیت برای موجودات زنده و نیز قابلیت تجمع بیولوژیکی در حیوانات و انسان توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند (۱). مطالعات نشان داده‌اند که ترکیبات فنلی کلردار موجود در پساب‌های صنعتی در برابر تصفیه بیولوژیکی بسیار

مقاوم می‌باشند. به همین دلیل از روش‌هایی مانند جذب سطحی و جذب الکتریکی بر روی الکترودهای با سطح ویژه بالا، اکسیداسیون شیمیایی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و تخریب الکتروشیمیایی به منظور تجزیه این آلاینده‌ها استفاده می‌شود (۷). خوشبختانه تجزیه الکتروشیمیایی این ترکیبات نتایج امیدبخشی نشان داده است. فرآیندهای الکتروشیمیایی دارای مزایایی مانند سازگاری با محیط زیست، ایمنی بالا، تجهیزات ساده، گزینش‌پذیری واکنش‌ها، امکان بهره‌برداری خودکار و توانایی بسیار بالا در حذف آلاینده‌های مختلف می‌باشند (۸). به هر حال، حذف و معدنی‌سازی کامل و نیز کاهش سمیت ترکیبات فنلی با چالش‌هایی مانند سمیت و تولید محصولات فرعی مقاوم و خطرناک رو به رو می‌باشد (۷).

در فرآیندهای حذف الکتروشیمیایی آلاینده‌ها از پتانسیل اکسیداسیون-احیای بالا در آند و پتانسیل کم‌تری در کاتد جهت اکسیداسیون یا احیای آلاینده‌ها استفاده می‌شود. مکانیسم تجزیه الکتروشیمیایی مواد آلی در آند به وسیله کومنیل‌پیشنهاد شده است (۹) که آب به کمک کاتالیز آندی، الکترولیز شده و رادیکال‌های هیدروکسیل جذب سطحی شده ($OH^\bullet$) تولید می‌شود.



رادیکال‌های هیدروکسیل جذب سطحی شده توانایی تولید اکسیژن فعال را دارا می‌باشند که این اکسیژن به صورت شیمیایی جذب سطوح می‌شود.



سپس رادیکال‌های هیدروکسیل با یکدیگر واکنش داده و اکسیژن مولکولی تولید می‌کنند تا الکترولیز آب را کامل کنند.

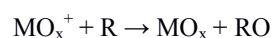


مواد آلی موجود در فاضلاب به وسیله رادیکال‌های هیدروکسیل اکسید می‌شوند.

جهت شرکت در فرآیندهای اکسیداسیون و احیاء الکتروشیمیایی از اهمیت بالایی برخوردار است (۱۲). غلظت‌های بالای حمایت‌کننده‌های الکترولیتی به معنی هزینه اضافی جهت تصفیه و دفع فاضلاب مورد تصفیه و همچنین افزایش هزینه‌های بهره‌برداری و نگهداری می‌باشد (۱۳). به دلیل هدایت الکتریکی بالای الکتروود گرفت، در صورت کاربرد این جنس الکتروود، به غلظت بالای حمایت‌کننده الکترولیتی در سیستم نیاز نمی‌باشد (۱۴). لازم به ذکر است گرفت تمایل بالایی نسبت به جذب ترکیبات حلقوی دارد و سینتیک جذب سطحی آن ۴۰ برابر بیش‌تر از کربن فعال می‌باشد (۱۵). تمرکز این مطالعه بر روی حذف الکتروشیمیایی ۴-کلروفل می‌باشد. هدف از انجام این مطالعه بررسی کارآیی حذف ۴-کلروفل و معدنی‌سازی آن به روش الکتروشیمیایی از محلول‌های آبی بوده است. میزان حذف الکتروشیمیایی ۴-کلروفل تحت تاثیر پارامترهای pH، دانسیته جریان الکتریکی، غلظت اولیه ۴-کلروفل و غلظت حمایت‌کننده الکترولیتی مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

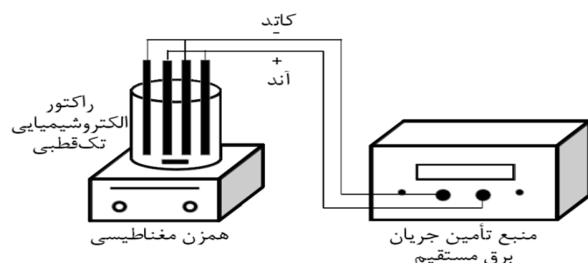
مطالعه حاضر از نوع تجربی بوده که به منظور بررسی کارایی سیستم الکتروشیمیایی در حذف ۴-کلروفل انجام گرفت. تعیین نوع و دامنه تغییرات پارامترها با توجه به مطالعات مشابه انجام گردید (۵، ۷، ۱۰ و ۱۴). جهت تعیین شرایط بهینه حذف ۴-کلروفل در سیستم الکتروشیمیایی از محلول دست‌ساز با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ۴-کلروفل استفاده گردید. طرح آزمایش به این شکل بود که در هر مرحله تمامی پارامترها ثابت نگه‌داشته شده و با تغییر یک پارامتر، مقدار بهینه آن بدست آمد. اثر پارامترهای pH، دانسیته جریان الکتریکی، غلظت اولیه ۴-کلروفل، غلظت NaCl و Na₂SO₄ به عنوان حمایت‌کننده‌های الکترولیتی و زمان واکنش بر میزان حذف ۴-کلروفل بررسی گردید که به این منظور مقادیر غلظت ۴-کلروفل، COD، pH، کلرور و



هم‌چنین در حضور یون‌های کلرید در فرآیند الکترولیز، در پتانسیل‌های بالاتر از ۲/۱۸۷ ولت در آند گاز کلر تولید می‌شود. در ادامه تشکیل گاز کلر، اسید هیپوکلریت طی واکنش‌های الکترولیز تولید می‌شود (۸). اسید هیپوکلریت اکساینده‌ای قوی می‌باشد که توانایی اکسید کردن ترکیبات حلقوی موجود در محلول را داراست. این توانایی با افزایش تولید یون OCl⁻ کاهش پیدا می‌کند، بنابراین اکسیداسیون مستقیم ۴-کلروفل در آند و اکسیداسیون غیرمستقیم آن بوسیله اکساینده‌هایی مانند HOCl انجام می‌گیرد (۱۰).

از آن‌جا که اکسیداسیون فاضلاب در ابتدا به حضور رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در سطح الکتروودها بستگی دارد، فرآیندهای الکتروشیمیایی حذف آلاینده‌های فاضلاب تحت عنوان اکسیداسیون الکتروشیمیایی پیشرفته^۱ شناخته می‌شوند (۱۱). علاوه بر واکنش‌های اکسایشی که می‌توانند باعث حذف ۴-کلروفل از فاضلاب شوند، حذف ۴-کلروفل به وسیله واکنش‌های احیاء در کاتد نیز امکان‌پذیر می‌باشد. مطالعات نشان داده‌اند که پنتاکلروفل به صورت تدریجی در یک کاتد البافی کربنی کلرزدایی می‌شود. هم‌چنین جنس الکتروودها در احیای کاتدی ۴-کلروفل نقشی اساسی دارد. سه مکانیسم احتمالی برای احیای ۴-کلروفل به فنل ارایه شده است: ۱- احیای مستقیم در کاتد، ۲- هیدروژناسیون (احیاء به وسیله گاز هیدروژن) در سطح کاتالیزور و ۳- جذب سطحی ۴-کلروفل در سطح کاتد با هیدروژناسیون در سطح یک الکتروود یا کاتالیزور (۹). مطالعات اخیر نشان داده اند که تولید گاز هیدروژن در کاتد جهت انجام واکنش کلرزدایی مستقیم اهمیت زیادی دارد و کاتدهای ساخته شده از موادی که قادر به جذب سطحی هیدروژن می‌باشند راندمان بیش‌تری نشان می‌دهند (۱۱). انتخاب حمایت‌کننده الکترولیتی نباید تنها با در نظر گرفتن هدایت الکتریکی انجام پذیرد، بلکه توانایی آن

^۱. AEOPs



شکل ۱: شمایی از سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده در این مطالعه دستگاه‌های مورد استفاده در سنجش شامل اسپکتروفتومتر Cecil Aquarius CE 7200 ساخت انگلستان، pH سنج دیجیتال Metrohm 691 ساخت کشور کانادا، راکتور COD مدل Hach DRb200 ساخت کشور آلمان می‌باشد. تمامی آزمایش‌ها با سه مرتبه تکرار انجام گرفت. با توجه به مقادیر متغیرهای انتخابی و تکرار آزمایش‌ها، تعداد کل نمونه‌ها ۲۵۰ عدد بود. نتایج ارایه شده میانگین مقادیر به دست آمده در آزمایش‌ها می‌باشد. آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار مایکروسافت اکسل انجام پذیرفت.

یافته‌ها

آزمایش‌های مقدماتی در مورد بررسی میزان جذب سطحی ۴-کلروفل بر روی الکتروگرافیت نشان داد که ایزوترم جذب سطحی با غلظت فاز مایع نسبت خطی دارد، به این صورت که در حدود ۸ درصد جرم ۴-کلروفل قبل از انجام آزمایش جذب سطحی گرافیت می‌شود.

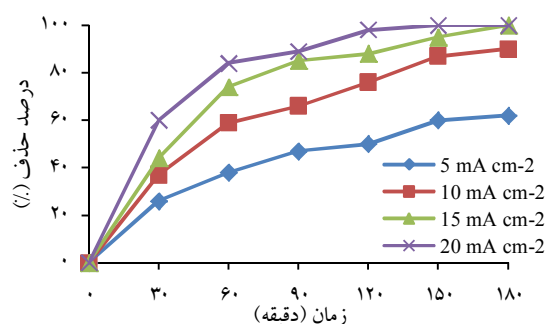
اثر pH اولیه بر راندمان حذف ۴-کلروفل

اثر pH اولیه محلول بر کارایی حذف ۴-کلروفل با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط دانسیته جریان ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و غلظت‌های ۵ و ۳/۵ میلی‌مولار NaCl و Na₂SO₄ مورد بررسی قرار گرفت. در نمودار ۱ می‌توان مشاهده کرد که با افزایش pH، راندمان کلی حذف ۴-کلروفل افزایش می‌یابد. روند تغییرات حذف ۴-کلروفل در شرایط اسیدی، خنثی و قلیایی به یکدیگر شباهت دارد، به

زمان مورد سنجش قرار گرفت. از pHهای ۲، ۵، ۷، ۹ و ۱۱، دانسیته جریان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۴-کلروفل استفاده شد. اندازه‌گیری ۴-کلروفل بر طبق روش D-5530 ذکر شده در کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب و به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-visible در طول موج ۵۰۰ نانومتر انجام گرفت. در تمامی مراحل به منظور جلوگیری از بروز خطا از شاهد استفاده شد. مقدار COD نیز به روش اسپکتروفتومتری ذکر شده در کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب سنجش گردید. هم‌چنین غلظت کلرور تجمع یافته در سیستم به روش آرژانتومتری ذکر شده مورد سنجش قرار گرفت (۱۶).

در این مطالعه از ظرف استوانه‌ای شکل به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر از جنس شیشه، کاتد گرافیتی و آند استیل هر کدام به ابعاد ۱۰×۵ سانتی‌متر و منبع برق جریان مستقیم با حداکثر ولتاژ ۳۵ ولت و حداکثر جریان ۳ آمپر استفاده گردید. آند و کاتد به صورت موازی و عمودی به فاصله ۱ سانتی‌متر از یکدیگر قرار گرفتند. برای تهیه محلول حاوی ۴-کلروفل، پس از توزین مقدار معینی از پودر ۴-کلروفل و وارد نمودن آن به آب دو بار تقطیر یون‌زدایی شده، محلول به مدت ۲ ساعت در تاریکی در ظرف دربسته تکان داده شد. سپس pH آن بوسیله اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم تنظیم شده و پس از وارد نمودن مقادیر مشخصی از نمک‌های NaCl و Na₂SO₄ به عنوان حمایت‌کننده الکترولیتی، محلول به راکتور وارد گردید. آزمایشات به صورت یک فرآیند بسته و در دمای محیط راهبری شد. پس از نمونه‌برداری جهت از بین بردن اثر رادیکال‌های آزاد بر ۴-کلروفل، از تیوسولفات سدیم استفاده گردید. محلول داخل راکتور به طور پیوسته به وسیله همزن مغناطیسی با چرخش ۲۰۰ دور در دقیقه حرکت داده شد. شکل ۱ شمایی از سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد.

به منظور بررسی اثر دانسیته جریان بر راندمان حذف الکتروشیمیایی ۴-کلروفلن، دانسیته جریان‌های ۵ تا ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به کار گرفته شد. شرایط بررسی اثر دانسیته جریان شامل $\text{pH}=7$ ، غلظت اولیه ۴-کلروفلن ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت‌های NaCl و Na_2SO_4 به ترتیب ۵ و ۳/۵ میلی مولار بود. نمودار ۳ نشان می‌دهد که درصد حذف ۴-کلروفلن در طول زمان و هم‌چنین سرعت حذف همراه با افزایش دانسیته جریان مصرفی افزایش پیدا می‌کند. راندمان حذف ۴-کلروفلن در دانسیته جریان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ به ترتیب ۶۲، ۹۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ درصد می‌باشد. در تمامی موارد، سرعت حذف ۴-کلروفلن در طول ۶۰ دقیقه اول بسیار سریع‌تر است.

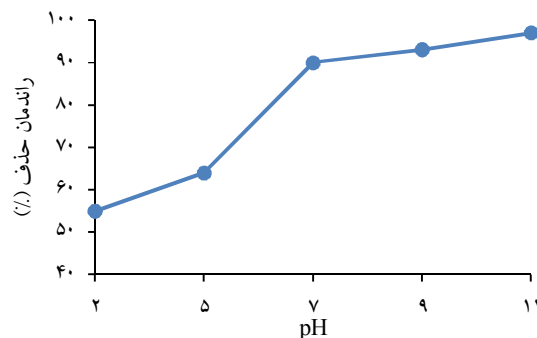


نمودار ۳: اثر دانسیته جریان الکتریکی بر راندمان حذف

الکتروشیمیایی ۴-کلروفلن بر اساس زمان

بعد از گذشت مدت زمان ۱۸۰ دقیقه از آغاز فرآیند، راندمان کلی حذف ۴-کلروفلن برای دانسیته جریان‌های ۵ و ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به ترتیب ۶۲ و ۹۰ درصد می‌باشد، در حالی که تجزیه کامل (حذف ۱۰۰ درصدی) ۴-کلروفلن در دانسیته جریان‌های ۱۵ و ۲۰ به دست می‌آید. غلظت ۴-کلروفلن با تمامی دانسیته جریان‌های مصرفی متناسب است و واکنش اکسیداسیون دارای سینتیک درجه اول می‌باشد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که راندمان حذف COD با افزایش دانسیته جریان مصرفی افزایش قابل توجهی دارد. در دانسیته جریان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به ترتیب راندمان‌های ۱۸، ۴۲، ۵۹ و ۶۵ درصد حذف COD

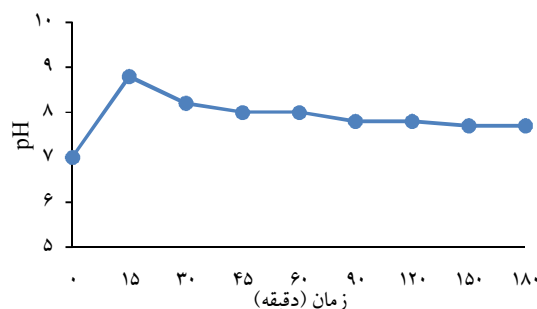
این صورت که همواره افزایش pH باعث بهبود کارایی حذف می‌گردد.



نمودار ۱: اثر pH اولیه محلول بر راندمان حذف الکتروشیمیایی ۴-کلروفلن

بعد از مدت زمان ۱۸۰ دقیقه، میزان حذف ۴-کلروفلن در pH های ۲، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب برابر ۵۵، ۶۴، ۹۰، ۹۳ و ۹۷ درصد می‌باشد. با توجه به کارایی سیستم در حذف ۴-کلروفلن در pH ابتدایی ۷، این pH مورد بررسی بیش‌تر قرار گرفت. نمودار ۲ تغییرات pH در طی فرآیند الکترولیز را با pH اولیه ۷ در شرایط مشابه قبل نشان می‌دهد.

حداکثر میزان pH در ۱۵ دقیقه ابتدایی واکنش بدست می‌آید که برابر ۸/۸ است و در ادامه به سرعت کاهش می‌یابد. سپس pH به میزان کمی کاهش داشته و در زمان‌های پایانی فرآیند تقریباً ثابت می‌ماند (نمودار ۲).



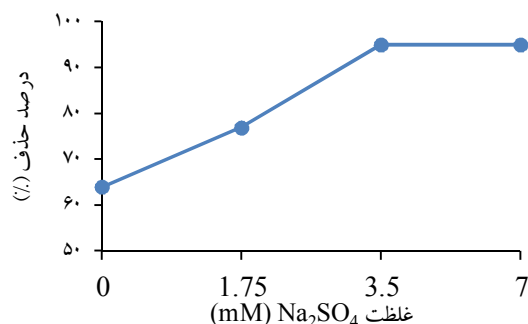
نمودار ۲: تغییرات pH محلول در حین فرآیند حذف

الکتروشیمیایی ۴-کلروفلن در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه و دانسیته

جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع

اثر دانسیته جریان الکتریکی بر راندمان حذف ۴-کلروفلن

اما با افزایش غلظت Na_2SO_4 از ۳/۵ به ۷ تغییری در راندمان حذف مشاهده نمی‌شود.

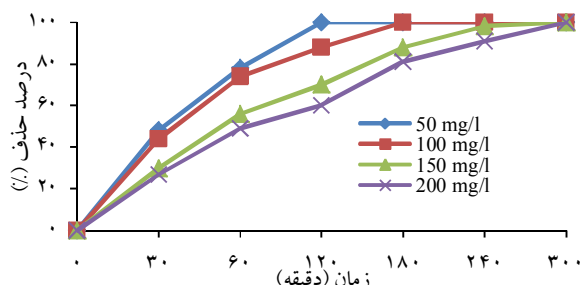


نمودار ۵: اثر غلظت Na_2SO_4 بر راندمان حذف الکتروشیمیایی ۴- کلروفلنل

با توجه به نتایج بدست آمده، بالاترین راندمان حذف ۴-کلروفلنل در غلظت‌های ۲۰ و ۳/۵ میلی‌مولار نمک‌های NaCl و Na_2SO_4 می‌باشد و در نتیجه این غلظت‌ها به عنوان مقادیر بهینه انتخاب گردید.

اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف ۴- کلروفلنل

به منظور بررسی کارایی سیستم در حذف غلظت‌های بالای ۴-کلروفلنل، آزمایشات تجزیه الکتروشیمیایی در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۴-کلروفلنل در مقادیر بهینه pH، حمایت‌کننده‌های الکترولیتی و دانسیته جریان به‌دست آمده در مراحل قبل، راهبری گردید. در نمودار ۶ می‌توان مشاهده کرد که حذف کامل غلظت‌های بالاتر ۴-کلروفلنل در صورتی امکان‌پذیر است که مدت زمان واکنش به اندازه کافی افزایش یابد.

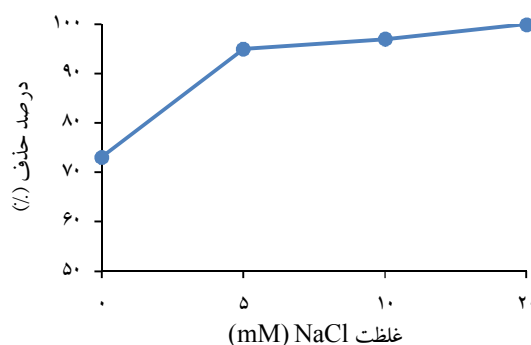


نمودار ۶: اثر غلظت اولیه ۴-کلروفلنل بر راندمان حذف آن در دانسیته جریان 15 mA/cm^2 بر اساس زمان

بدست آمد. از آن جا که با افزایش دانسیته جریان از ۱۵ به ۲۰، کارایی حذف رشد زیادی نداشته و دانسیته جریان‌های بالاتر منجر به افزایش قابل ملاحظه هزینه‌های بهره‌برداری می‌شوند، در این مرحله از آزمایش‌ها، دانسیته جریان 15 mA/cm^2 به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

اثر غلظت حمایت‌کننده الکترولیتی بر راندمان حذف ۴- کلروفلنل

در این مرحله اثر حضور نمک‌های NaCl و Na_2SO_4 به عنوان حمایت‌کننده الکترولیتی در شرایط $\text{pH}=7$ دانسیته جریان 15 mA/cm^2 و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۴-کلروفلنل مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر ۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌مولار به نمک NaCl در حضور غلظت ۳/۵ میلی‌مولار Na_2SO_4 جهت بررسی تاثیر غلظت نمک NaCl و همچنین مقادیر ۰، ۱/۷۵، ۳/۵ و ۷ میلی‌مولار نمک Na_2SO_4 در حضور غلظت ۵ میلی‌مولار NaCl جهت بررسی تاثیر غلظت Na_2SO_4 استفاده گردید. همان‌طور که در نمودار ۴ مشاهده می‌شود در صورت عدم حضور نمک NaCl راندمان حذف ۴-کلروفلنل تغییرات دارد. با افزایش غلظت NaCl از ۵ به ۲۰ میلی‌مولار راندمان حذف از ۷۳ به ۹۵ درصد افزایش می‌یابد.



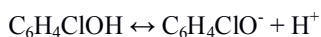
نمودار ۷: اثر غلظت NaCl بر راندمان حذف الکتروشیمیایی ۴- کلروفلنل

هم‌چنین در صورت عدم حضور Na_2SO_4 راندمان حذف، کاهش نشان می‌دهد که در نمودار ۵ قابل مشاهده است. با افزایش غلظت Na_2SO_4 از ۱/۷۵ به ۳/۵ میلی‌مولار، میزان حذف ۴-کلروفلنل به میزان ۲۶ درصد افزایش می‌یابد،

همان طور که مشاهده می شود، با گذشت زمان و تجزیه ۴-کلروفل، غلظت یون کلرید در محلول افزایش یافته، اما با توجه به موازنه جرم انجام شده، می توان نتیجه گرفت ۴-کلروفل به طور کامل کلرزدایی نشده و بخشی از آن به محصولات میانی کلردار تبدیل می شود.

بحث

به طور کلی، بهترین کارآیی حذف ۴-کلروفل در مطالعه حاضر در شرایط $\text{pH}=11$ ، دانسیته جریان 20 mA/cm^2 ، غلظت 20 mM نمک NaCl و $3/5 \text{ mM}$ نمک Na_2SO_4 بدست آمد و برای غلظت اولیه ۴-کلروفل 100 میلی گرم بر لیتر در مدت زمان واکنش 180 دقیقه به بیش از 99 درصد رسید. همچنین راندمان حذف COD با افزایش pH اولیه محلول، دانسیته جریان الکتریکی، غلظت حمایت کننده الکترولیتی و مدت زمان واکنش افزایش یافت و با افزایش غلظت اولیه ۴-کلروفل کاهش نشان داد. همان طور که مشاهده شد با افزایش pH اولیه محلول، کارآیی حذف ۴-کلروفل افزایش داشت که با نتایج مطالعه لیو و همکاران (۲۰۱۱) بر روی حذف الکتروشیمیایی کلروفل مطابقت دارد (۱۸). نشان داده شده است که با افزایش pH به پتانسیل الکتریکی کمتری برای دستیابی به حداکثر حذف ۴-کلروفل نیاز است. در محیط قلیایی، هدایت الکتریکی به میزان قابل ملاحظه ای بالاتر از هدایت الکتریکی محیط های خنثی و اسیدی است (۸). بنابراین می توان نتیجه گرفت که اکسیداسیون ۴-کلروفل در شرایط قلیایی بهتر انجام می گیرد (۱۷). این امر می تواند در نتیجه موازنه تفکیک یونی ۴-کلروفل به شرح ذیل باشد (۱۸):

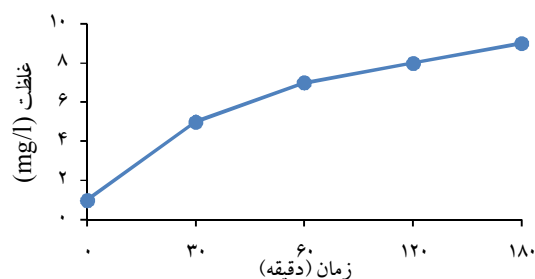


در pH های بالاتر، ۴-کلروفل بیش تری به شکل آنیونی تولید می شود که با سهولت بیش تری به سطح الکترودها جذب خواهد شد و این پدیده اکسیداسیون ۴-کلروفل را افزایش خواهد داد. رفتار مشابهی در رابطه با بیس فنل توسط کورامیتز

زمان مورد نیاز برای حذف کامل ۴-کلروفل با غلظت این آلاینده متناسب بود. حذف کامل ۴-کلروفل در غلظت های 50 ، 100 ، 150 و 200 میلی گرم بر لیتر به ترتیب بعد از گذشت مدت زمان 120 ، 180 ، 240 و 300 دقیقه امکان پذیر بود.

در این مرحله راندمان حذف COD نیز مورد بررسی قرار گرفت. میزان حذف COD با افزایش زمان واکنش افزایش و با افزایش غلظت اولیه ۴-کلروفل، کاهش داشت. در تمامی آزمایش ها، سرعت حذف COD در 60 دقیقه اول بالاتر از زمان های پس از دقیقه 60 بود. راندمان حذف COD در زمانی که غلظت ۴-کلروفل به صفر رسید، برای غلظت های اولیه 50 ، 100 ، 150 و 200 میلی گرم بر لیتر ۴-کلروفل به ترتیب 74 ، 59 ، 43 و 37 درصد بود.

اگرچه غلظت ۴-کلروفل در حین انجام واکنش های اکسیداسیون کاهش می یابد، به منظور بررسی کلرزدایی ۴-کلروفل به اندازه گیری غلظت کلرید نیاز می باشد. موازنه جرمی کلرید با مقایسه غلظت تئوریک کلرید تولیدی با فرض این که کلرزدایی هر مول از ۴-کلروفل باعث تولید یک مول کلرید می شود انجام گرفت. غلظت اندازه گیری شده کلرید پس از 12 ساعت از شروع فرآیند جهت ارزیابی موازنه جرم به کار گرفته شد. نتایج بررسی میزان کلرید تجمع یافته در سیستم در شرایط بهینه بدست آمده در مراحل قبل و در غلظت اولیه ۴-کلروفل برابر 100 میلی گرم بر لیتر و در عدم حضور نمک NaCl در نمودار ۷ آورده شده است.



نمودار ۷: تغییرات غلظت یون کلرید در طی فرآیند حذف الکتروشیمیایی ۴-کلروفل در طی زمان واکنش 180 دقیقه

و همکاران (۲۰۰۴) گزارش شده است (۱۹). در مراحل ابتدایی اکسیداسیون، ۴-کلروفلنل به رادیکال‌های فنوکسی تبدیل می‌شود که در ادامه به شکل پلیمری در می‌آیند. این پلیمرها پتانسیل اکسیداسیون کم‌تری نسبت به ۴-کلروفلنل اولیه دارند و می‌توانند به آسانی به شکل رادیکالی تبدیل شوند. این پلیمرهای رادیکالی با یکدیگر و یا با ۴-کلروفلنل واکنش داده و به صورت لایه‌ای محکم به سطح الکترود می‌چسبند و باعث کاهش توانایی الکترود در حذف آلاینده می‌شوند. خوشبختانه سطح الکترود می‌تواند در همان الکترولیت به وسیله یک قطبی‌سازی آندی در محدوده تجزیه آب به شرایط فعال ابتدایی خود برگردد. در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی و خنثی، غیرفعال‌شدن الکترودها با سرعت پایین‌تری رخ می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که به دلیل غیرفعال‌سازی سریع‌تر سطح الکترودها در شرایط خنثی و اسیدی باعث اکسیداسیون کم‌تر ۴-کلروفلنل در این شرایط می‌شود (۱۴، ۱۰).

هم‌چنین در طی فرآیند الکترولیز با گذشت زمان، pH محلول نیز سیر صعودی دارد. افزایش pH محلول در ابتدای فرآیند در اطراف کاتد می‌تواند به دلیل تولید یون‌های هیدروکسید باشد. کاهش pH در ادامه نیز می‌تواند به دلیل مصرف تدریجی آنیون‌های هیدروکسید و هم‌چنین تولید کاتیون‌های هیدروژن در واکنش‌های تجزیه‌ای HOCl و OCl^- در کنار دیگر واکنش‌های HOCl در محلول مورد تصفیه باشد (۱۲، ۸). از آن‌جا که HOCl به سرعت به وسیله اکسیداسیون ۴-کلروفلنل در غلظت‌های بالاتر ۴-کلروفلنل مصرف می‌شود، pH در زمان‌های طولانی‌تر در مقادیر بین ۷/۵ تا ۸/۵ باقی می‌ماند. علاوه بر این، تولید اسیدهای آلی مختلف می‌تواند باعث افت pH شود (۱۰). زمانی که ۴-کلروفلنل به طور کامل از محلول حذف می‌شود pH به طور تقریبی به ۷/۷ می‌رسد.

نتایج نشان داد که با تغییر pH اولیه محلول، کارایی کلی حذف COD نیز تغییر می‌یابد. در مطالعه ارسال و همکاران (۲۰۰۵) بر روی بررسی تاثیر pH و غلظت اولیه در اکسیداسیون الکتروشیمیایی فنل نیز مشاهده گردید که pH اولیه محلول اثر زیادی بر راندمان حذف COD فاضلاب حاوی فنل‌ها می‌گذارد (۱۷). توانایی اکسیداسیون توسط رادیکال هیدروکسید در pH‌های اسیدی بیش‌تر از pH‌های قلیایی می‌باشد. در شرایط اسیدی، رادیکال‌های آزاد قابلیت تشکیل شدن و اکسید کردن مواد آلی را به سهولت بدست می‌آورند (۱۷، ۱۱). در صورتی که pH بافری نشده باشد، در طول مدت واکنش pH افزایش یافته و به ۸/۸ می‌رسد که این پدیده می‌تواند به دلیل تولید گاز هیدروژن باشد (۸).

به طور کلی، فرض بر این است که در طی فرآیندهای رخ داده در سلول الکتروشیمیایی، ابتدا رادیکال‌های کلروفلنل تشکیل می‌شوند و به تدریج پروتون‌زدایی انجام می‌گیرد. در صورت ادامه واکنش‌های اکسیداسیون کلروفلنل، محصولات تولیدی شامل ۱ و ۴ بنزو کوئینون، هیدرو کوئینون و مشتقات کاتیکول خواهد بود. علاوه بر این، مطالعات، تولید ۲ و ۱-بنزو کوئینون را نشان داده است. این ترکیبات حلقوی مورد هجوم واکنش‌های شکننده حلقه قرار می‌گیرند و اسیدهای کربوکسیلیک مختلف مانند مالئیک، فوماریک، سیکلیک، گلیوکسیلیک، سوسینیک، فوماریک، اگزالیک، مالونیک و استیک تولید می‌گردند که در نهایت به دی‌کسید کربن، اکسید می‌شوند (۱۰).

واکنش‌های رقابتی بین الکترودها مانند تولید اکسیژن در دانسیته جریان‌های بالاتر منجر به مصرف بار الکتریکی بیش‌تری می‌شود (۸). دلیل تفاوت اندک میزان دانسیته جریان ۱۰ و ۲۰ بر نرخ تجزیه ۴-کلروفلنل می‌تواند محدودیت انتقال جرم بین محلول و الکترودها باشد.

مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد که افزایش دانسیته جریان با افزایش عملکرد اکسیداسیون همراه است که با نتایج

می دهد که ۴- کلروفنل به طور کامل تجزیه شده و احتمالاً در پایان الکترولیز به گاز دی اکسید کربن تبدیل می شود (۱۴).

بر طبق قانون الکترولیز فارادی مقدار اکسیژن کاهش یافته با میزان جریان الکتریکی عبوری از محلول متناسب می باشد. به همان مقداری که جریان الکتریکی از محلول عبور می کند تولید عوامل اکساینده رخ می دهد، بنابراین راندمان حذف افزایش پیدا می کند (۸). با افزایش محتوای نمک محلول میزان انرژی مصرفی به مقدار چشمگیری کاهش پیدا می کند، بنابراین این فرآیند برای محلول های نمکی مناسب تر است (۱۲).

با افزایش غلظت ۴- کلروفنل از میزان جریان الکتریکی عبوری کاسته می شود. این امر می تواند به این دلیل باشد که با افزایش غلظت اولیه ۴- کلروفنل، غیرفعال سازی سطح الکترودها سرعت بیش تری می گیرد (۱۷). چن و همکاران (۲۰۱۰) نیز در بررسی اکسیداسیون الکتروشیمیایی ۴- کلروفنل نتایج مشابهی بدست آوردند (۱۴). نتایج نشان می دهد فرآیندهای الکترودی ۴- کلروفنل در غلظت های پائین به وسیله انتشار و در غلظت های بالاتر به وسیله جذب سطحی کنترل می شود. در نتیجه، در غلظت های بالاتر ۴- کلروفنل، غیرفعال سازی سطح الکترودها نمود بیش تری دارد.

اعتقاد بر این است که تخریب ترکیبات فنلی با غلظت این ترکیبات در محلول نسبت درجه اول دارند (۱۷). بنابراین با افزایش غلظت این ترکیبات به زمان بیش تری جهت حذف کامل آن ها از محلول نیاز است. از طرف دیگر، کاهش غلظت ترکیبات فنلی در شرایط واکنشی برابر، منجر به کاهش مصرف انرژی می شود و به زمان کم تری برای حذف کامل آن نیاز است. هم چنین از دیگر دلایل کاهش راندمان حذف ۴- کلروفنل با افزایش غلظت اولیه آن می توان به اثر حضور محصولات میانی اشاره کرد. در غلظت های بالاتر ۴- کلروفنل رقابت بین ۴- کلروفنل و محصولات میانی برای جذب به مناطق فعال سطح الکترودها افزایش می یابد. هم چنین ممکن

مطالعه چن و همکاران (۲۰۱۰) بر روی اکسیداسیون الکتروشیمیایی ۴- کلروفنل مطابقت دارد (۱۴). در حقیقت، در دانسیته جریان های بالای 10 mA/cm^2 ، پس از گذشت ۱۸۰ دقیقه ۴- کلروفنل به کلی حذف می شود. تجزیه کلی محصولات فرعی نیز با افزایش دانسیته جریان افزایش می یابد، هر چند این مقادیر هنوز در مدت زمان واکنش مورد استفاده کم به نظر می رسد. سنجش COD نشان داد که ۶۵-۱۸ درصد کربن آلی پس از مدت ۱۸۰ دقیقه معدنی سازی شده است.

همان طور که در نمودارهای ۴ و ۵ مشاهده شد، راندمان حذف ۴- کلروفنل در غلظت های مختلف NaCl و Na_2SO_4 تغییر می کند. غلظت ۴- کلروفنل به طور کلی در طول زمان واکنش با کاهش روبرو می شود و با افزایش غلظت NaCl راندمان حذف ۴- کلروفنل افزایش می یابد. هم چنین تاثیر استفاده از غلظت های بالای Na_2SO_4 به عنوان حمایت کننده الکترولیتی در تجزیه الکتروشیمیایی ۴- کلروفنل، کم تر از نمک NaCl می باشد که با نتایج مطالعه لی و همکاران (۲۰۰۹) بر روی تجزیه الکتروشیمیایی فنل مطابقت دارد (۷). این نتایج پیشنهاد می کند NaCl با اکسید شدن به HOCl می تواند تجزیه ۴- کلروفنل را افزایش دهد. در غلظت ۵ میلی مولار NaCl به عنوان حمایت کننده الکترولیتی، تجزیه ۴- کلروفنل در چند دقیقه ابتدایی مشاهده نمی شود. اگرچه این پدیده در غلظت های ۱۰ و ۲۰ میلی مولار NaCl مشاهده نمی شود. این امر می تواند به این دلیل باشد که میزان کافی HOCl در غلظت های کم تر NaCl در ابتدا تولید نمی شود. هم چنین پتانسیل الکتریکی سیستم در حین الکترولیز افزایش می یابد، اگرچه مقدار آن قابل توجه نیست. علت این امر می تواند تولید HOCl ناشی از تجزیه NaCl باشد که در طول زمان منجر به کاهش هدایت الکتریکی محلول می شود (۸). نمودار ۶ تغییرات COD در حین الکترولیز ۴- کلروفنل را با استفاده از حمایت کننده الکترولیتی NaCl نشان می دهد. نتایج نشان

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که کارایی حذف ۴-کلروفلنل با افزایش pH، دانسیته جریان الکتریکی، غلظت حمایت‌کننده الکترولیتی و مدت زمان واکنش افزایش، و با افزایش غلظت اولیه ۴-کلروفلنل راندمان حذف، کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که راندمان حذف بسیار بالای ۴-کلروفلنل از محیط‌های آبی محتوی الکترولیت‌های کافی، با استفاده از فن‌آوری الکتروشیمیایی قابل دستیابی است.

است این ترکیبات میانی در آب نامحلول باشند و با رسوب کردن بر سطح الکترودها باعث غیرفعال‌سازی الکترودها شوند (۱۰).

نتایج مطالعات نشان می‌دهد که با تجزیه ۴-کلروفلنل در ابتدا ۴-کلروکاتیکول تشکیل می‌شود و بنابراین هیچ مقدار از کلرید در این واکنش تولید نمی‌شود. ۴-کلروکاتیکول تولیدی در نهایت به انواع مختلفی از اسیدهای آلی تبدیل می‌شود (۱۴). با توجه به نتایج بدست آمده در بررسی میزان تغییرات یون کلرید، می‌توان نتیجه گرفت که کلرزدایی اولین مرحله از تجزیه الکتروشیمیایی ۴-کلروفلنل نمی‌باشد و کلرزدایی، مرحله محدودکننده تجزیه ۴-کلروفلنل نیست.

References

1. Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Science of The Total Environment*. 2004;322(1):21–39.
2. Ma W, Cheng Z, Gao Z, Wang R, Wang B, Sun Q. Study of hydrogen gas production coupled with phenol electrochemical oxidation degradation at different stages. *Chemical Engineering Journal*. 2014;241:167–174.
3. Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2):265–288.
4. Hallenbeck WH. *Quantitative Risk Assessment for Environmental and Occupational Health*. 2nd ed. Chicago: CRC Press; 1993: 198–201.
5. Abdelwahab O, Amin NK, El-Ashtouky E-SZ. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(2):711–716.
6. Warrington P. *Ambient water quality guidelines for chlorophenols*. First update. Victoria, BC, Ministry of Environment, Lands and Parks. 1996:45–50.
7. Li M, Feng C, Hu W, Zhang Z, Sugiura N. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(1):455–62.
8. Rajeshwar K, Ibanez JG. *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement*. Academic Press; 1997:365–470.
9. Comninellis C, Chen G. *Electrochemistry for the environment*. New York; London: Springer; 2010:152–185.
10. Coteiro RD, Andrade ARD. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/RuO₂ (M = Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2007;37(6):691–698.
11. Wu D, Liu M, Dong D, Zhou X. Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals. *Microchemical Journal*. 2007;85(2):250–256.
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 Journal*. 2008;138(1):63–72.
13. Jimenez Izquierdo C, Canizares P, Rodrigo M, Leclerc J, Valentin G, Lapicque F. Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation. *Desalination*. 2010;255(1):15–20.
14. Chen JL, Chiou GC, Wu CC. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes. *Desalination*. 2010;264(1):92–96.
15. Hussain S, Roberts E, Asghar H, Campen A, Brown A. Oxidation of phenol and the adsorption of breakdown products using a graphite adsorbent with electrochemical regeneration. *Electrochimica Acta*. 2013;92:20–30.
16. Federation WE, Association APH. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA. 2005: Section 5530.

17. Arslan G, Yazici B, Erbil M. The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;124(1):37–43.
18. 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.
19. Kuramitz H, Matsushita M, Tanaka S. Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode. *Water Research*. 2004;38(9):2330–2337.