

Optimization of phenolic compounds removal from wastewater in electrochemical oxidation process using catalytic anodes and cellulosic separator

Mitra Gholami

Professor, Department of Environmental Health engineering, , Center for Water Quality Research (CWQR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Mojtaba Davoudi

* Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran. (Corresponding author). email: Davoudi85@gmail.com

Simin Naseri

Professor, Department of Environmental Health engineering, , Center for Water Quality Research (CWQR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Amir Hossein Mahvi

Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Mehdi Farzadkia

Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Ali Esrafil

Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Hossein Alidadi

Associated Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Science Research Center, School of Public Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Received: 6 February 2016

Accepted: 17 May 2016

ABSTRACT

Background & objective: Elimination of phenolic compounds which is considered as resistant pollutants to biological degradation has a great importance. This study aims to investigate the electrochemical oxidation process efficiency in removal of phenol compounds using a continuous and divided reactor.

Materials & Methods: The catalytic anodes of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ and cathodes of iron were employed in a reactor divided into anolyte and catholyte chambers by a cellulosic separator. The influence of initial phenol concentration ($14.12\text{-}40.88\text{ mg L}^{-1}$), retention time ($32.23\text{-}82.77\text{ min}$), and current intensity ($0.18\text{-}0.42\text{ A}$) on TPh removal efficiency, TPh residual concentration, and energy consumption was investigated using response surface methodology.

Results: The results showed that TPh removal efficiency strongly depends on retention time, followed by current intensity and initial phenol concentration. The importance order of factors affecting on TPh residual concentration were distinguished as initial TPh concentration > retention time > current intensity. The energy consumption in terms of kWh m^{-3} is mostly affected by retention time and then current intensity, and irrespective of initial phenol concentration. Under the optimal conditions, removal efficiency of 93.21%, residual concentration of 1 mg L^{-1} , and energy consumption of 34.40 kWh m^{-3} is achieved.

Conclusion: Based on the obtained results, the electro-oxidation is a very efficient process for diminution of wastewater phenolic content, and is able to set the allowable limits to discharge to the environment.

Document Type: Research article

Keywords: Electrochemical oxidation, Phenol removal, Cellulosic separator, Response surface methodology.

► **Citation:** Gholami M, Davoudi M, Naseri S, Mahvi A, Farzadkia M, Esrafil A, Alidadi H. Optimization of phenolic compounds removal from wastewater in electrochemical oxidation process using catalytic anodes and cellulosic separator. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Summer 2016;2 (2) : 101-115.

بهینه سازی حذف ترکیبات فنلی از فاضلاب

بهینه سازی حذف ترکیبات فنلی از فاضلاب در فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی با آندهای کاتالیستی و جداساز سلولزی

میترا غلامی

استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.
استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

مجتبی داودی

* استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران. ایمیل: davoudi85@gmail.com

سیمین ناصری

استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.
استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

امیرحسین محوی

استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

مهدی فرزادکیا

استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

علی اسرافیلی

استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

حسین علیدادی

دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

چکیده

زمینه و هدف: ترکیبات فنلی از جمله آلاینده های مقاوم به تجزیه بیولوژیک هستند و حذف موثر آن ها از محیط آب و فاضلاب از نظر بهداشتی و زیست محیطی دارای اهمیت است. مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی در حذف ترکیبات فنلی با استفاده از یک رآکتور دوقسمتی جریان مداوم انجام شد.

مواد و روش ها: رآکتوری حاوی آندهای کاتالیستی $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ ، کاتدهای آهن و یک جداساز سلولزی برای تفکیک محفظه آند از محفظه کاتد استفاده شد. تأثیر متغیرهای غلظت اولیه فنل (۱۴/۱۲-۴۰/۸۸ میلی گرم بر لیتر)، زمان ماند (۸۲/۷۷-۳۲/۲۳ دقیقه) و شدت جریان برق (۰/۴۲-۰/۱۸ آمپر) بر کارایی حذف و غلظت باقی مانده TPH و انرژی مصرفی با استفاده از متدولوژی سطح پاسخ تعیین شد.

یافته ها: کارایی حذف TPH بیش از همه به فاکتور زمان ماند و پس از آن به ترتیب به شدت جریان برق و غلظت اولیه آلاینده وابسته بود. غلظت اولیه آلاینده، مهم ترین عامل مؤثر بر غلظت باقی مانده TPH در پساب تعیین شد. انرژی مورد نیاز (kWh m^{-3}) عمده تاً توسط فاکتور زمان ماند و سپس شدت جریان برق کنترل شد و مستقل از غلظت اولیه آلاینده بود. تحت شرایط بهینه، کارایی حذف TPH ۹۳/۲۱ به دست آمد که با مصرف انرژی ۳۴/۴۰ کیلووات ساعت بر متر مکعب حاصل شد. در این شرایط، باقی مانده ترکیبات فنلی در پساب خروجی از رآکتور در سطح ۱ میلی گرم بر لیتر قرار داشت که با استاندارد تعیین شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایران برای تخلیه به آب های سطحی همخوانی داشت.

نتیجه گیری: فرآیند الکترواکسیداسیون با جداساز سلولزی کارایی بسیار بالایی برای حذف ترکیبات فنلی دارد و قادر است حدود مجاز تخلیه پساب به محیط را برآورده کند.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلیدواژه ها: اکسیداسیون الکتروشیمیایی، جداساز سلولزی، حذف فنل، متدولوژی سطح پاسخ.

◀ **استناد:** غلامی، م.، داودی، م.، ناصری، س.، محوی، الف.، فرزادکیا، م.، اسرافیلی، ع.، علیدادی، ح. بهینه سازی حذف ترکیبات فنلی از فاضلاب در فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی با آندهای کاتالیستی و جداساز سلولزی. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. تابستان ۱۳۹۵، ۲(۲): ۱۰۱-۱۱۵.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۷

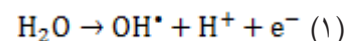
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۲۸

مقدمه

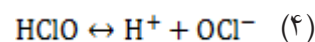
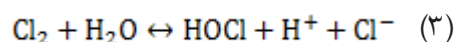
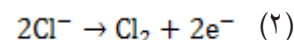
فنل و مشتقات آن، آلاینده‌های رایجی هستند که در اثر فعالیت‌های صنعتی به محیط تخلیه می‌شوند. به عنوان مثال ترکیبات فنلی در پساب صنایعی نظیر تولید دارو، رنگ و مواد شیمیایی، پالایشگاه نفت و نساجی یافت می‌شوند (۱، ۲). حذف ترکیبات آروماتیک از پساب به دلیل سمیتی که برای انسان و جانداران آبی دارند، یکی از موضوعات مهم زیست محیطی می‌باشد (۱).

از آنجا که فنل آلاینده‌ای است که نسبت به تصفیه متداول بیولوژیکی مقاوم است، تاکنون روش‌های مختلف فیزیوشیمیایی برای حذف آن از محیط آب و فاضلاب آزموده شده است. به عنوان مثال، در مطالعات گذشته استفاده از روش‌های جذب سطحی (۳، ۴)، اکسیداسیون پیشرفته (۵)، فتولیز (۶)، سونولیز (۷)، الکتروفتون (۸)، فتوفنتون (۲) و انعقاد الکتروشیمیایی (۹) گزارش شده است.

اکسیداسیون الکتروشیمیایی، یک روش امیدبخش برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیک شناخته شده است که می‌تواند جایگزین روش‌های متداول تصفیه شود. در این فرآیند، مولکول آب در سطح الکتروآند تجزیه شده و رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) آزاد می‌شود (۱۰):



رادیکال‌های هیدروکسیل پس از فلوتور، دومین اکسیدکننده قدرتمندی هستند که تاکنون شناخته شده‌اند. آلاینده‌های آلی از طریق واکنش با $\bullet\text{OH}$ در سطح آند تخریب می‌شوند. علاوه بر این، در حضور یون کلراید، گونه‌های فعال کلر (HOCl ، Cl_2 و OCl^-) در اثر اکسیداسیون آندی یون کلرور (Cl^-) تولید شده و در محلول رها می‌شوند. این واکنش‌ها به قرار ذیل می‌باشند (۱۱):



گونه‌های فعال کلر قادرند به صورت غیر مستقیم در

اکسیداسیون الکتروشیمیایی آلاینده‌های آلی در سرتاسر محلول مشارکت نمایند.

مکانیسم اکسیداسیون الکتروشیمیایی فنل توسط لی و همکاران (۲۰۰۵) تشریح شده است (۱۲). بر اساس یافته‌های این محققین، در فرآیند اکسیداسیون ابتدا فنل به رادیکال‌های فنوکسی و سپس به مشتقات بنزوکوئینون و هیدروکوئینون تبدیل می‌شود. سپس با شکسته شدن حلقه آروماتیک، برخی ترکیبات آلیفاتیک نظیر اسیدهای کربوکسیلیک و در انتهای زنجیره، CO_2 و H_2O تولید می‌شوند.

مانند تمام فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی، یکی از معایب اکسیداسیون الکتروشیمیایی، تولید فرآورده‌های جانبی زیان‌آور است. به عنوان مثال، الکترولیز فاضلاب حاوی فنل در حضور الکترولیت کلراید می‌تواند باعث تولید کلروفلن و کلروفرم شود (۱۳). مطالعات مختلفی که با هدف کاهش تولید ترکیبات حد واسط مضر در فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی انجام شده‌اند، نشان می‌دهند که با اجرای الکترولیز در سلول دو قسمتی به جای سلول تک قسمتی می‌توان تا حدی بر این مشکل فائق آمد (۱۴)؛ به طوری که مشخص شده است پتانسیل ریداکس پایین در محفظه کاتد نقش مؤثری در کاهش تولید فرآورده‌های جانبی کلره ایفا می‌کند (۱۵). در این زمینه رادجنویک و همکاران (۲۰۱۲) هالوژن زدایی از ۱۷ فرآورده جانبی ناشی از گندزدایی با کلر را در سطح کاتد سلول الکترولیز دو قسمتی گزارش کردند (۱۶). علاوه بر این در سلول‌های جدا شده، pH محلول آند به دلیل تجزیه آب در سطح الکتروآند کاهش پیدا می‌کند. هنگامی که از کلرید سدیم به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود، pH پایین محفظه آند باعث افزایش غلظت گونه قوی‌تر HOCl نسبت به گونه ضعیف‌تر OCl^- می‌شود که به نوبه خود باعث تقویت گندزدایی فاضلاب می‌شود (۱۷). مزیت دیگر سلول جدا شده، تأخیر در رسوب‌گیری آند در pH اسیدی آنولیت و افزایش زمان سرویس‌دهی آند به‌خصوص در آب‌های سخت می‌باشد.

تاکنون مطالعات متعددی در زمینه حذف ترکیبات مقاوم به تجزیه بیولوژیکی در سلول‌های جدا نشده انجام شده است. به عنوان مثال کاستا و همکاران (۲۰۱۰) از اکسیدهای قلع، ایریدیوم، روتنیوم و تیتانیوم در نقش آند برای بررسی تصفیه‌پذیری محلول‌های حاوی ترکیبات فنلی استفاده کردند. آنها توانستند ترکیبات فنلی و TOC را بیش از ۸۰ درصد حذف کنند. آزمون سمیت نیز نشان داد سمیت پساب خروجی از واحد اکسیداسیون الکتروشیمیایی به‌طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از فاضلاب ورودی است (۱۸). حذف فنل با استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی با آند BDD (Boron Doped Diamond) در مطالعه پولکارو و همکاران (۲۰۰۵) بررسی شد. نتایج مطالعه آنها نشان داد وجود یون کلراید به میزان 200 mg/l باعث بهبود حذف آلایند می‌شود. غلظت اکسیدان‌های کلره در محلول با افزایش دانسیته جریان در آند کاهش یافت که دلیل این امر را در ارتباط با سرعت اکسیداسیون کلر به یون‌های کلرات و کلریت توسط رادیکال‌های OH نسبت دادند که با افزایش دانسیته جریان افزایش می‌یابد (۱۹). در مطالعه لین و همکاران (۲۰۱۲) که به منظور بررسی تجزیه پرفلوئوروآکتانویک اسید (perfluorooctanoic acid) با استفاده از چند نوع آند مختلف انجام شد، در حضور آند $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ و الکترولیت NaClO_4 پس از ۹۰ دقیقه، حدود ۹۰ درصد آلایند حذف شد. بررسی سینتیک واکنش‌ها نشان داد تجزیه آلایند از واکنش‌های شبه درجه ۱ پیروی می‌کند. راندمان هالوژن زدایی نیز در حدود ۷۷ درصد ذکر شد (۲۰).

مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی در یک رآکتور جدا شده توسط جداساز سلولزی برای حذف ترکیبات فنلی از محلول‌های آبی انجام شد.

روش کار

آماده‌سازی محلول‌ها

محلول استوک فنل با انحلال $1/00$ گرم فنل جامد

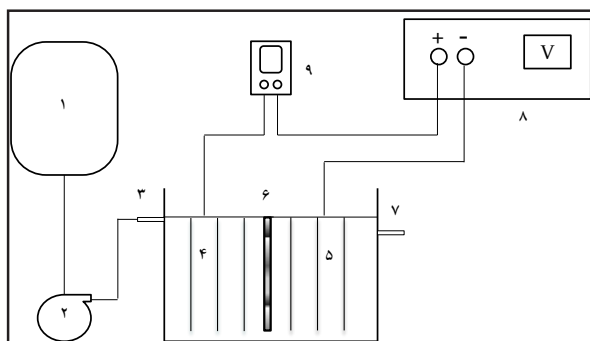
(Merck, Germany) در 1000 میلی‌لیتر آب دیونیزه تهیه شد. محلول‌های آزمایش برای تزریق به رآکتور با رقیق‌سازی حجم‌های مشخصی از محلول استوک فنل در الکترولیت حاوی 8000 میلی‌گرم بر لیتر نمک (Merck, Germany) NaCl آماده گردید. pH اولیه محلول‌های آزمایش در $6/5 \pm 0/1$ تنظیم شد.

آماده‌سازی الکترودهای آند

برای ساخت آندهای $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ ، ورق‌های نازکی از جنس تیتانیوم (گرید ۲) با ضخامت $0/5$ میلی‌متر به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت. صفحات تیتانیوم ابتدا با سمباده شماره ۳۲۰ صیقل داده شد تا سطح فلز یکنواخت و کمی زبر شود. برای روغن‌زدایی از سطح فلز، ورق‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای 80 درجه سلسیوس در محلول ۴۰ درصد سدیم هیدروکسید و سپس به مدت ۲۰ دقیقه در محلول اتانول خالص در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. برای زدودن ناخالصی‌های اکسیدی، ورق‌ها به مدت ۱ ساعت در محلول ۲۰٪ هیدروکلریک اسید جوشان قرار داده شد. شستشوی نهایی با آب مقطر در دستگاه اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه انجام گرفت و در دمای اتاق خشک گردید. در پایان این مرحله، ورق‌های تیتانیوم به رنگ خاکستری درآمده و جلای فلزی خود را از دست دادند و آماده نشانندن لایه کاتالیزوری شدند.

برای ایجاد لایه کاتالیستی $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ بر روی سطح ورق‌های تیتانیوم، از روش غوطه‌ورسازی پیرولیزی استفاده شد (۲۱). برای این منظور، ابتدا محلول پیش‌ساز متشکل از 50 میلی‌لیتر ایزوپروپانول حاوی $2/5$ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به عنوان حلال، 30 گرم از ترکیب $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و $1/24$ گرم از ترکیب SbCl_3 ساخته شد. ورق‌های تیتانیوم ابتدا در داخل این محلول غوطه‌ور شده و سپس در آون 90 درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه خشک شدند و در ادامه به مدت ۵ دقیقه در کوره مافل در 550 درجه سلسیوس قرار گرفتند تا تثبیت جزئی ترکیبات Sn و Sb بر روی سطح تیتانیوم انجام شود. مراحل روکش‌دهی شامل غوطه‌ورسازی، خشکاندن و تثبیت جزئی به تعداد ۵۰ مرتبه تکرار شد. به عنوان آخرین مرحله از توسعه لایه

می‌گرفت. در هر آزمایش نمونه‌هایی به حجم ۵ میلی‌لیتر در شرایط پایداری رآکتور یعنی زمانی معادل ۱/۵ برابر زمان ماند فاضلاب در رآکتور از پساب برداشته شد و از نظر کل ترکیبات فنلی مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل ۱. شماتیک رآکتور الکتروشیمیایی؛ (۱) مخزن فاضلاب خام، (۲) پمپ، (۳) شیر ورودی، (۴) محفظه آند، (۵) محفظه کاتد، (۶) جداساز سلولزی، (۷) شیر خروجی، (۸) منبع برق DC، (۹) مولتی متر

طراحی مطالعه و بهینه‌سازی

طرح مرکب مرکزی (CCD) از متدولوژی سطح پاسخ (RSM) برای طراحی آزمایشات و بهینه‌سازی شرایط حذف الکتروشیمیایی ترکیبات فنلی استفاده شد. این روش آماری کاربرد گسترده‌ای در مطالعات آلودگی‌زدایی از محیط داشته است (۲۳، ۲۴). متغیرهای مستقل (فاکتورها) شامل: غلظت اولیه فنل، زمان ماند و شدت جریان برق بودند. هر فاکتور در ۵ سطح تنظیم شد که در جدول ۱ مشاهده می‌شود. متغیرهای وابسته (پاسخ‌ها) شامل: کارایی حذف فنل، غلظت باقی‌مانده فنل و انرژی برق مصرفی بودند. بر این اساس، جمعاً ۲۰ آزمایش تعریف و اجرا شد. در هر اجرا مقادیر پاسخ ابتدا اندازه‌گیری شدند و پس از اتمام آزمایشات، با استفاده از نرم‌افزار Design expert 7 به منظور ایجاد یک رابطه ریاضیاتی بین متغیرهای مستقل و متغیرهای وابسته آنالیز شدند. از مدل رگرسیون مربعی برای توسعه مدل‌های ریاضی استفاده شد که صورت کلی آن در رابطه زیر مشاهده می‌شود:

(۵)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

کاتالیستی، تثبیت نهایی لایه در کوره مافل با دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. این روش منجر به توسعه لایه کاتالیستی با تراکم ۷/۵۶ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بر روی سطح ورق‌های تیتانیوم شد.

سیستم تصفیه

شماتیکی از دستگاه الکترولیز مورد استفاده در مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. این دستگاه متشکل از رآکتوری از جنس پلکسی گلاس (۹ سانتی‌متر طول، ۴ سانتی‌متر عرض و ۶ سانتی‌متر ارتفاع) با حجم مفید ۱۰۸ میلی‌لیتر، آندهای $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ و کاتدهای آهن هر یک با سطح مستغرق ۲۷/۵۰ سانتی‌متر مربع بود. جداساز سلولزی به ضخامت ۱ میلی‌متر در بین دو صفحه متخلخل PVC قرار گرفت و به فاصله ۵ میلی‌متر در بین الکترودهای آند و کاتد در وسط رآکتور مستقر گردید. کارایی این جداساز سلولزی در مطالعه قبلی محققین به اثبات رسیده است (۲۲). پیش از هر آزمایش، آندهای کاتالیستی با برس نرم در اتانول تمیز شدند و هنگامی که ۲ واحد افت ولتاژ در آن‌ها ایجاد شد، با آندهای تازه جایگزین شدند. تمیزکاری کاتدهای آهن پس از هر آزمایش با سمباده‌کشی انجام گرفت. الکترولیز در دمای آزمایشگاه (22 ± 1 درجه سلسیوس) انجام شد. یک منبع برق (DC (micro-Iran) مجهز به یک تنظیم‌کننده و نمایشگر ولتاژ عبوری به عنوان تأمین‌کننده جریان برق مورد استفاده قرار گرفت. شدت جریان برق با استفاده از مولتی‌متر (DEC-RE330FC, Taiwan) در سطح مورد نظر تنظیم شد.

در هر آزمایش، رآکتور ابتدا با محلول مورد آزمایش پر شد و سپس الکترولیز آغاز گردید. از یک پمپ کالیبره شده برای تزریق محلول آزمایش از مخزن ذخیره‌سازی فاضلاب خام به داخل رآکتور استفاده شد. جهت جریان فاضلاب در رآکتور به گونه‌ای بود که ابتدا جریان وارد آنولیت شده و سپس به کاتولیت می‌رسید. یک شیر خروجی در فاصله ۱ سانتی‌متر پایین‌تر از سطح آزاد مایع در کاتولیت برای خروج فاضلاب در نظر گرفته شد. ورود جریان به رآکتور و خروج آن به صورت پیوسته انجام

میزان مصرف انرژی (EC) در فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی بر حسب کیلووات ساعت به ازای هر مترمکعب فاضلاب تصفیه شده (کیلووات ساعت بر مترمکعب) از طریق رابطه زیر محاسبه شد:

$$EC = \frac{U_{cell} I t}{V} \quad (Y)$$

در رابطه فوق، U_{cell} میانگین پتانسیل سلولی I، V) شدت جریان t، A) زمان ماند در رآکتور (h) و V حجم فاضلاب در رآکتور (L) می باشد.

یافته‌ها

مدل سازی و نتایج آزمون ANOVA

طرح مرکب مرکزی (CCD) از متدولوژی سطح پاسخ (RSM) جهت بررسی کارایی فرآیند الکترواکسیداسیون با جداساز سلولزی در حذف کل ترکیبات فنلی (TPH) از فاضلاب سنتتیک استفاده شد. برای این منظور، تأثیر سه متغیر مستقل غلظت اولیه فنل (فاکتور X_1)، زمان ماند (فاکتور X_2) و شدت جریان برق (فاکتور X_3) بر متغیرهای وابسته شامل کارایی حذف (پاسخ Y_1)، غلظت باقی مانده TPH (پاسخ Y_2) و انرژی برق مصرفی (پاسخ Y_3) تعیین شد. شرایط آزمایش و پاسخ های مشاهده شده در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، یک مدل ریاضیاتی به ازای هر متغیر وابسته توسعه یافت و معنی داری و کفایت مدل ها از طریق آزمون های آماری بررسی شد. نتایج آزمون ANOVA برای مدل های کارایی حذف (مدل Y_1)، غلظت باقی مانده TPH (مدل Y_2) و انرژی مصرفی (مدل Y_3) در جدول ۳ نشان داده شده است.

که در این رابطه Y پاسخ مورد نظر، β_0 مقدار ثابت، β_i ، β_{ij} و β_{ij} به ترتیب ضرایب خطی، مربعی و مداخله ای فاکتورها، X_i و X_j به ترتیب مقادیر کد شده متغیرهای مستقل، k تعداد متغیرهای مستقل و ε خطای تصادفی می باشد. اعتبار مدل های توسعه یافته از طریق آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) سنجیده شد. کیفیت برازش مدل توسط ضریب تعیین (R^2) و ضریب تعیین تعدیل شده (R^2_{adj}) و معنی داری آماری توسط مقدار P (P-value) و آزمون fisher test پایش شد.

جدول ۱. محدوده تغییرات و سطوح متغیرهای مستقل

فاکتور	سطح α^-	سطح -۱	سطح صفر	سطح +۱	سطح α^+
غلظت اولیه فنل (۱-mg L): A	۵	۱۴/۱۲	۲۷/۵	۴۰/۸۸	۵۰
زمان ماند (min): B	۱۵	۳۲/۲۳	۵۷/۵	۸۲/۷۷	۱۰۰
شدت جریان (A): C	۰/۱	۰/۱۸	۰/۳	۰/۴۲	۰/۵

آنالیز

قبل از آنالیزهای شیمیایی، نمونه ها از صافی ۰/۴۵ میکرومتر (PTFE Whatman) عبور داده شدند. همچنین مقدار اندکی محلول ۱۰۰ میلی مولار سولفیت سدیم به نمونه ها اضافه شد تا اکسیدان های باقی مانده خنثی شوند. اندازه گیری کل فنل (TPH) مطابق روش Folin-Ciocalteu انجام گرفت (۲۵). به طور خلاصه، ۶۰ میکرولیتر نمونه در ۴/۷۴ میلی لیتر آب مقطر رقیق شد و سپس با ۳۰۰ میکرولیتر معرف (Folin-Ciocalteu c) مخلوط شد. پس از ۳۰ دقیقه انتظار، ۹۰۰ میکرولیتر محلول ۲۰٪ کربنات سدیم اضافه شد و شدت رنگ ایجاد شده پس از ۲ ساعت نگهداری در دمای اتاق با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفتومتر (CECILY۰۰۱, England) در طول موج ۷۶۵ نانومتر اندازه گیری شد. کارایی حذف (R, %) TPH از طریق رابطه زیر محاسبه شد:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (۶)$$

که در آن C_0 و C_e به ترتیب معرف غلظت اولیه و غلظت باقی مانده TPH (میلی گرم بر لیتر) بر حسب فنل در نمونه می باشد.

جدول ۲. ماتریس طراحی آزمایشات و نتایج بدست آمده

شماره اجرا	مقادیر کد شده			مقادیر واقعی			Y_1 (%)	Y_2 (mg L^{-1})	Y_3 (kWh m^{-3})
	X_3	X_2	X_1	A (mg L^{-1})	B (min)	C (A)			
۱	۰	۰	۰	۲۷/۵	۵۷/۵	۰/۳	۸۷/۵۳	۳/۴۳	۲۶/۰۷
۲	۱/۶۸	۰	۰	۲۷/۵	۵۷/۵	۰/۵	۹۴	۱/۶۵	۴۸/۱۳
۳	۰	۰	۰	۲۷/۵	۵۷/۵	۰/۳	۸۲/۹۹	۴/۶۸	۲۶/۱
۴	۱	-۱	-۱	۱۴/۱۲	۳۲/۲۳	-۰/۴۲	۹۲/۸۲	۱/۰۱	۲۵/۷
۵	۰	۰	۰	۲۷/۵	۵۷/۵	۰/۳	۸۰/۸۵	۵/۲۷	۲۵/۷۹
۶	-۱	۱	۱	۴۰/۸۸	۸۲/۷۷	-۰/۱۸	۸۲/۶۹	۷/۰۷	۱۷/۲۷
۷	۱	-۱	۱	۴۰/۸۸	۳۲/۲۳	-۰/۴۲	۸۱/۲۹	۷/۶۵	۲۵/۷
۸	۰	۰	۰	۲۷/۵	۵۷/۵	۰/۳	۸۳/۴۴	۴/۵۵	۲۶/۰۴
۹	۰	۱/۶۸	۰	۲۷/۵	۱۰۰	۰/۳	۹۰/۸۷	۲/۵۱	۳۳/۶۴
۱۰	-۱	-۱	-۱	۱۴/۱۲	۳۲/۲۳	-۰/۱۸	۷۵/۱۴	۳/۵۱	۵/۰۵
۱۱	۰	-۱/۶۸	۰	۲۷/۵	/۱۵	۰/۳	۵۰/۱۹	۱۳/۷	۹/۳۷
۱۲	-۱/۶۸	۰	۰	۲۷/۵	۵۷/۵	۰/۱	۷۲/۲۹	۷/۶۲	۳/۹۱
۱۳	-۱	-۱	۱	۴۰/۸۸	۳۲/۲۳	-۰/۱۸	۶۳/۶۲	۱۴/۸۷	۵/۰۵
۱۴	۰	۰	۰	۲۷/۵	۵۷/۵	۰/۳	۸۱/۱۶	۵/۱۸	۲۶
۱۵	۰	۰	۱/۶۸	۵۰	۵۷/۵	۰/۳	۸۱/۴۸	۹/۲۶	۲۶/۰۶
۱۶	-۱	۱	-۱	۱۴/۱۲	۸۲/۷۷	-۰/۱۸	۸۵/۶	۲/۰۳	۱۷/۲۷
۱۷	۱	۱	-۱	۱۴/۱۲	۸۲/۷۷	-۰/۴۲	۹۶/۳۳	۰/۵۲	۴۵/۷۷
۱۸	۰	۰	-۱/۶۸	۵	۵۷/۵	۰/۳	۹۳/۱۲	۰/۳۴	۲۶/۳۱
۱۹	۱	۱	۱	۴۰/۸۸	۸۲/۷۷	-۰/۴۲	۸۹/۱۱	۴/۴۵	۴۵/۹۳
۲۰	۰	۰	۰	۲۷/۵	۵۷/۵	۰/۳	۸۱/۴	۵/۱۲	۲۶/۱۸

جدول ۳. نتایج بررسی آماری مدل ها با آنالیز واریانس (ANOVA)

نتایج ANOVA						مدل	پاسخ
Prob>F	F-value	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع		
۰/۰۰۰۷	۹/۸۶	۲۲۵/۶۱	۹	۲۰۳۰/۵۲	مدل	Y_1	کارایی حذف TPh (%)
۰/۰۱۳۷	۸/۹۱	۲۰۳۰/۸۳	۱	۲۰۳۰/۸۳	A: غلظت اولیه فنل		
۰/۰۰۰۱	۳۸/۲۴	۸۷۴/۶۰	۱	۸۷۴/۶۰	B: زمان ماند		
۰/۰۰۰۵	۲۵/۳۷	۵۸۰/۳۲	۱	۵۸۰/۳۲	C: شدت جریان برق		
۰/۳۶۱۸	۰/۹۱	۲۰/۸۸	۱	۲۰/۸۸	AB		
۰/۷۵	۰/۱۰	۲/۳۳	۱	۲/۳۳	AC		
۰/۲۰۸۲	۱/۸۰	۲/۳۳	۱	۴۱/۳۸	BC		
۰/۱۰۰۸	۳/۱۱	۷۱/۲۳	۱	۷۱/۲۳	A_2		
۰/۰۱۴۷	۸/۶۵	۱۹۷/۸۶	۱	۱۹۷/۸۶	B_2		
۰/۵۶۲۷	۰/۳۵	۸/۱۹	۱	۸/۱۹	C_2		
		۲۲/۸۶۶	۱۰	۲۲۸/۶۶	باقی مانده		

ادامه جدول ۳. نتایج بررسی آماری مدل ها با آنالیز واریانس (ANOVA)

نتایج ANOVA						مدل	پاسخ
Prob>F	F-value	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع		
<۰/۰۰۰۱	۱۸/۰۳	۳۱/۱۶	۹	۲۸۰/۴۹	مدل	Y ₂	باقیمانده TPh (mg L ⁻¹)
<۰/۰۰۰۱	۷۴/۶۲	۱۲۸/۹۶	۱	۱۲۸/۹۶	A: غلظت اولیه فنل		
<۰/۰۰۰۱	۴۲/۸۰	۷۳/۹۷	۱	۷۳/۹۷	B: زمان ماند		
۰/۰۰۰۶	۲۴/۲۰	۴۱/۸۳	۱	۴۱/۸۳	C: شدت جریان برق		
۰/۰۳۵۷	۵/۸۸	۱۰/۱۷	۱	۱۰/۱۷	AB		
۰/۱۴۷۶	۲/۴۶	۴/۲۵	۱	۴/۲۵	AC		
۰/۱۶۴۲	۲/۲۵	۳/۸۹	۱	۳/۸۹	BC		
۰/۷۱۷۴	۰/۱۳	۰/۲۳	۱	۰/۲۳	A ₂		
۰/۰۱۳۴	۸/۹۹	۱۵/۵۳	۱	۱۵/۵۳	B ₂		
۰/۵۹۹۱	۰/۲۹	۰/۵۰	۱	۰/۵۰	C ₂		
		۱/۷۲۸	۱۰	۱۷/۲۸	باقی مانده		
<۰/۰۰۰۱	۴۱۲/۸۴	۳۴۲/۴۲	۹	۳۰۸۱/۸۱	مدل	Y ₃	انرژی مصرفی (kWh m ⁻³)
۰/۹۳۹۴	۰/۰۰۵	۱	۱	۰/۰۰۵	A: غلظت اولیه فنل		
<۰/۰۰۰۱	۹۸۲/۷۸	۸۱۵/۹۸	۱	۸۱۵/۹۸	B: زمان ماند		
<۰/۰۰۰۱	۲۶۳۶/۶۲	۲۱۸۶/۹۰	۱	۲۱۸۶/۹۰	C: شدت جریان برق		
۰/۹۵۴۷	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۱	۰/۰۰۲	AB		
۰/۹۵۳۸	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۱	۰/۰۰۲	AC		
۰/۰۰۰۱	۳۷/۹۱	۳۱/۴۵	۱	۳۱/۴۵	BC		
۰/۵۱۹۱	۰/۴۴	۰/۳۷	۱	۰/۳۷	A ₂		
<۰/۰۰۰۱	۵۷/۱۸	۴۷/۴۳	۱	۴۷/۴۳	B ₂		
۰/۳۷۵۹	۰/۸۲	۰/۶۸	۱	۰/۶۸	C ₂		
		۰/۸۲۹	۱۰	۸/۲۹	باقی مانده		

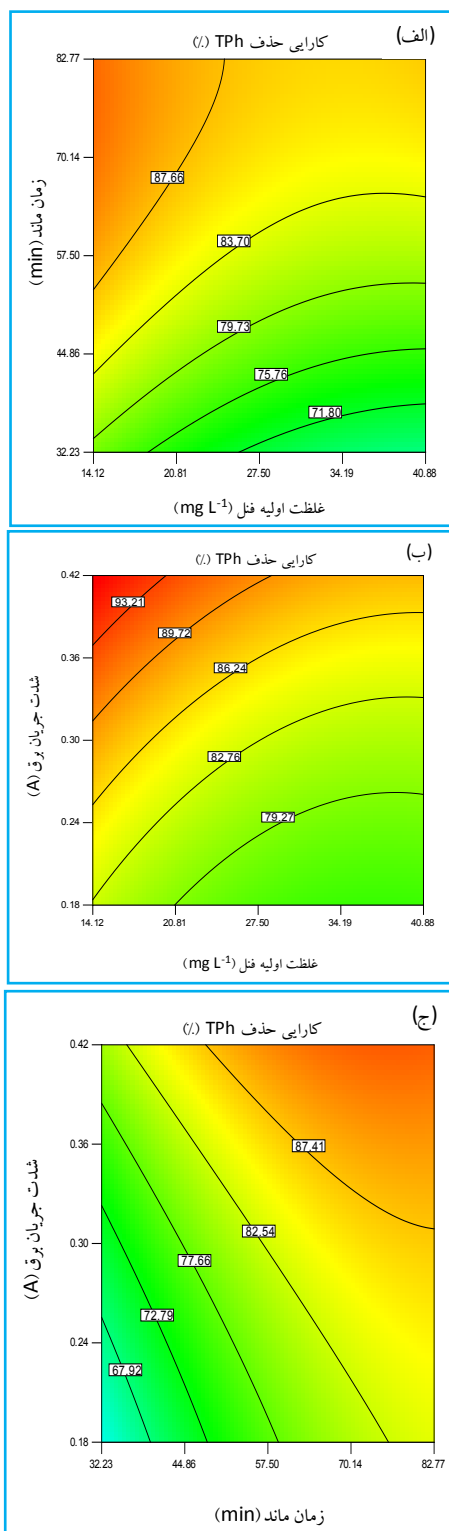
مدل های چند جمله ای مربوط به کارایی حذف TPh، غلظت باقی مانده TPh و میزان انرژی مصرفی به ترتیب در روابط ۸ تا ۱۰ ارائه شده اند:

$$Y_1 = 82.79 - 3.86X_1 + 8.00X_2 + 6.52X_3 + 1.62X_1X_2 - 0.54X_1X_3 - 2.27X_2X_3 + 2.22X_1^2 - 3.71X_2^2 + 0.75X_3^2 \quad (۸)$$

$$Y_2 = 4.73 + 3.07X_1 - 2.33X_2 - 1.75X_3 - 1.13X_1X_2 - 0.73X_1X_3 + 0.70X_2X_3 - 0.13X_1^2 + 1.04X_2^2 - 0.19X_3^2 \quad (۹)$$

$$Y_3 = 26.06 - 0.019X_1 + 7.73X_2 + 12.65X_3 + 0.019X_1X_2 + 0.019X_1X_3 + 1.98X_2X_3 - 0.16X_1^2 - 1.81X_2^2 - 0.22X_3^2 \quad (۱۰)$$

در این روابط، Y_1 ، Y_2 و Y_3 به ترتیب معرف مقادیر پیش بینی شده کارایی حذف TPh (%، غلظت باقی مانده TPh (mg L⁻¹) و انرژی مصرفی (kWh m⁻³) و متغیرهای X_1 ، X_2 و X_3 به ترتیب مقادیر کد شده فاکتورهای غلظت اولیه فنل، زمان ماند و شدت جریان برق می باشند. به منظور بررسی همبستگی بین مقادیر مشاهده شده پاسخ در آزمایشات و مقادیر پیش بینی شده توسط مدل، از ضریب تعیین (R^2) استفاده شد. این ضریب برای مدل های Y_1 ، Y_2 و Y_3 به ترتیب به میزان ۰/۸۹۸۸، ۰/۹۴۲۰ و



شکل ۲. کارایی حذف TPh به عنوان تابعی از (الف) غلظت اولیه فنل و زمان ماند، (ب) غلظت اولیه فنل و شدت جریان برق، (ج) زمان ماند و شدت جریان برق

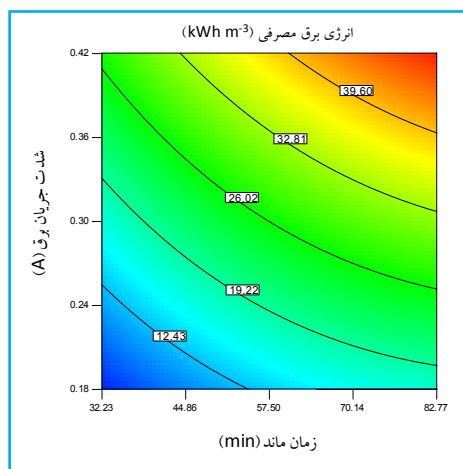
۰/۹۹۷۳ محاسبه شد. ضریب تعیین تعدیل شده (R_{adj}^2) برای این مدل‌ها نیز به ترتیب ۰/۸۰۷۷، ۰/۸۸۹۷ و ۰/۹۹۴۹ تعیین شد. نسبت سیگنال به نویز (SNR) برای مدل‌های Y_1 ، Y_2 و Y_3 به ترتیب ۶/۳۳، ۶/۳۲ و ۹۲/۴۳ و دقت کافی (AP) به ترتیب ۱۱/۳۱۱، ۱۷/۱۶۹ و ۶۶/۰۹۵ برآورد شد.

تأثیر فاکتورها

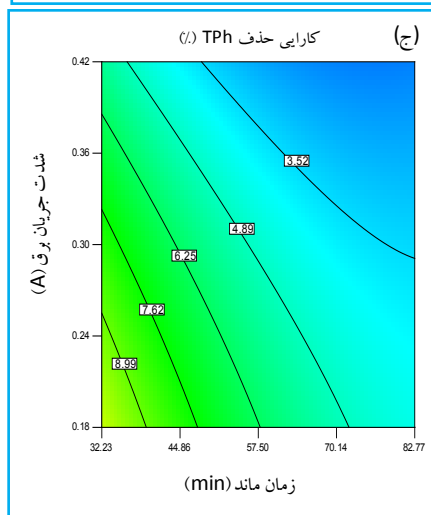
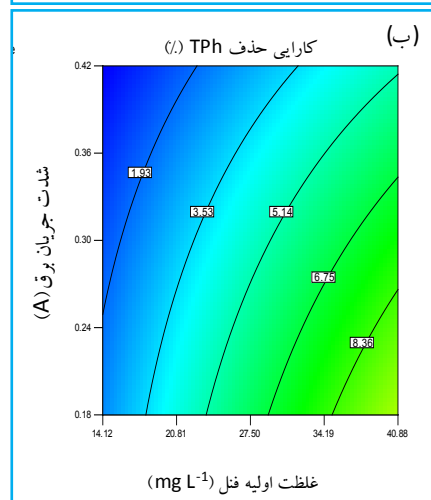
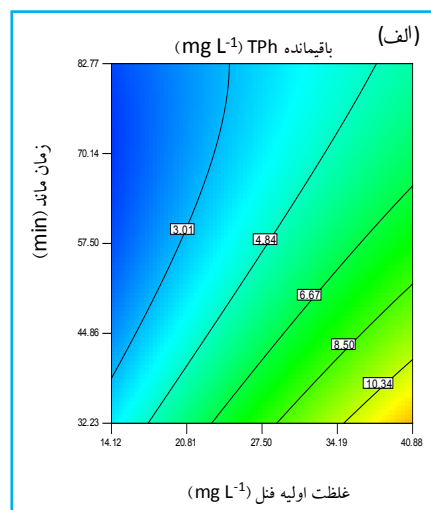
اثر مداخله‌ای فاکتور غلظت اولیه فنل با فاکتورهای زمان ماند و شدت جریان برق در کارایی حذف TPh به ترتیب در شکل‌های ۲ (الف) و ۲ (ب) و اثر مداخله‌ای زمان ماند و شدت جریان برق در شکل ۲ (ج) مشاهده می‌شود. همانگونه که ملاحظه می‌شود برای دستیابی به بالاترین کارایی حذف TPh بایستی غلظت اولیه فنل ورودی به رآکتور کاهش یافته و در مقابل، زمان ماند در رآکتور افزایش یابد؛ به‌طوری‌که حداکثر کارایی حذف TPh به میزان ۹۱/۵۴٪ در غلظت اولیه فنل ۱۴/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ماند ۸۲/۷۷ دقیقه به‌دست می‌آید (شدت جریان در سطح ثابت ۰/۳ آمپر قرار دارد). همچنین ملاحظه می‌شود که کاهش غلظت اولیه فنل همزمان با افزایش شدت جریان برق منجر به افزایش کارایی حذف TPh می‌شود. در این مورد، بیشترین کارایی حذف به میزان ۹۶/۶۴٪ در غلظت اولیه فنل ۱۴/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر و شدت جریان برق ۰/۴۲ آمپر به‌دست می‌آید (زمان ماند در سطح ثابت ۵۷/۵۰ دقیقه قرار دارد). بر اساس شکل ۲ (ج)، کارایی حذف TPh با افزایش زمان ماند و افزایش شدت جریان برق افزایش می‌یابد؛ به‌گونه‌ای که اگر الکتروشیمیایی فنل در زمان ماند ۸۲/۷۷ دقیقه و شدت جریان برق ۰/۴۲ آمپر انجام شود، بیشترین کارایی حذف TPh به میزان ۹۲/۰۸٪ مشاهده می‌شود (غلظت اولیه فنل در سطح ثابت ۲۷/۵۰ میلی‌گرم بر لیتر قرار دارد).

اثر مداخله‌ای فاکتورهای مورد مطالعه بر غلظت باقی‌مانده TPh در شکل‌های ۳ (الف) تا (ج) مشاهده می‌شود. این شکل نشان می‌دهد کاهش غلظت باقی‌مانده TPh در محلول همزمان با کاهش غلظت اولیه فنل، افزایش زمان ماند و افزایش شدت جریان برق رخ می‌دهد. حداقل TPh باقی‌مانده هنگامی مشاهده می‌شود که غلظت اولیه فنل همزمان با شدت جریان برق تغییر می‌کند (شکل ۳ (ب)). همانگونه که در این شکل ملاحظه می‌شود، در غلظت اولیه فنل ۱۴/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر و شدت جریان ۰/۴۲ آمپر تنها ۰/۳۳ میلی‌گرم بر لیتر از TPh اولیه در پساب باقی می‌ماند.

اثرات مداخله‌ای فاکتورهای زمان ماند و شدت جریان برق در شکل ۴ ارائه شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود، حداقل انرژی مورد نیاز به میزان ۵/۶۷ کیلووات ساعت بر متر مکعب در زمان ماند ۳۲/۲۳ دقیقه و جریان برق ۰/۱۸ آمپر مصرف می‌شود که منجر به کارایی حذف TPh به میزان ۶۳/۱۳٪ می‌شود (شکل ۲ (ج)). با افزایش انرژی مصرفی تا ۴۶/۳۴ کیلووات ساعت بر متر مکعب، که در زمان ماند ۸۲/۷۷ دقیقه و جریان برق ۰/۴۲ آمپر به دست می‌آید، کارایی حذف TPh به ۹۲/۰۸٪ می‌رسد (شکل ۲ (ج)). این یافته‌ها تأیید می‌کنند که برای دستیابی به کارایی حذف بالاتر بایستی انرژی بیشتری مصرف کرد که منجر به افزایش هزینه راهبری فرآیند می‌شود.



شکل ۴. انرژی برق مصرفی به عنوان تابعی از زمان ماند و شدت جریان برق



شکل ۳. غلظت باقیمانده TPh به عنوان تابعی از (الف) غلظت اولیه فنل و زمان ماند، (ب) غلظت اولیه فنل و شدت جریان برق، (ج) زمان ماند شدت جریان برق

نشان‌دهنده معنی‌داری مدل و جملات تشکیل‌دهنده مدل است و مقادیر بیشتر از آن نشان‌دهنده عدم معنی‌داری می‌باشد (۲۶). همانگونه که ملاحظه می‌شود، همه مدل‌ها به ازای $\text{Prob} > F$ کمتر از ۰/۵ در فاصله اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار بودند. با این حال، در هر مدل برخی از جملات $\text{Prob} > F$ بیشتر از ۰/۵ داشته و اثر آن‌ها در مدل، غیر معنی‌دار تشخیص داده شد.

مدل‌های توسعه یافته برای توصیف تأثیر فاکتورها بر کارایی حذف TPh، غلظت باقی‌مانده TPh و انرژی مصرفی به ترتیب در روابط ۸ تا ۱۰ ارائه شده‌اند. در رابطه ۸، ضریب تعیین (R^2) معادل ۰/۸۹۸۸ محاسبه شد که نشان‌دهنده این است که تنها ۱۰/۱۲٪ از مجموع واریانس‌ها توسط مدل تبیین نمی‌شود. ضریب تعیین تعدیل شده (R^2_{adj}) به منظور اصلاح ضریب تعیین از نظر حجم نمونه و تعداد جملات تشکیل‌دهنده مدل محاسبه شد. مقدار این پارامتر برای مدل Y_1 ، ۰/۸۰۷۷ به دست آمد که بر معنی‌داری بسیار بالای مدل دلالت دارد (۲۷). در این مطالعه نسبت سیگنال به نویز (SNR) بیشتر از ۴ و مقدار دقت کافی (AP) حدود ۱۱ به دست آمد که نشانگر این است که مدل توسعه یافته از سیگنال کافی برای پوشش فضای طراحی برخوردار است (۲۸). برای معادله ۹، شاخص‌های R^2 و R^2_{adj} به ترتیب به میزان ۰/۹۴۲۰ و ۰/۸۸۹۷ محاسبه شد که نشان‌دهنده برازش خوب داده‌های آزمایش با داده‌های پیش‌بینی شده مدل می‌باشد. مقدار AP معادل ۱۷/۱۶۹ محاسبه شد که دلالت بر مطلوب بودن SNR دارد. در رابطه ۱۰، مقادیر R^2 و R^2_{adj} به ترتیب ۰/۹۹۷۳ و ۰/۹۹۴۹ برآورد شد که نشان‌دهنده مطابقت بسیار خوب مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده انرژی مصرفی می‌باشد. مقدار AP نیز معادل ۶۶/۰۹۵ تعیین شد که بیانگر مطلوب بودن نسبت سیگنال به نویز است.

کارایی حذف TPh

بر اساس معادله ۸، فرآیند به کار رفته قادر است TPh را به طور متوسط به میزان ۸۲/۷۹٪ (مستقل از اثر مستقیم و مداخله‌ای فاکتورها) حذف کند. ضریب ۳/۸۶ که با علامت منفی

بهینه‌سازی فرآیند

شرایط بهینه با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7.0.0 به گونه‌ای تعیین شد تا حداکثر کارایی حذف TPh، حداقل مقدار باقی‌مانده TPh و کمترین مصرف انرژی حاصل شود. بر این اساس، در مجموع ۲۳ شرایط بهینه فهرست شدند که ضریب مطلوبیت آن‌ها بین ۰/۸۰۸ و ۰/۷۲۳ قرار داشت. بالاترین ضریب مطلوبیت مربوط به شرایطی بود که در آن غلظت اولیه فنل، زمان ماند و جریان برق به ترتیب ۱۴/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر، ۷۷/۹۶ دقیقه و ۰/۱۸ آمپر بود. تحت این شرایط، کارایی حذف و غلظت باقی‌مانده TPh و انرژی مصرفی به ترتیب ۸۷/۱۶٪، ۱/۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۱۶/۵۲ کیلووات ساعت بر متر مکعب پیش‌بینی شد. از آنجا که حد مجاز TPh در پساب تصفیه شده برای تخلیه به آب‌های سطحی توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایران حداکثر ۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است، مرحله بعدی بهینه‌سازی به گونه‌ای انجام شد تا شرایط دستیابی به این حدود مشخص شود. بهینه‌سازی نشان داد که اگر غلظت اولیه فنل ۱۴/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ماند ۷۲/۶۲ دقیقه و جریان برق ۰/۳۴ آمپر باشد، غلظت باقی‌مانده TPh معادل ۱ میلی‌گرم بر لیتر خواهد بود که نشان‌دهنده کارایی پیش‌بینی شده ۹۳/۲۱٪ همراه با انرژی مصرفی ۳۴/۴۰ کیلووات ساعت بر متر مکعب می‌باشد.

بحث

بررسی آماری مدل‌ها

در این مطالعه کارایی فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی در یک رآکتور جریان پیوسته با استفاده از آندهای کاتالیستی و جداساز سلولزی در تصفیه فاضلاب سنتتیک حاوی فنل مورد بررسی قرار گرفت. از متدولوژی سطح پاسخ به منظور مدل‌سازی اثرات فاکتورها بر ابعاد مختلف کارایی فرآیند استفاده شد. کفایت مدل‌ها از طریق آزمون‌های آماری بررسی شد که نتایج آن در جدول ۳ آمده است. معمولاً مقادیر $\text{Prob} > F$ کمتر از ۰/۰۵

را برای تولید الکتریکی رادیکال‌های آزاد $\bullet\text{OH}$ در سطح آند فراهم کرد (۱۸). همچنین pH اسیدی آنولیت که در اثر کاربرد جداساز سلولزی به وجود آمد، پتانسیل اکسیداتیو اکسیدان‌های معدنی ذکر شده را افزایش داد. در نتیجه، ترکیبات فنلی با کارایی بالایی در یک زمان ماند نسبتاً کوتاه حذف شدند (۱۹).

غلظت باقی‌مانده TPh

غلظت باقی‌مانده آلاینده، پارامتر بسیار مهمی است که تعیین کننده مجاز بودن تخلیه پساب به محیط است. به همین دلیل در مطالعه حاضر به عنوان یک پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. در معادله ۹، مقدار عرض از مبدأ به میزان $4/73$ میلی گرم بر لیتر تعیین شد که نشان‌دهنده مقدار متوسط غلظت باقی‌مانده TPh در پساب است، به شرطی که همه فاکتورها در سطح صفر کد شده قرار داشته باشند. ضریب $3/07$ برای فاکتور X_1 نشان می‌دهد هنگامی که غلظت اولیه فنل از $14/12$ (سطح ۱-) به $40/88$ میلی گرم بر لیتر (سطح ۱+) افزایش می‌یابد، غلظت باقی‌مانده TPh در پساب به طور متوسط به میزان $6/14$ میلی گرم بر لیتر افزایش می‌یابد. اثر معکوس فاکتور X_2 (زمان ماند) و فاکتور X_3 (شدت جریان برق) در غلظت باقی‌مانده TPh در معادله ۹ مشاهده می‌شود؛ به طوری که افزایش زمان ماند از $32/23$ (سطح ۱-) به $82/77$ دقیقه (سطح ۱+)، باعث کاهش غلظت باقی‌مانده TPh به طور متوسط به میزان $4/66$ میلی گرم بر لیتر می‌شود. همچنین در صورتی که شدت جریان برق از $0/18$ (سطح ۱-) به $0/42$ آمپر (سطح ۱+) افزایش یابد، TPh باقی‌مانده در محلول به طور متوسط به میزان $3/50$ میلی گرم بر لیتر کاهش می‌یابد. با توجه به مطالب گفته شده، می‌توان نتیجه گرفت که غلظت باقی‌مانده TPh در پساب، وابستگی بسیاری به غلظت اولیه فنل در فاضلاب ورودی دارد که این یافته با نتایج مطالعه ولگراکی و همکاران (۲۰۱۰) که بهینه‌سازی حذف بنزوئیک اسید را در فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی بررسی کردند، همخوانی داشت (۳۲). هرچند موازو و همکاران (۲۰۱۳) زمان ماند را به عنوان مهم‌ترین عامل مؤثر بر غلظت باقی‌مانده فنل دانستند، البته

در فاکتور X_1 وارد شده است، نشان می‌دهد کارایی حذف TPh با افزایش غلظت اولیه فنل از سطح ۱- ($14/12$ میلی گرم بر لیتر) به سطح ۱+ ($40/88$ میلی گرم بر لیتر) به طور متوسط به میزان $7/72\%$ کاهش می‌یابد. در طرف مقابل، ضریب $8/00+$ که با علامت مثبت در فاکتور X_2 وارد شده است بیان می‌کند هنگامی که زمان ماند در رآکتور از سطح ۱- ($32/23$ دقیقه) به سطح ۱+ ($82/77$ دقیقه) افزایش می‌یابد، کارایی حذف TPh به طور متوسط ۱۶ درصد افزایش می‌یابد. به همین ترتیب، فاکتور X_3 که با ضریب $6/52+$ در معادله ۸ وارد شده است، بیانگر این است که کارایی حذف TPh به طور متوسط به میزان $13/04\%$ در پاسخ به افزایش شدت جریان برق از سطح ۱- ($0/18$ آمپر) به سطح ۱+ ($0/42$ آمپر)، افزایش می‌یابد. از مطالب فوق می‌توان نتیجه گرفت که کارایی حذف TPh وابستگی بسیار زیادی به زمان ماند دارد و پس از این فاکتور به ترتیب شدت جریان برق و غلظت اولیه فنل قرار دارد. در مطالعات مشابه، رتبه‌بندی فاکتورها با مطالعه حاضر متفاوت گزارش شده است. به عنوان مثال عبدسالم و همکاران (۲۰۰۸) غلظت اولیه آلاینده را مهم‌ترین عامل مؤثر بر تجزیه الکتروشیمیایی آفت کش کلروتولورون (chlortoluron) دانستند و پس از آن شدت جریان برق و مدت زمان الکترولیز را قرار دادند (۲۹). همچنین در مطالعه اسیتامبی و همکاران (۳۰) و مطالعه زاویسکا و همکاران (۳۱) شدت جریان برق مهم‌ترین فاکتور در اثربخشی فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی معرفی شد. تفاوت در رتبه‌بندی فاکتورها به احتمال بسیار زیاد تحت تأثیر عواملی نظیر نوع و سطح متغیرهای مستقل و همچنین طراحی رآکتورهای الکتروشیمیایی قرار دارد.

بر اساس شکل ۲، با افزایش شدت جریان برق، کارایی حذف TPh افزایش می‌یافت. افزایش کارایی حذف TPh با افزایش شدت جریان با نتایج مطالعات مشابه همخوانی دارد (۲۴) و ممکن است به افزایش تولید اکسیدان‌های حد واسط نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل و گونه‌های کلر فعال در شدت جریان بالاتر مرتبط باشد. در مطالعه حاضر استفاده از آند غیرفعال $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ شرایط

شرایط بهینه

بهینه‌سازی فرآیند نشان داد اکسیداسیون الکتروشیمیایی در سلول الکترولیز با جداساز سلولزی قادر است با اعمال شدت جریان ۰/۳۴ آمپر در زمان ماند ۷۲/۶۲ دقیقه، غلظت کل ترکیبات فنلی را از حدود ۱۴ به ۱ میلی‌گرم بر لیتر کاهش دهد که این میزان غلظت باقی‌مانده می‌تواند حدود تخلیه پساب به محیط زیست را از نظر کل ترکیبات فنلی برآورده سازد. اما باید توجه داشت که با افزایش غلظت اولیه، کاهش شدن جریان و یا کاهش زمان ماند کیفیت پساب خروجی نیز کاهش یافته و پساب معیار تخلیه به آب‌های سطحی را از نظر ترکیبات فنلی از دست می‌دهد.

نتیجه‌گیری

متدولوژی سطح پاسخ به منظور ارزیابی حذف کل ترکیبات فنلی (TPH) از فاضلاب سنتتیک با استفاده از فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی در سلول الکترولیز جداساز با جداساز سلولزی با جریان مداوم به کار گرفته شد. نتایج بدست آمده نشان داد فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی در سلول جدا شده با جداساز سلولزی اثربخشی بسیار خوبی در کاهش محتوای فنلی فاضلاب دارد؛ به گونه‌ای که می‌تواند پسابی تولید کند که حدود مجاز تخلیه به محیط را از نظر این پارامتر رعایت کند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی مصوب مرکز تحقیقات کیفیت آب پژوهشکده محیط زیست وابسته به دانشگاه علوم پزشکی تهران در سال ۱۳۹۱ با کد ۲۱۴۴۵ می‌باشد که با حمایت مالی آن مرکز اجرا شد. بدین وسیله از همکاری و حمایت مسئولین و کارکنان محترم آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مشهد تشکر و قدردانی می‌شود.

در شرایطی که اکسیداسیون الکتروشیمیایی فنل را بدون تغییر غلظت ورودی فنل انجام دادند (۳۳).

انرژی مصرفی

انرژی مصرفی تأثیر بسزایی بر اقتصاد فرآیندهای تصفیه از نظر هزینه‌های راهبری دارد. رابطه ۱۰ نشان می‌دهد زمان ماند و شدت جریان برق فاکتورهای بسیار مهمی در تعیین انرژی مصرفی در فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی هستند؛ به گونه‌ای که با افزایش این دو فاکتور، انرژی مصرف شده نیز افزایش می‌یابد. در این مورد، شدت جریان برق، فاکتور مؤثرتری نسبت به زمان ماند محسوب می‌شود؛ به طوری که افزایش شدت جریان برق از سطح ۱- (۰/۱۸ آمپر) به سطح ۱+ (۰/۴۲ آمپر)، انرژی مورد نیاز را به طور متوسط ۲۵/۳۰ کیلووات ساعت بر متر مکعب افزایش می‌دهد. در حالی که افزایش زمان ماند فاضلاب در رآکتور از سطح ۱- (۳۲/۲۳ دقیقه) به سطح ۱+ (۸۲/۷۷ دقیقه)، انرژی مصرفی را به میزان ۱۵/۴۶ کیلووات ساعت بر متر مکعب افزایش می‌دهد. ال‌گنیمی و همکاران (۲۰۱۲) نیز جریان برق را مهم‌ترین فاکتور مؤثر بر انرژی مصرفی معرفی کردند. دلیل این رفتار این است که با افزایش شدت جریان برق، ولتاژ سلولی نیز افزایش می‌یابد که بر اساس رابطه محاسبه انرژی مصرفی (رابطه ۷)، باعث تشدید مصرف انرژی می‌شود. در طرف مقابل، غلظت اولیه فنل تأثیر معنی‌داری بر انرژی مورد نیاز برای تصفیه واحد حجمی فاضلاب نداشت (۳۴).

با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که برای کاهش مصرف انرژی بایستی زمان ماند در رآکتور و شدت جریان برق را کاهش داد که کاملاً در تضاد با هدف دستیابی به حداکثر کارایی حذف آلاینده قرار دارد. این رفتار سیستم نشان می‌دهد دستیابی به حداکثر حذف آلاینده مستلزم افزایش انرژی مصرفی است. از این رو برای یافتن بهترین شرایط کارای (شرایط بهینه) راهبری سیستم بایستی به طور همزمان به کارایی حذف انرژی مصرفی توجه شود.

Reference:

- Duan X, Ma F, Yuan Z, Chang L, Jin X. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2013;44(1):95-102.
- Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;83(1):140-49.
- Akbari H, Khorshid AR, Hozhabri K, Yousefi M, Mahvi AH. PHENOL REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING DATE PIT ASH AS ADSORBENT. *FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN*. 2014;23(6):1329-36.
- Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: comparative study. *Journal of environmental health science and engineering*. 2013;11(1):29.
- Samarghandi M, Nouri J, Mesdaghinia A, Mahvi A, Nasseri S, Vaezi F. Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO₂/H₂O₂ processes. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2007;4(1):19-25.
- Mahvi AH, Maleki A, Alimohamadi M, Ghasri A. Photo-oxidation of phenol in aqueous solution: toxicity of intermediates. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2007;24(1):79-82.
- Maleki A, Mahvi A, Nabizadeh FVR. Ultrasonic degradation of phenol and determination of the oxidation by-products toxicity. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2005;2(3):201-06.
- Maleki A, Mahvi A, Mesdaghinia A, Naddafi K. Degradation and toxicity reduction of phenol by ultrasound waves. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 2007;21(1):33-38.
- Bazrafshan E, Biglari H, Mahvi AH. Phenol removal by electrocoagulation process from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2012;21(2):364-71.
- Samet Y, Agengui L, Abdelhédi R. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal*. 2010;161(1):167-72.
- Pérez G, Ibáñez R, Urtiaga A, Ortiz I. Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes. *Chemical Engineering Journal*. 2012;197:475-82.
- Li X-y, Cui Y-h, Feng Y-j, Xie Z-m, Gu J-D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research*. 2005;39(10):1972-81.
- Iniesta J, González-García J, Exposito E, Montiel V, Aldaz A. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes. *Water Research*. 2001;35(14):3291-300.
- Hastie J, Bejan D, Teutli-León M, Bunce NJ. Electrochemical methods for degradation of Orange II (sodium 4-(2-hydroxy-1-naphthylazo) benzenesulfonate). *Industrial & engineering chemistry research*. 2006;45(14):4898-904.
- Wang YH, Chan KY, Li XY, So SK. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode. *Chemosphere*. 2006;65(7):1087-93.
- Radjenović J, Farré MJ, Mu Y, Gernjak W, Keller J. Reductive electrochemical remediation of emerging and regulated disinfection byproducts. *Water research*. 2012;46(6):1705-14.
- Hou Y-T, Ren J, Liu H-J, Li F-D. Efficiency of electrolyzed water (EW) on inhibition of *Phytophthora parasitica* var. *nicotianae* growth in vitro. *Crop Protection*. 2012;42:128-33.
- Costa CR, Montilla F, Morallón E, Olivi P. Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. *Journal of hazardous materials*. 2010;180(1):429-35.
- Polcaro AM, Vacca A, Mascia M, Palmas S. Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines. *Electrochimica acta*. 2005;50(9):1841-47.
- Lin H, Niu J, Ding S, Zhang L. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes. *Water research*. 2012;46(7):2281-89.
- Chen X, Gao F, Chen G. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005;35(2):185-91.
- Davoudi M, Gholami M, Naseri S, Mahvi AH, Farzadkia M, Esrafil A, et al. Application of electrochemical reactor divided by cellulosic membrane for optimized simultaneous removal of phenols, chromium, and ammonia from tannery effluents. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2014;96(9):1310-32.
- Gholami M, Mirzaei R, Mohammadi R, Zarghampour Z, Afshari A. Destruction of *Escherichia coli* and *Enterococcus faecalis* using Low Frequency Ultrasound Technology: A Response Surface Methodology. *Health Scope*. 2014;2(4):e14213.
- García-Segura S, Almeida LC, Bocchi N, Brillas E. Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology. *Journal of hazardous materials*. 2011;194:109-18.
- García García I, Jiménez Peña P, Bonilla Venceslada J,

- Martin Martín A, Martín Santos M, Ramos Gomez E. Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Process Biochemistry*. 2000;35(8):751-58.
26. Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. 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.
 27. Virkutyte J, Rokhina E, Jegatheesan V. Optimisation of Electro-Fenton denitrification of a model wastewater using a response surface methodology. *Bioresource technology*. 2010;101(5):1440-46.
 28. Zhang Z, Zheng H. Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H₂O₂ using response surface methodology. *Journal of hazardous materials*. 2009;172(2):1388-93.
 29. Abdessalem AK, Oturan N, Bellakhal N, Dachraoui M, Oturan MA. Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;78(3):334-41.
 30. Asaithambi P, Matheswaran M. Electrochemical treatment of simulated sugar industrial effluent: Optimization and modeling using a response surface methodology. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011.
 31. Zaviska F, Drogui P, Blais JF, Mercier G, Lafrance P. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(2):1499-507.
 32. Velegraki T, Balayiannis G, Diamadopoulos E, Katsaounis A, Mantzavinos D. Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity. *Chemical Engineering Journal*. 2010;160(2):538-48.
 33. Mu'azu ND, Al-Malack MH, Jarrah N. Electrochemical oxidation of low phenol concentration on boron doped diamond anodes: optimization via response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*. 2013 (ahead-of-print):1-13.
 34. El-Ghenymy A, Garcia-Segura S, Rodríguez RM, Brillas E, El Begrani MS, Abdelouahid BA. Optimization of the electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of sulfanilic acid solutions using a pre-pilot flow plant by response surface methodology. *Journal of hazardous materials*. 2012;221:288-97.