Downloaded from ioh.iums.ac.ir at 23:10 IRST on Tuesday January 23rd 2018

دوماهنامه سلامت کار ایران دوره ۱۰، شماره ۱، فروردین و اردیبهشت ۱۳۹۲

بررسی کارآیی فرآیند الکتروشیمیایی در حذف آنیلین از فاضلاب صنایع

مهدیه ارغیانی[۱]، احمد جنیدی جعفری[۲]، روشنک رضائی کلانتری[۳]، میترا غلامی[۴]

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۰۲ تاریخ ویرایش: ۹۱/۰۴/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۶/۱۳

چکیده

زمینه و هدف: آنیلین به عنوان یکی از آمین‌های آروماتیک به طور وسیعی، از کارخانجات مواد رنگی و مواد شیمیایی کشاورزی مانند علف کش‌ها پراکنده می شود. این ماده مکرراً توسط صنایع شیمیایی به عنوان ماده خام در ساخت دارو، رنگ، لاستیک و پلاستیک مورد استفاده قرار می گیرد و محصول جانبی صنایع نساجی و کاغذ می باشد. آنیلین در زمان رها شدن به محیط‌های آبی در چرخه زندگی آبزیان تداخل ایجاد کرده و برای انسان نیز سرطان‌زاست. در خون به سادگی واکنش داده، مانع جذب اکسیژن و بروز بیماری متهموگلوبینا می‌گردد. هدف از این تحقیق مطالعه کارایی فرآیند الکتروشیمیایی جهت تصفیه‌ی ترکیبی سخت تجزیه‌پذیر به نام آنیلین از فاضلاب سنتتیک با استفاده از الکترودهای آهنی در مقیاس آزمایشگاهی و در یک سیستم ناپیوسته می باشد.

روش بررسی: مطالعه تجربی حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و در یک راکتور از جنس شیشه و به حجم ۱ لیتر انجام گردید. تأثیر عوامل مؤثر مانند اختلاف پتانسیل الکتریکی، pH، زمان واکنش و غلظت اولیه آنیلین بر بازده فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج حاکی از آن بود که در شرایط عملیاتی با اختلاف پتانسیل الکتریکی ۱۰ ولت، pH اسیدی ۵/۵، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر آنیلین و فاصله ۱ سانتیمتر بین الکترودهای آهنی پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش، راندمان حذف آنیلین و COD به ترتیب در حدود ۹۲ و ۵۸ درصد بوده است.

نتیجه گیری: این مطالعه نشان داد که فرآیند الکتروشیمیایی می‌تواند روش مؤثری برای حذف آنیلین از فاضلاب صنایع تولید کننده این ترکیب باشد.

کلیدواژه‌ها: الکتروشیمیایی، آمین‌های آروماتیک، فاضلاب صنایع

مقدمه

آمین‌های آروماتیک به عنوان یکی از مواد شیمیایی با اهمیت به طور وسیعی در کشاورزی، داروها، رزین‌ها، جوهرهای ماژیک، عطرها، واکس‌های کفش، رنگ‌ها، پلیمرهای هدایت کننده و بسیاری از دیگر مواد شیمیایی خانگی رایج و مواد صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند. این ترکیبات به عنوان آلاینده های سمی آب شناخته شده اند و حضور آنها در فاضلاب حتی در غلظت های بسیار اندک برای زندگی آبزیان مضر نشان داده شده است [۱].

آنیلین به عنوان یکی از آمین‌های آروماتیک در سطح وسیعی، از کارخانجات مواد رنگی و مواد شیمیایی کشاورزی مانند علف کش ها پراکنده می‌شود [۲] و مکرراً توسط صنایع شیمیایی به عنوان ماده خام در ساخت دارو، رنگ، لاستیک و پلاستیک مو رد استفاده قرار می‌گیرد و محصول جانبی صنایع نساجی و کاغذ می باشد [۳]. آنیلین در زمان رها شدن به محیط‌های آبی در چرخه زندگی گونه‌های آبی تداخل ایجاد کرده و برای انسان نیز سرطان زاست و در خون به سادگی واکنش داده و هموگلوبین را به متهموگلوبین تبدیل کرده و بنابراین مانع جذب اکسیژن و بروز بیماری متهموگلوبینا می‌گردد [۱]، از طرفی سرگیجه، سردرد، ضربان قلب نامنظم، تشنج، کما و مرگ نیز ممکن است در اثر تماس های حاد با این ترکیب اتفاق بیافتد، همچنین تماس مستقیم با آنیلین می تواند تحریکات چشم و پوست را ایجاد نماید [۴]. لذا به سبب سمیت و طبیعت سرسخت و تجمع آن در محیط زیست و کاربرد وسیع مواد شیمیایی حاوی آنیلین، این ماده یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامت انسان به حساب می‌آید [۲]. در نتیجه فاضلاب حاوی آمین های

۱- دانشجوی دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.
۲- (نویسنده مسئول)، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران. Ahmad_jonidi@yahoo.com
۳- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت پردیس الوند، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.
۴- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت پردیس الوند، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

Downloaded from ioh.iums.ac.ir at 23:10 IRST on Tuesday January 23rd 2018

آروماتیک به سبب پتانسیل بالای سمیت آن، نیاز است تا قبل از تخلیه به محیط زیست تصفیه گردند [۱]. جهت کاهش میزان آلایندگی این صنایع می‌بایست از فناوری‌های نوین مهندسی استفاده نمود. روش‌های متداول برای حذف آنیلین عبارتند از؛ استخراج توسط حلال، تجزیه بیولوژیکی [۵]، اکسیداسیون کاتالیستی [۶]، تجزیه توسط اولتراسونیک [۷]، تکنولوژی‌های غشایی [۸] از جمله، اسمز معکوس (RO)، میکروفیلتراسیون (MF) و اولترافیلتراسیون (UF) [۹]، نانوفیلتراسیون و غشاهای مایع [۱۰]. اما این روش ها گاهی اوقات به سبب محدودیت‌های اقتصادی یا تکنیکی محدود می‌گردند. استخراج توسط حلال معمولاً مواد آلی مایعی را در فاضلاب ثانویه تولید می کند، که ممکن است مشکلات زیست محیطی ایجاد نماید. تجزیه بیولوژیکی برای فاضلابی با غلظت بالای آلاینده و نمک مناسب نیست، و مواد آلاینده نمی‌توانند کاملاً تجزیه شوند و از طرفی به زمان‌های تماس طولانی مدت نیاز دارند. کاربرد سایر روش ها در عمل بعلت هزینه‌های بالا بسیار مشکل است [۱۱].

روش الکتروشیمیایی از طرح‌های پیشنهادی است که در حال حاضر برای حذف یا کاهش معایب اصلی این روش ها پیشنهاد شده است. تکنیک الکتروشیمیائی یک ابزار فرآیندی مهم جهت جداسازی و کنترل انواع آلاینده‌ها است. وجود غلظت‌های بالای انواع آلاینده‌های شیمیایی، سنتتیک و سمی که دارای اثر بازدارندگی بر فعالیت بیولوژیکی میکروارگانیزم‌ها می‌باشند، کاربرد چنین سیستم‌هایی را در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی بسیار زیاد نموده و در محل‌هایی که عملاً کاربرد فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی به لحاظ وجود اینگونه آلاینده‌ها با محدودیت‌های زیادی روبروست، مطلوب و از درجه اهمیت بالایی برخوردار است. مهمترین مزایای این روش عبارتند از: ایمن بودن، سادگی، سرعت بالا، زمان ماند کوتاه جهت حذف آلاینده ها، راهبری آسان، نیاز کم به مصرف مواد شیمیایی، بازدهی انرژی و ارزانی نسبی [۱۲]. همچنین از معایب این روش می‌توان به خطر خوردگی الکترودها در محیط‌های اسیدی و هزینه مورد نیاز برای افزایش ولتاژ در مقیاس صنعتی را نام برد. بنابراین فرآیند الکتروشیمیایی با در نظر گرفتن مزایای مذکور چشم انداز بسیار مطلوبی در صنعت آب و فاضلاب کشور خواهد داشت. در دهه‌های گذشته تکنولوژی الکتروشیمیایی بطور موفقیت‌آمیزی به حفاظت محیط زیست کمک کرده است. این تکنیک به عنوان‌یک جایگزین اقتصادی و زیست محیطی جهت دستیابی به استانداردهای تخلیه و تصفیه آب مورد توجه می‌باشد. با استفاده از این روش بازیافت عالی مواد امکان‌پذیر گشته و هزینه‌های بهره‌برداری از طریق حذف حق الزحمه تخلیه آلاینده‌ها به آب‌های پذیرنده کاهش‌یافته است و فاضلاب تا حد قابل استفاده برای مصارف مختلف تصفیه می‌شود [۱۳].

وجود غلظت‌های بالای انواع آلاینده‌های شیمیایی، سنتتیک و سمی که دارای اثر بازدارندگی بر فعالیت بیولوژیکی میکروارگانیزم‌ها می‌باشند، کاربرد چنین سیستم‌هایی را در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی بسیار زیاد نموده و در محل‌هایی که عملاً کاربرد فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی به لحاظ وجود اینگونه آلاینده‌ها با محدودیت‌های زیادی روبروست، مطلوب و از درجه اهمیت بالایی برخوردار است.

در تحقیقی که توسط بریلاس و همکارانش صورت گرفت، معدنی سازی آنیلین توسط اکسیداسیون آندی، فتوکاتالیز، الکتروفنتون و فتوالکتروفنتون در محیط اسیدی با pH حدود ۳ بررسی گردیدند. آزمایشات الکتروشیمیایی در حضور دو گونه یون های آهن (II) و H_2O_2 صورت پذیرفت که منجر به تجزیه سریع آنیلین گردید که به میزان قابل توجهی نیز با تشعشعات UVA افزایش پیدا کرد. مواد واسطه‌ای که توسط HPLC در دو روش الکتروشیمیایی و فتوکاتالیستی مشاهده شدند عبارت بودند از: بنزوکوایتان، هیددروکوایتان، نیتروبنزن، فنول و ۱،۲،۴-بنزنتریول.اسیدهای آلیفاتیک با زنجیره کوتاه مانند اسید مالیک و اسید فوماریک تنها در آزمایشات الکتروشیمیایی یافت شدند [۱۴]. همچنین در مطالعه‌ای دیگر تخریب آنیلین توسط اکسیداسیون

Downloaded from ioh.iums.ac.ir at 23:10 IRST on Tuesday January 23rd 2018

الکتروشیمیایی غیرمستقیم با مواد واسطه‌ی Ce(Iv) و Co(III) توسط چانگ و در محیط اسیدی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی حاکی از این بود که آنیلین توسط مواد واسط انتقال دهنده الکترون های تولیدی از جریان الکتریکی یعنی Ce^{4+} یا Co^{3+} اکسید شد و دی‌اکسید کربن محصول نهایی اکسیداسیون بود [۱۵].

هدف از این تحقیق مطالعه کارایی فرآیند الکتروشیمیایی جهت تصفیه ی ترکیبی سخت تجزیه‌پذیر به نام آنیلین از فاضلاب سنتتیک با استفاده از الکترودهای آهنی در مقیاس آزمایشگاهی و در یک سیستم ناپیوسته می باشد. در این راستا تأثیر پارامترهای بهره برداری همانند اختلاف پتانسیل الکتریکی، زمان الکترولیز، pH و غلظت اولیه آنیلین بر راندمان حذف آنیلین و COD مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی

در مطالعه تجربی حاضر که بر پایه راه اندازی یک سیستم تصفیه فاضلاب می باشد، کارایی فرآیند الکتروشیمیایی جهت حذف آنیلین در شرایط متفاوت اختلاف پتانسیل الکتریکی، زمان واکنش، غلظت اولیه آنیلین و pH در مقیاس آزمایشگاهی و در یک سیستم ناپیوسته (Batch) در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت.

آنیلین ساخت شرکت مرک آلمان جهت تهیه غلظت های مورد نیاز با آب مقطر رقیق و برای تنظیم pH محلول از اسیدسولفوریک و هیدروکسید سدیم (۰/۱ نرمال) استفاده گردید. تمامی ترکیبات شیمیایی از جمله دی‌کلرومتان، متانول و مواد شیمیایی مورد نیاز جهت انجام آزمایش (Chemical Oxygen Demand) (COD) (اکسیژن مورد نیاز شیمیایی) ساخت شرکت مرک آلمان بودند.

تجهیزات مربوط به واحد الکتروشیمیایی شامل یک مخزن از جنس شیشه به شکل مکعب مستطیل با حجم مؤثر یک لیتر با ابعاد ۱۵×۵×۱۷ سانتیمتر مکعب (طول×عرض×ارتفاع) بوده که جهت بررسی راندمان حذف آنیلین طراحی گردید. برای تأمین جریان مستقیم برق از منبع تغذیه جریان مستقیم برق (MICRO-Iran) استفاده شد. چهار عدد صفحه فلزی از جنس آهن هر یک با ابعاد ۰/۱× ۱۵×۱۳ سانتیمتر مکعب و با سطح مؤثر ۱۶۵ سانتیمتر مربع در داخل مخزن جایگذاری شدند. فاصله بین الکترودها در تمامی آزمایشات ۱ سانتی متر در نظر گرفته شد.

صفحات آهنی به صورت یک در میان به قطب مثبت و منفی (یک قطبی موازی) به منبع تغذیه جهت تبدیل جریان برق شهری (AC) به جریان مستقیم (DC) متصل شدند. این صفحات بعد از هر بار استفاده با اسید هیدروکلریک (۵ درصد) شستشو داده شدند. در هر بار آزمایش مخزن با یک لیتر از فاضلاب مورد نظر پرشده و به منظور بررسی تأثیر عوامل مختلف بر میزان کارایی این روش در حذف آنیلین، آزمایش‌ها در مقادیر مختلف pH (۵/۵، ۷ و ۸/۵)، اختلاف پتانسیل های الکتریکی‌های (۵، ۷/۵ و ۱۰ ولت)، غلظت‌های متفاوت آنیلین (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلیگرم در لیتر) و زمان‌های واکنش (۲۰،۴۰،۶۰،۸۰ و ۱۲۰ دقیقه) انجام شدند. پس از گذشت مدت زمان تعیین شده جهت انجام فرآیند، برای اندازه‌گیری pH و غلظت باقیمانده آنیلین اقدام به نمونه‌برداری از محلول موجود در رآکتور گردید.

در پایان نمونه‌ها پس از عبور از صافی به مدت ۵ دقیقه با دور rpm ۴۰۰ سانتریفوژ گردیدند. پس از استخراج توسط دی کلرومتان غلظت باقیمانده آنیلین به دستگاه GC CHROMPACK با دتکتور FID و ستون Cpsil8 CP (طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۳۲ میلی‌متر) با قطر فاز ساکن ۰/۲ میکرون با جنس PDMS (پلی دی متیل سیلوپسان) ۵٪ فنیل تزریق گردید. گاز حامل مورد استفاده نیتروژن بوده و دمای ستون ابتدا به مدت ۳ دقیقه در ۸۵ درجه سانتیگراد تنظیم شد، سپس در هر دقیقه ۶۵ درجه سانتیگراد افزایش پیدا کرد تا به ۲۰۰ درجه سانتیگراد رسید و در این دمای ایزوترمی به مدت حداکثر ۵ دقیقه نگه داشته شد. دمای انژکتور و دتکتور هرکدام روی ۲۵۰ درجه سانتیگراد تنظیم شدند [۱۶].

Downloaded from ioh.iums.ac.ir at 23:10 IRST on Tuesday January 23rd 2018

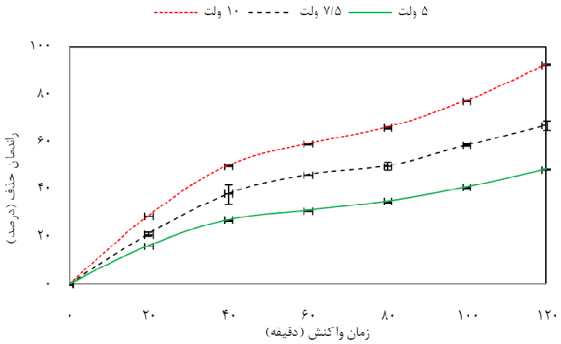
برای اندازه‌گیری pH نمونه‌ها از pH متر (HACH-HQ-USA) استفاده گردید. هضم نمونه‌ها جهت قرائت COD با استفاده از دستگاه HACH DR/2008 COD analyzer صورت پذیرفت و COD با روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۶۰۰ نانومتر (روش 5220D کتاب استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب) قرائت گردید [۱۷]، راندمان حذف پس از تصفیه الکتروشیمیایی محاسبه گردید. در نهایت تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم نمودار با استفاده از نرم افزار Excel صورت پذیرفت.

یافته ها

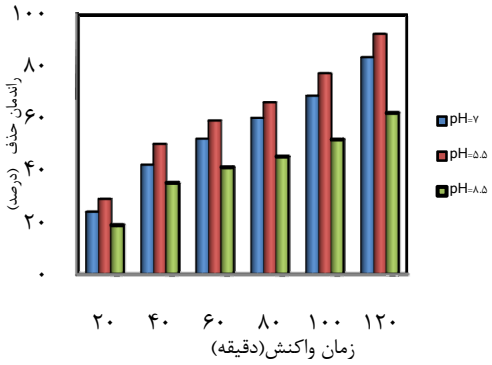
نتایج حاصل از تأثیرگذاری اختلاف پتانسیل الکتریکی بر راندمان حذف آنیلین در نمودار ۱ نشان داده شده است. با توجه به این شکل پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه حداکثر راندمان حذف (۹۲ درصد) در اختلاف پتانسیل ۱۰ ولت حاصل گردید. این در حالی است که راندمان حذف آنیلین طی این زمان واکنش در اختلاف پتانسیل‌های ۵ و ۷/۵ ولت به ترتیب برابر با ۴۸ و ۶۷ درصد بدست آمد. بنابراین می‌توان بیان نمود که با افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی در صد حذف آنیلین نیز افزایش می‌یابد.

از آنجائیکه pH یکی از فاکتورهای مهم در عملکرد فرآیند الکتروشیمیایی به حساب می‌آید لذا تأثیر pH اولیه در طول فرآیند الکتروشیمیایی در نمودار ۲ آنیلین مورد بررسی قرار گرفت. سه مقدار pH اولیه متفاوت آزمایش گردید: اسیدی (pH ۵/۵)، خنثی (pH ۷) و قلیایی (pH ۸/۵). همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش pH راندمان حذف آنیلین افزایش پیدا کرد. در حقیقت، در pH اسیدی حدود ۹۲ درصد آنیلین پس از ۱۲۰ دقیقه از انجام واکنش حذف گردید.

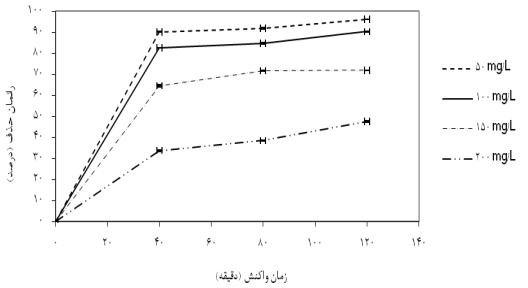
در نمودار ۳ تغییرات راندمان حذف در برابر تغییرات غلظت ترسیم شده است. در این قسمت مشاهده می‌شود با افزایش غلظت آنیلین از ۵۰ به ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف به ترتیب از ۹۶ به ۹۰، ۷۲ و ۴۸ درصد کاهش پیدا نمود.



نمودار ۱: روند تغییرات میانگین راندمان حذف با استفاده از الکترودهای آهنی در اختلاف پتانسیل الکتریکی و زمان های واکنش مختلف (غلظت اولیه آنیلین ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH=5/5)

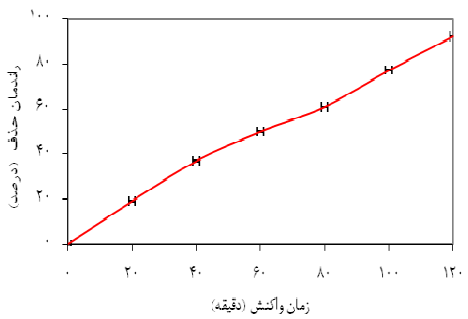


نمودار ۲: بررسی تغییرات میانگین راندمان حذف با استفاده از الکترودهای آهنی درpH و زمان های واکنش متفاوت (غلظت اولیه آنیلین ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، اختلاف پتانسیل الکتریکی ۱۰ ولت)

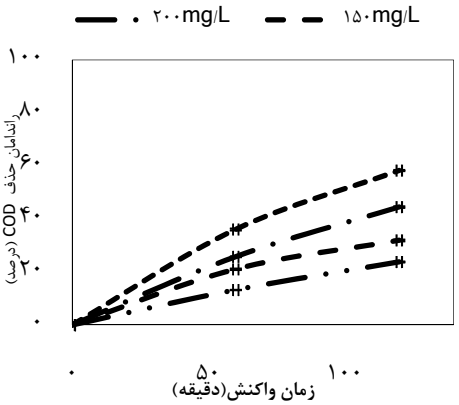


نمودار ۳: روند تغییرات میانگین راندمان حذف در زمان واکنش و غلظت های متفاوت اولیه آنیلین با استفاده از الکترودهای آهنی (اختلاف پتانسیل ۱۰ ولت، pH = ۵/۵)

Downloaded from ioh.iums.ac.ir at 23:10 IRST on Tuesday January 23rd 2018



نمودار ۴: بررسی تغییرات میانگین راندمان حذف با افزایش زمان الکترولیز با استفاده از الکترودهای آهنی (غلظت اولیه آنیلین ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، اختلاف پتانسیل الکتریکی ۱ ولت، pH =۵/۵)



نمودار ۵: روند تغییرات میانگین راندمان حذف COD با افزایش زمان واکنش با استفاده از الکترودهای آهنی در غلظت های اولیه متفاوت آنیلین (اختلاف پتانسیل الکتریکی ۱۰ ولت، pH=۵/۵)

روند تغییرات راندمان حذف در برابر گذشت زمان واکنش در نمودار ۴ رسم شده است. مشاهده گردید که در شرایطی با اختلاف پتانسیل ۱۰ ولت و pH ۵/۵، راندمان حذف در حدود ۹۲ درصد پس از ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش است، در حالی که پس از گذشت ۶۰ دقیقه از زمان واکنش راندمان حذف در حدود ۵۰ درصد بوده است.

در نهایت میزان تغییرات راندمان حذف COD با گذشت زمان در غلظت‌های متفاوت آنیلین مورد بررسی قرار گرفت که نمودار ۵ میزان راندمان حذف COD را با افزایش زمان واکنش در روش الکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای آهن نشان می‌دهد. در این نمودار نشان داده شده است که راندمان حذف در غلظت های متفاوت ۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰و ۵۰ میلی گرم در لیتر پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش به ترتیب در حدود ۲۴، ۳۲، ۴۵ و ۵۸ درصد بدست آمده است.

بحث و نتیجه گیری

همانطورکه در نمودار ۱ نیز مشاهده گردید در روش تصفیه الکتروشیمیایی با استفاده از اکترودهای آهنی با افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی راندمان حذف آنیلین افزایش یافت. قابل ذکر است که یکی از شیوه‌های الکتروشیمیایی برای حذف آلاینده‌های آلی از فاضلاب واکنش شیمیایی آلاینده‌ها با گونه‌های فعال تولید شده در اثر تجزیه آب در آند مانند واکنش با اکسیژن فعالی که جذب فیزیکی شده (رادیکال هیدروکسیل تولیدی درآند) یا اکسیژن فعالی که جذب شیمیایی شده (اکسیژن موجود در ساختار یک اکسید فلزی) می‌باشد. واکنش این گونه‌های فعال با آلاینده‌ها منجر به حذف بالای آنها می‌گردد.

از طرفی بر اساس اکسیداسیون غیر مستقیم، دو ایده در خصوص حذف آلاینده‌ها از فاضلاب با استفاده از روش الکتروشیمیایی وجود دارد. ابتدا تبدیل الکتروشیمیایی، که طی آن مواد آلی سرسخت و مقاوم، جذب شیمیایی اکسیژن فعال شده و تبدیل به ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی (معمولاً اسیدکربوکسیلیک) می‌شوند. دوم احتراق الکتروشیمیایی، که طی آن مواد آلی توسط رادیکال هیدروکسیل کاملاً معدنی شده و به دی اکسید کربن و یون‌های معدنی اکسید می‌شوند (رادیکال هیدروکسیل بعد از فلوئور قوی‌ترین اکسیدان می باشد که می‌تواند بسیار سریع با اغلب مواد آلی واکنش داده و ترکیبات هیدروژن یا هیدروکسیل زدایی شده را به دی‌اکسید کربن تبدیل کند) [۱۸, ۱۹]. لذا در این بررسی دلیل افزایش راندمان حذف با افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی را می‌توان اینگونه ذکر نمود که با افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی، رادیکال هیدروکسیل تولیدی در سطح آند که گونه مسئول

Downloaded from ioh.iums.ac.ir at 23:10 IRST on Tuesday January 23rd 2018

اکسیداسیون آلاینده می‌باشد، افزایش یافته و سبب افزایش اکسیداسیون آنیلین می‌گردد. به این ترتیب در این بررسی اختلاف پتانسیل الکتریکی ۱۰ ولت به عنوان ولتاژ بهینه در فرآیند حذف الکتروشیمیایی آنیلین پیشنهاد می گردد. حضور رادیکال های هیدروکسیل در نزدیکی آند Pt و دیگر الکترودها در طول الکترولیز محلول‌های آبی توسط دیگر محققان نیز گزارش گردیده است [۱۴].

در خصوص تأثیر pH اولیه در طول فرآیند الکتروشیمیایی آنیلین همانطورکه در نمودار ۲ نیز نشان داده شد، راندمان حذف آنیلین با افزایش pH رابطه عکس دارد. به این مفهوم که با کاهش pH راندمان حذف آنیلین افزایش پیدا می کند. تأثیر pH اساساً عمل کردن بر سطح مکانیسم اکسیداسیون است [۲۰]. نوع و غلظت تقویت کننده‌های الکترولیت پارامتر مهمی در طول تصفیه الکتروشیمیایی فاضلاب به شمار می آید. حضور الکترولیت ها هدایت الکتریکی را افزایش و مقاومت را کاهش می دهد. از طرفی توانایی اکسیداسیون $OH^{\bullet}$ در شرایط اسیدی بطور مساعدی قوی‌تر است. بنابراین در محلول اسیدی، رادیکال آزاد می تواند تولید شود و مواد آلی می‌توانند به آسانی اکسید شوند [۲۱]. تحقیق صورت گرفته جهت حذف فنول با استفاده از روش الکتروشیمیایی نیز نشان داد که pH اولیه بطور مؤثری بر راندمان حذف فاضلاب حاوی فنول تأثیرگذار است. نتایج نشان داد که با افزایش pH، سرعت تجزیه به طور مشهودی کاهش پیدا نمود و pH بهینه در حدود ۵ انتخاب گردید که این نتیجه با مطالعه مذکور همسان است [۲۱, ۲۲].

در فرآیند الکتروشیمیایی در شرایط ثابت از نظر شدت جریان و زمان تماس، زمانی که غلظت اولیه ماده آلی افزایش یابد، بازده حذف کاهش می یابد. در نمودار ۳ نیز تأثیر غلظت اولیه آنیلین بر راندمان حذف در فرآیند الکتروشیمیایی به نمایش گذاشته شده است. در یک هدایت الکتریکی و ولتاژ ثابت، مقدار مشخصی رادیکال هیدروکسیل توسط جریان الکتریکی در محیط تولید می‌شود. این مقدار رادیکال هیدروکسیل تولیدی قادر به جذب و حذف مقدار مشخصی از مولکول‌های ماده آلی می‌باشد [۲۳, ۲۴]، بنابراین در صورت افزایش غلظت اولیه ماده آلی ، مقدار رادیکال هیدروکسیل موجود در محیط برای حذف مولکول‌های اضافی کافی نمی‌باشد چرا که با افزایش غلظت اولیه ماده آلی تمامی رادیکال‌های هیدروکسیل در اکسیداسیون مواد آلی مصرف شده [۲۵] و در نتیجه بازده حذف ماده آلی کاهش می‌یابد. لذا در بررسی حاضر نیز مشاهده گردید که با افزایش غلظت آنیلین راندمان حذف کاهش پیدا نمود. بنابراین مقدار رادیکال های هیدروکسیل برای حذف مولکول‌های اضافی آنیلین کافی نبوده و در نتیجه بازده حذف این ماده آلی کاهش می یابد. در تحقیق صورت گرفته توسط ایردمز و همکاران (۲۰۰۶) جهت حذف فسفات طی فرآیند الکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای آهن و آلومینیمی مشاهده گردید که راندمان حذف کاهش و ولتاژ مصرفی با افزایش غلظت اولیه فسفات در همان زمان افزایش پیدا نمود [۲۶].

افزایش زمان ماند در بسیاری از روش‌های تصفیه می‌تواند منجر به تماس بیشتر بین ماده آلاینده و عامل تصفیه کننده شده و راندمان نهایی را افزایش دهد. همان‌طور که بیان شد (نمودار ۴) در این مطالعه نیز با افزایش زمان ماند حذف آنیلین از محیط افزایش می‌یابد، که با توجه به نتایج بدست آمده در این مطالعه زمان ماند مناسب در حدود ۱۲۰دقیقه پیشنهاد می‌گردد. که نتیجه مذکور با نتایج بدست آمده از حذف رنگ آزو توسط تکنیک الکتروشیمیایی همخوانی دارد به این ترتیب که با افزایش زمان واکنش از ۲ به ۱۴ دقیقه راندمان حذف به ۹۸ درصد افزایش یافت [۲۴].

در نتایج بدست آمده در خصوص تأثیر فرآیند الکتروشیمیایی بر راندمان حذف COD همانطور که در نمودار شماره ۵ نیز نشان داده شد بالاترین راندمان حذف COD در شرایط اسیدی و ولتاژ ۵ ولت، مربوط به کمترین غلظت اولیه آنیلین (۵۰ میلی گرم در لیتر) و در حدود ۵۸ درصد گزارش گردید. کاهش در مقادیر COD نشانگر این است که مواد آلی اولیه به مواد آلی با وزن مولکولی کوچکتر نظیر CO_2 و H_2O تجزیه شده‌اند.

Downloaded from ioh.iums.ac.ir at 23:10 IRST on Tuesday January 23rd 2018

مطالعه صورت گرفته بر روی حذف الکتروشیمیایی آنیلین توسط اکترودهای SNO_2-Sb_2O_3-PtO در سال ۲۰۰۳ توسط ییجیو و همکاران راندمان حذفی در حدود ۸۸/۹٪ را برای COD گزارش نمود [۲۷]. در بررسی حاضر با توجه به راندمان نه چندان بالای COD پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش در غلظت اولیه بهینه، می‌توان اینچنین نتیجه گرفت که در طول این زمان از واکنش آنیلین به طور کامل به دی‌اکسید کربن اکسید نگردیده است. اما توانسته به برخی از عناصر واسطه که مشابه COD می‌باشند تغییر شکل داده باشد. آناتوی و همکارانش در سال ۲۰۰۶ در تجزیه الکتروشیمیایی آنیلین توسط الکترودهای Ti/Pt نشان دادند که در مسیر تجزیه آنیلین توسط اکسیداسیون رادیکالی، در محلول حاوی آنیلین پس از گذشت ۴۰ دقیقه از زمان واکنش موادی نظیر فنول، نیتروبنزن و اگزالیک اسید یافت شدند و بنابراین راندمان حذف COD تنها به اندازه ۱۴٪ مشاهده گردید [۲۸].

در این مطالعه بررسی کارایی روش الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. این فرآیند با تجهیزات ساده راه‌اندازی می‌شود و به‌علت عدم نیاز به مواد شیمیایی هزینه بهره‌برداری کم‌تری دارد. مهم‌ترین نتایج به دست آمده شامل موارد ذیل است:

فرآیند الکتروشیمیایی با استفاده از الکترود آهنی جهت تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حاوی آنیلین در شرایط بهینه (ولتاژ ۱۰ ولت، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر ۵/۵) می‌تواند آنیلین را به میزان ۹۲٪ حذف کند. نتایج آزمایشات صورت گرفته نشان داد که بازده حذف آنیلین با افزایش ولتاژ و زمان تماس و نیز کاهش pH رابطه مستقیم دارد. به طور کلی نتایج نشان داد که تصفیه الکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای آهنی می تواند روش مؤثری برای حذف آنیلین از فاضلاب های صنعتی حاوی این ترکیب آروماتیک باشد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت‌های مالی معاونت تحقیقات و فناوری پردیس همت دانشگاه علوم پزشکی تهران، و همچنین از زحمات پرسنل آزمایشگاه شیمی و آنالیز دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، پردیس الوند تشکر می‌گردد.

منابع

1. Yanhe Han XQ, Shuo Chen, Huimin Zhao, Chunyue Cui, Yazhi Zhao. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. Separation and Purification Technology. 2005; 50:365–72.

2. Liu ZLHYZHPZS-J. Degradation of aniline by newly isolated, extremely aniline-tolerant Delftia sp. AN 3. Appl Microbiol Biotechnol. 2002; 58: 679–82.

3. Fuqiang An XF, Baojiao Gao. Adsorption of aniline from aqueous solution using novel adsorbent PAM/SiO 2. Chemical Engineering Journal. 2009; 151:183–7.

4. ATSDR .Aniline CAS62-53-3. 2002 [cited].

5. F.J. O'Neill KCAB-C, R.J. Greenwood, J.S. Knapp. Bacterial growth on aniline: implications for the biotreatment of industrial wastewater. Water Research. 2000; 34: 4397–409.

6. J.J. Barbier LO, B. Renard, D. Duprez. Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO 2 catalysts in the treatment of nitrogencontaining pollutants. Catal Today. 2002; 75:29–34

7. Y. Jiang CPe, T.D. Waite. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution .Sonochemical. . 2002;9:163–8.

8. F. Pithan CS-B, R.N. Lichtenthaler. Synthesis of highly fluorinated copolyimide membranes for the removal of high boiling organics from process water and wastewater by pervaporation. Desalination. 2002; 148:1–4.

9. V.V. Goncharuk DDK, V.M. Kochkodan, V.P. Badekha. Removal of organic substances fromaqueous solutions by reagent enhanced reverse osmosis. Desalination, 2002; 143:45–51.

10. S. Judd BJ. Membranes for industrialwastewater recovery and re-use. Elsevier Ltd, Oxford, UK. 2003.

11. Yanhe Han XQ, Shuo Chen, Huimin Zhao, Chunyue Cui, Yazhi Zhao. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. Separation and Purification Technology,

Downloaded from ioh.iums.ac.ir at 23:10 IRST on Tuesday January 23rd 2018

Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. J Hazard Mater. 2004; 112:55-62.

24. M. Mollah SP, P. Patil, M. Vayuvegula. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. J Hazard Mater. 2004; 109:165-71.

25. M. Panizza GC. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol Part 2. Bulk electrolysis experiments. Electrochimica. . 2004; 49:3221–6.

26. Sahset ¨Irdemez NDG, Yalc¸ın S¸ evki Yıldız, Z¨uleyha Bing¨ul. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. Separation and Purification Technology. 2006; 52:218–23.

27. Yijiu Li FW, guoding Zhou, Yaming ni. Aniline degredation by electrocatalytic oxidation. chemosphere. . 2003; 53:1229-34.

28. Jin Anotai M-CL, Parichat Chewpreecha. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. Water Research. 2006; 40:1841-187.

2006;50:365–72.

12. Ebrahimi E. Study of Electrolysis process from effluent of wastewater treatment plant to Phosphorus removal. Kordestan University of Medical Sciences 1386.

13. P. K. Holt GWB, C.A. Mitchell. The future for electrocoagulation as a localiced water treatment technology. Chemosphere. 2006.

14. Enric Brillas EMnea. Aniline mineralization by AOP: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. Applied Catalysis B: Environmental. 1998; 16:31-42.

15. Park Yhcas-M. Destruction of aniline by mediated electrochemical oxidation with Ce(IV) and Co(III) as mediators. Journal of Applied Electrochemistry. 2000;30:685-91.

16. Ming-Chun Lu Y-FC, I-Ming Chen, Yin-Yen Huang. Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent. Journal of Environmental Management. 2005;75:177–82.

17. APHA A, WPCF,. Standard methods for examination of water and wastewaters. American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. 20th Ed ed. Washington, DC: American Public Health Association; 1998.

18. A. Martinez-Huitle Carlos BE. Treatment of the textile of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Environmental. 2009; 87:105–45.

19. Ricardo E. Palma-Goyes FLG-D. Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. Chemosphere. 2010;81:26-32.

20. Geert Lissens JP. Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes. Electrochimica. 2003;48:1655-63.

21. Hongzhu Maa XZ, Qingliang Mab, BoWanga. Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater. Journal of Hazardous Materials. 2009; 165:475–80.

22. N. Daneshvar ARK, A.R. Amani Ghadim, M.H. Rasoulifard. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). Journal of Hazardous Materials. 2007; 148: 566–72.

23. N. Daneshvar HAS, M. B. Kasiri. Decolorization of dye solution containing Acid

Downloaded from ioh.iums.ac.ir at 23:10 IRST on Tuesday January 23rd 2018

Study of the Aniline removal from industrial wastewater by Electrochemical process

M. Arqiani[1], A. Jonidi Jafari[2], R. Rezaeei Kalantary[3], M. Gholami [4]

Received: 2012/01/22 Revised: 2012/07/03 Accepted: 2012/09/03

Abstract

Background and aims: Aniline as one of the aromatic amines is a widely distributed environmental pollutant resulting from the manufacture of dye materials and agricultural chemicals such as herbicides. It is frequently used by the industry such as the raw material in the manufacture of dyes, rubbers, pharmaceutical preparation, plastic and paint. It is also a common by product from paper and textile industries. Aniline has been found to distribute in an aqueous environment and interfere with aquatic species life. It is known to be carcinogenic for human and also reacts easily in the blood, thereby preventing oxygen uptake. The purpose of this study is to investigate the performance of electrochemical process for the treatment of a hard biodegradable compound called aniline from synthetic wastewater using iron electrodes in a batch laboratory-scale system.

Methods: This Experimental study was carried out in a laboratory scale and in a glass reactor. The effect of operating parameters such as voltage, pH, reaction time and initial Aniline concentration on the removal efficiency has been investigated.

Results: In operational conditions of 10 volts, 100 mg/L of initial Aniline concentration, acidic pH of 5.5 and 1 cm interelectrode distance following 120 minutes, the removal efficiency of aniline and COD were obtained 92% and 60% respectively.

Conclusion: The results indicated that electrochemical process can be used as an effective method for Aniline removal from industrial wastewater.

Keywords: electrochemical, aromatic amines, industrial wastewater.

1. M.Sc Student of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Faculty of Health Sciences, Tehran, Iran.
2**. (Correspondence author**) Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. Ahmad_Jonidi@yahoo.com
3. Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
4. Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.