

# استفاده از فرایند الکتروفنتون به عنوان پیش تصفیه پساب اولفینی و تجزیه و تحلیل با روش آماری تاگوچی

مرضیه ده‌بوده، احمد آذری\*<sup>+</sup>، محسن عباسی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

**چکیده:** امروزه با توجه به چالش‌های زیست‌محیطی پساب‌های صنعتی دارای مواد سمی و خطرناک، نیاز به فناوری‌های نوین و کارآمد برای تصفیه این پساب‌ها دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد. روش‌های الکتروشیمیایی به عنوان یکی از فرایندهای اکسایش پیشرفته به طور مؤثری برای تجزیه مواد آلی در محلول‌های آبی استفاده شده است. فرایند الکتروفنتون یکی از انواع این فرایندهاست که در آن با اعمال برق به الکترودهای آند و کاتد، طی واکنش‌های الکتروشیمیایی، رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده و با حمله به آلاینده‌ها، باعث حذف آن‌ها می‌شوند. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند الکتروفنتون در شرایط محیطی به عنوان پیش‌تصفیه پساب صنعتی واحد اولفینی است. در این مطالعه، یک راکتور منقطع الکتروفنتون در مقیاس آزمایشگاهی مجهز به دو الکتروده آهن و منبع برق DC به منظور حذف ترکیب‌های سمی، مقاوم و آلی مورد استفاده قرار گرفت. عملکرد پارامترهای عملیاتی در ۵ سطح با استفاده از آرایه‌های عمود بر هم ۲۵ مورد بررسی قرار گرفت، و سرانجام شرایط بهینه هر عامل توسط روش آماری تاگوچی به صورت غلظت  $H_2O_2$  ۱۶۰ mM (سطح ۴)، فاکتور pH ۳ (سطح ۱)، زمان واکنش ۱۵ دقیقه (سطح ۱) و غلظت  $Fe^{2+}$  ۴۰ mg/L (سطح ۵) به دست آمد. همچنین داده‌های آزمایشگاهی با مدل سنتتیک درجه ۱ و ۲ برازش داده شد، و دیده شد که مدل درجه ۲ با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت دارد.

**واژه‌های کلیدی:** روش الکتروشیمیایی؛ فرایندهای اکسایش پیشرفته؛ فرایند الکتروفنتون؛ رادیکال هیدروکسیل.

**KEYWORDS:** Electrochemical method; Advanced oxidation processes; Electro-Fenton process; Hydroxyl radical.

## مقدمه

توان آنزیمی میکروبی‌های مورد استفاده در این روش‌ها (به ویژه آلاینده‌های مقاوم به تجزیه میکروبی) کاهش می‌یابد. برای کاهش غلظت ورودی آلاینده‌ها و تجزیه ترکیب‌های مقاوم به تجزیه زیستی یکی از راهکارها استفاده از روش‌های پیش‌تصفیه شیمیایی می‌باشد. فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPS)<sup>(۱)</sup> بر مبنای تولید در محل عامل‌های اکسیدان مانند رادیکال هیدروکسیل

پساب‌های صنعتی دارای ترکیب‌های پیچیده‌ای هستند که در برخی موارد ناشناخته می‌باشد. از جمله آلاینده‌های آلی پساب‌های صنعتی می‌توان به هیدروکربن‌های آروماتیک، آلیفاتیک و مواد آلی کلردار، فنول و ترکیب‌های دارویی اشاره کرد [۱]. اگر چه امروزه روش‌های زیستی برای تصفیه آلاینده‌ها در پساب‌های صنعتی به خوبی اجرا می‌شود، ولی با افزایش غلظت آلاینده‌ها

\*عهد دار مکاتبات

+E-mail: azari.ahmad@pgu.ac.ir

(۱) Advance oxidation process

واکنش‌های اصلی فرایند الکتروفنتون در قالب واکنش‌های (۱) تا (۶) نشان داده شده است: با شروع واکنش‌ها و الکترولیز آب در آند (واکنش ۱)، در کاتد واکنش‌های احیای اکسیژن صورت می‌گیرد که طی آن  $H_2O_2$  تولید می‌شود (واکنش ۳). احیای الکتروشیمیایی اکسیژن به میزان زیادی به جنس ماده کاتد بستگی دارد، الکترودهای پایه‌ی کربنی دارای کارایی مناسبی برای تولید  $H_2O_2$  هستند [۱۰]. الکتروند آند آهن، یون‌های آهن  $Fe^{2+}$  آزاد می‌کنند (واکنش ۲)، همچنین احیای مداوم یون‌های فریک در سطح کاتد با توجه به میزان جریان اعمال شده، باعث دوباره‌سازی یون‌های فرو می‌شود (واکنش ۴). هیدروژن پراکسید با یون فرو مطابق با واکنش (۵)، واکنش می‌دهد و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند. این رادیکال در محل و در بستر واکنش تولید می‌شود و به عنوان اکسید کننده‌ای غیرانتخابی با ترکیب‌های آلی روبرو می‌شود (واکنش ۶). رادیکال هیدروکسیل توانایی تخریب اغلب آلاینده‌های آلی و آلی - فلزی تا حد معدنی‌سازی کامل، به عنوان مثال تبدیل این ترکیب‌ها به کربن دی‌اکسید، آب و یون‌های غیرآلی را دارد [۱۱، ۱۲]. در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۶ میلادی دیلک گاماس انجام داد برای تصفیه پساب دارای فنل از فرایند فنتون معمولی و الکتروفنتون استفاده کرد. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید و چگالی جریان درصد حذف افزایش و با افزایش غلظت فنل و pH اولیه درصد حذف کاهش می‌یابد. این فرایند در pH برابر با ۳ و زمان ۵ دقیقه به ۸۷/۵ درصد حذف ترکیب‌های آلی و فرایند فنتون به ۵۹ درصد حذف رسید [۱۳]. عسگری و همکاران در سال ۲۰۱۶ میلادی از روش آماری طراحی آزمایش و فرایند الکتروفنتون در حذف فنل از پساب شور استفاده کردند. پارامترهای عملیاتی مورد ارزیابی قرار گرفت، بهترین شرایط برای حذف فنل به وسیله روش آماری تاگوچی تعیین شد و شرایط بهینه عملیاتی در غلظت  $H_2O_2$ ، ۱۵۰ mg/L، pH برابر ۳، زمان تماس ۲۰ دقیقه، شوری ۲ درصد، چگالی جریان  $8 \text{ mA/Cm}^2$  و غلظت فنل ۲۵۰ mg/L، به‌دست آمد [۱۴]. حیدری و همکاران در سال ۲۰۱۶ میلادی از فرایند الکتروفنتون برای تصفیه پساب دارای ترکیب‌های آلی PCP<sup>(۱)</sup> استفاده کردند. نتیجه‌ها نشان داد که شرایط بهینه عملیاتی برای تصفیه PCP در pH برابر ۳، ولتاژ ۲۴، فاصله بین صفحه‌های الکتروند ۳ سانتی‌متر و زمان تصفیه ۴۰ دقیقه و درصد حذف COD مؤثر ۸۷/۸۴ درصد است [۱۵]. جمیل و همکاران در سال ۲۰۱۵ میلادی

عمل می‌کنند، پتانسیل اکسیدان این رادیکال بسیار بالا بوده، که تنها از پتانسیل اکسایش فلوئور کم‌تر است. این رادیکال می‌تواند در زمان کوتاه و به صورت غیرانتخابی، آلاینده‌های آلی را تجزیه کند [۲]. ولی به دلیل نیمه عمر کوتاه، باید آن را به طور دائم با واکنش‌های شیمیایی و نوری در محیط آبی تولید کرد. از فرایندهای AOPS می‌توان به ازون‌زنی، فوتوکاتالیست، فنتون و فوتوفنتون اشاره کرد. این فرایندها در معدنی کردن ترکیب‌های آلی و تجزیه آن‌ها به ترکیب‌های ساده‌تر دارای نتیجه دلخواهی هستند [۳]. متداول‌ترین فرایند اکسایش پیشرفته، فرایند معروف فنتون است. در واکنش فنتون و در شرایط اسیدی، انتقال الکترون بین یون‌های آهن فرو  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود از محدودیت بیش‌تر این فرایند برای کاربرد در مقیاس‌های بزرگ، هزینه بالای ذخیره و جابه‌جایی مواد است [۴]. در دهه اخیر فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی، که بر مبنای فرایند فنتون انجام می‌شوند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۵، ۶]. یکی از فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی، الکتروفنتون است. این فرایند ترکیب دو فرایند فنتون و الکتروکواگولاسیون برای دستیابی به کارایی بهتر است. فرایند الکتروفنتون کم هزینه بوده، نیاز به زمان تماس کمی دارد و آلودگی ثانویه در آب ایجاد نمی‌کند [۷]. البته در این فرایند نیاز به محیط اسیدی و تولید زیاد لجن و مصرف جریان الکتریکی به عنوان مشکلی خاص مطرح است [۸]. واکنش‌هایی که به‌طور هم‌زمان در محلول مورد تصفیه رخ خواهد داد شامل موردهای زیر است [۹]:

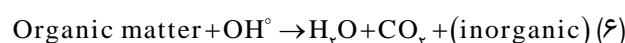
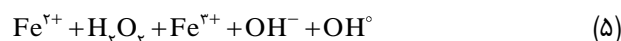
واکنش آندی:



واکنش کاتدی:



واکنش کلی در محلول مورد تصفیه:



(۱) Pentachlorophenol

شرکت‌های پتروشیمی پارس جنوبی می‌باشد. که ویژگی‌های آن در جدول ۱ فهرست شده است. برای انجام واکنش اصلی و تولید رادیکال هیدروکسیل از محلول شیمیایی هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد و کاتالیست یون فرو ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) مارک مرک آلمان استفاده شد. برای تنظیم pH از سولفوریک اسید با خلوص ۹۷ درصد و سدیم هیدروکسید شرکت مرک استفاده شد.

در همه آزمایش‌ها از آب مقطر یک بار تقطیر تولید شده توسط دستگاه آب مقطرگیری روتاری، pH متر دیجیتالی مدل AZ86P3، ترازوی دیجیتالی مدل GF-600 با دقت ۰/۰۰۱ گرم، دستگاه دیجیتالی همسوکننده‌ی جریان برق مدل MEGATEK، همزن مغناطیسی مدل DAIHAN LAB Tech، دستگاه اندازه‌گیری TOCN و TOC شرکت Shimatsu ژاپن مدل ۴۱۰۰، سدیم هیدروژن فتالات برای کالیبره کردن دستگاه و کپسول اکسیژن به عنوان گاز حامل برای تست TOC و TOCN، دستگاه اندازه‌گیری COD شامل یک راکتور RD125 و یک فوتومتر MD200، ساخت شرکت LOVIBOND آلمان استفاده شد. همچنین برای آنالیز COD از مواد شیمیایی جیوه سولفات، نقره سولفات، پتاسیم دی‌کرومات و سولفوریک اسید غلیظ استفاده شد. مقدار COD اولیه پساب مورد مطالعه در این پژوهش ۹۸۴۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد.

### ویژگی‌های آزمایش و روش کار

این مطالعه تجربی در پاییز ۹۵ در آزمایشگاه محیط زیست و انرژی دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی دانشگاه خلیج فارس بوشهر در یک راکتور منقطع انجام شد، یک سلول الکتروشیمیایی پیرکس به حجم ۱۰۰۰ mL که تا ۵۰۰ mL از نمونه پر شده بود، راکتور مورد نظر را تشکیل داد. ۲ الکتروود آهن (۱ الکتروود آند و ۱ الکتروود کاتد)، در فاصله ۳ cm از هم به صورت عمودی در راکتور تعبیه شد. اندازه‌های هر دو الکتروود مساوی و برابر با  $200 \times 20 \times 2$  mm بود. هر ۲ الکتروود توسط سیم‌های رابط دندان سوسماری به منبع دیجیتالی هم‌سوکننده جریان برق<sup>(۲)</sup> که توانایی ایجاد ولتاژ تا ۳۰ V و شدت جریان الکتریکی تا ۳ A را داشت متصل شد. شمای راکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است. تنظیم pH اولیه توسط سود و سولفوریک اسید ۹۷ درصد صورت گرفت. اثر ۴ پارامتر  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، pH، زمان واکنش و یون  $\text{Fe}^{2+}$  با طراحی آزمایش به روش آمون تاگوچی در ۵ سطح بررسی شد. پس از

برای تصفیه اسپنت کاستیک واحد اتیلن از فناوری الکتروفنتون با الکترودهای آهن و فولاد ضد زنگ بهره گرفتند. یافته‌ها نشان داد که بالاترین درصد حذف COD ۸۳/۴ درصد با چگالی جریان  $3.3 \text{ mA/Cm}^2$ ، غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$ ،  $1875 \text{ mg/L}$ ، pH اولیه ۳ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه به دست آمد [۱۶]. در مطالعه دیگری/اسلامی و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی از فرایند الکتروفنتون در دمای محیط برای حذف رنگ و COD پساب واقعی صنعت نساجی استفاده کردند. در این پژوهش اثر پارامترهای عملیاتی را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که بالاترین کارایی حذف COD و رنگ به ترتیب ۶۳ و ۷۷/۲ درصد و در شرایط بهینه چگالی جریان  $4.8 \text{ mA/Cm}^2$ ، pH اولیه ۳، غلظت یون فرو  $3 \text{ mmol}$ ، زمان الکتروولیز ۱۶۰ دقیقه و میزان جریان هوا  $1/5 \text{ L/min}$  به دست می‌آید [۱۰].

در واحدهای اولفین صنایع پتروشیمی، گازهای خروجی از کوره‌ها، دارای ترکیب‌های گوگردی هستند که در برج‌های جداسازی، با استفاده از محلول کاستیک از مواد اولفینی و هیدروژن و متان جدا می‌شود. محلول کاستیک خروجی دارای مواد گوگردی، در واقع پساب اسپنت کاستیک<sup>(۱)</sup> واحد محسوب شده که باید با تصفیه مناسب از واحد دفع شود. زیرا غلظت بالای سولفید موجب مسمومیت میکروارگانیسم‌ها در تصفیه زیستی می‌شود [۱۸، ۱۷]. آلودگی گوگردی سمی و خطرناک بوده و به تجهیزات آسیب می‌رساند. با توجه به این‌که پساب اسپنت کاستیک دارای طیف گسترده‌ای از هیدروکربن‌ها نیز می‌باشد، انتخاب روش الکتروفنتون برای تخریب اولیه آلاینده‌ها پیش از تصفیه زیستی می‌تواند منطقی و مؤثر باشد. بررسی پژوهش‌های گوناگون در ایران، نشان می‌دهد، که از روش معرفی شده در این مطالعه، برای حذف پساب واقعی واحد اولفین و نیز روش آماری تاگوچی برای تعیین شرایط بهینه در شرایط واقعی استفاده نشده است. بنابراین، هدف از پژوهش حاضر، ارزیابی عملکرد فرایند پیش تصفیه الکتروفنتون در شرایط محیطی، برای حذف ترکیب‌های آلاینده پساب شرکت‌های پتروشیمی پارس جنوبی و تحلیل نتیجه‌ها با استفاده از روش آماری تاگوچی می‌باشد. در این مطالعه تأثیر ۴ پارامتر pH، غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، زمان انجام واکنش و غلظت یون فرو در ۵ سطح در ولتاژ پایین و ثابت ۱۰ ولت با طراحی آزمایش بررسی شد.

### بخش تجربی

#### مواد و وسایل

نمونه پساب استفاده شده در این پژوهش پساب واقعی

(۱) Spent Caustic

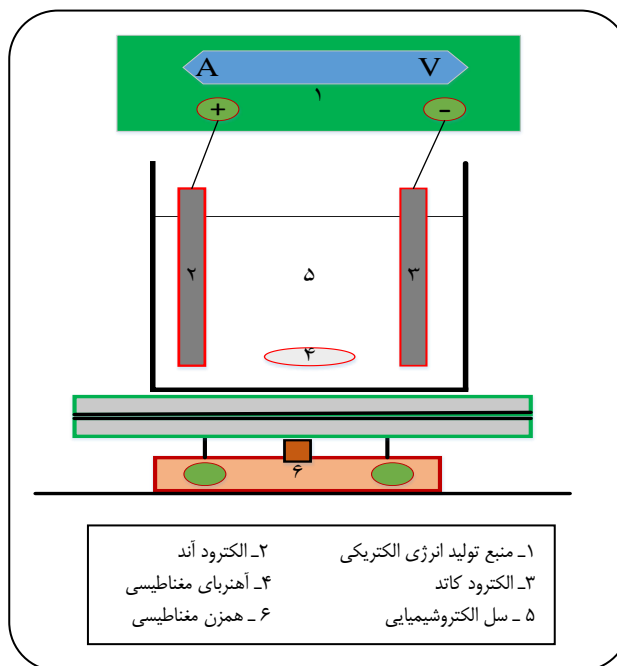
(۲) DC Power Supply

جدول ۱- ویژگی‌های پساب استفاده شده برای عمل پیش تصفیه.

پارامتر (واحد)	واحد	مقدارهای پارامترها قبل از حذف	مقدارهای پارامترها بعد از حذف
COD	mg/L	۹۸۴۰	۲۰۹۷
TOC	mg/L	۳۱۷۹	۶۶۶
TOCN	mg/L	۲۴۴	۱۲۷
pH اولیه	-	۱۳/۴۵	۳

به کربن تبدیل می‌کند. گاز حامل اکسیژن از کیسول وارد محفظه دستگاه شده با کربن ترکیب شده و به  $\text{CO}_2$  تبدیل می‌شود. آشکارساز دستگاه به  $\text{CO}_2$  حساس است، مقدار  $\text{CO}_2$  را اندازه‌گیری کرده و TOC را بر حسب میزان  $\text{CO}_2$  تولید شده، گزارش می‌کند. روش اندازه‌گیری TOCN همانند با TOC است، با این تفاوت که تمام ترکیب‌های نیتروژنی که به نیتروژن تبدیل شده، با گاز حامل ترکیب شده و به  $\text{NO}_2$  تبدیل می‌شود، سپس آشکارساز میزان TOCN را بر حسب میزان  $\text{NO}_2$  تولید شده، گزارش می‌کند.

لازم است به این نکته اشاره شود که این دستگاه بسیار حساس بوده و به دلیل غلظت بالای آلاینده‌ها برای جلوگیری از گرفتگی خطوط انتقال، برای آزمایش، نمونه مجهول رقیق شد. به منظور اندازه‌گیری COD، نخست باید بررسی شود که عامل‌های تداخل واکنش‌گر الکتروفنتون در نمونه وجود نداشته باشد. برای این کار در پایان هر آزمایش pH را اندازه‌گیری کرده، چون در این پژوهش بازه pH ۳ تا ۱۱ استفاده شد، و واکنش‌گر فنتون در pH‌های بالا تجزیه می‌شود، نمونه‌هایی که تنها pH اسیدی دارند، با سود سوزآور N به ۷/۵ تنظیم شد و این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از ۴ ساعت ته‌نشینی، نمونه‌ها در آن ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه، برای حذف تداخل‌های  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، مربوط به اندازه‌گیری COD گذاشته شد و سرانجام نمونه‌ها پس از خنک شدن از کاغذ صافی عبور داده شده و آنالیز COD گرفته شد [۱۹]. برای آنالیز نخست از محلول استاندارد ظرف‌های شیشه‌ای COD شامل نقره سولفات، سولفوریک اسید غلیظ و پتاسیم دی‌کرومات که پیش‌تر درست شده بود، ۳ mL درون ظرف شیشه‌ای ریخته و ۲ mL نمونه به آن افزوده و به مدت ۲ ساعت درون راکتور با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به منظور کامل شدن واکنش‌ها قرار داده شد. سپس ظرف شیشه‌ای را از راکتور خارج کرده و به آن فرصت داده می‌شود که ظرف شیشه‌ای خنک شده و به دمای محیط برسد، سپس به وسیله فوتومتر



شکل ۱- شمای پایلوت سل الکتروشیمیایی فرایند الکتروفنتون.

تنظیم pH اولیه، اضافه کردن  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، یون فرو و تعبیه کردن الکترودها بر روی راکتور، با توجه به شرایط اجرای آزمایش طراحی شده، در طول آزمایش با کنترل دما و pH، محتویات درون راکتور، به وسیله مگنت و همزن مغناطیسی هم‌زده شد، و بعد از پایان هر آزمایش نمونه‌برداری انجام شد. حجم نمونه برداشتی ۴ mL بود. برای آنالیز TOC نخست یک محلول استاندارد از سدیم هیدروژن فتالات ساخته و به دستگاه داده شده می‌شود، در بازه‌های خواسته شده، دستگاه منحنی برسنجی را رسم می‌کند. پس از برسنجی، نمونه مجهول وارد دستگاه شده، بر حسب منحنی واسنجی، دستگاه مقدار نمونه را می‌خواند. روش کار به این صورت است که به تقریب ۶۰ mL نمونه بعد از مکش وارد کوره شده، در دمای  $720^\circ\text{C}$  همه ترکیب‌های آلی را می‌سوزاند و



شکل ۲- دستگاه اندازه‌گیری COD از چپ به راست: دستگاه TOC، راکتور، فوتومتر و ویال.

درصد حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی فرایند اکسایش پیشرفته الکتروفنتون برای ۲۵ آزمایش طراحی شده به روش تاگوچی نشان داده شده است.

### طراحی آزمایش‌ها

در این مطالعه از بین روش‌های گوناگون طراحی آزمایش‌ها روش تاگوچی انتخاب شد. برای تعیین تأثیر عامل‌ها و تعیین شرایط بهینه حذف، پراکسید هیدروژن، pH، زمان واکنش و غلظت یون فرو هر کدام در ۵ سطح گوناگون مورد بررسی قرار گرفتند که جدول ۲، مقدارهای هر یک را با نمادگذاری در ۵ سطح ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ می‌دهد. سرانجام برای طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی، با قرار دادن این متغیرها و سطوح آن‌ها در نرم‌افزار آماری مینی‌تب<sup>(۱)</sup> آزمایش‌ها طراحی شدند و سپس توسط نرم‌افزار داده‌ها مورد تحلیل قرار گرفتند. فاکتورها و سطوح مورد نظر با توجه به پیش‌آزمایش‌های<sup>(۲)</sup> بسیاری که در غلظت‌های گوناگونی از هیدروژن پراکسید، یون فرو، زمان و pH انجام شده بود، انتخاب شدند. نرم‌افزار آماری مذکور نسخه ۱۶ بود که قادر به طراحی آزمایش و تحلیل نتیجه‌ها با آزمون تاگوچی می‌باشد. آرایه متعامد (L۲۵) برای طراحی این آزمایش‌ها در نظر گرفته شد. برتری اصلی این روش، کاهش تعداد آزمایش‌ها و در نتیجه کاهش هزینه مواد مصرفی و زمان می‌باشد. پس از طراحی آزمایش‌ها، تعداد ۲۵ آزمایش پیشنهاد داده شد که در جدول ۴ فهرست شده است.

### نتیجه‌ها و بحث

برای تجزیه و تحلیل دقیق‌تر نتیجه‌ها توسط روش تاگوچی، از یک تابع تبدیل پاسخ که به صورت نسبت علامت هر اثر (S)

مقدار عددی COD تعیین می‌شود. دستگاه اندازه‌گیری COD مربوط به این آزمایش که شامل راکتور، فوتومتر و ظرف شیشه‌ای می‌باشد و دستگاه TOC در شکل ۲ نشان داده شده است.

در این مطالعه مقدار عددی COD پیش و پس از انجام هر آزمایش اندازه‌گیری شد. COD گزارش شده، میزان اکسیژن موردنیاز برای اکسایش ترکیب‌های آلی و سولفیدی می‌باشد (معادله‌های (۷) و (۸)). کاهش COD می‌تواند به عنوان معیاری برای سنجش عملکرد فرایند استفاده شود. وجود واکنش‌دهنده‌های الکتروشیمیایی فنتون، غلظت مواد آلی و سولفیدی را با گذشت زمان کاهش می‌دهند و تأثیر آن روی COD فرایند دیده می‌شود. COD دیده شده یا اندازه‌گیری شده در طول فرایند می‌تواند به صورت مجموع COD مصرفی توسط ترکیب‌های آلی و COD مصرفی توسط ترکیب‌های سولفیدی تعریف شود. بر طبق [۲۱، ۲۰]:

$$\text{COD}_{\text{Observed}} = \text{COD}_{\text{Total}} \quad (7)$$

$$\text{COD}_{\text{Observed}} = (1-\alpha)\text{COD}_{\text{Organic matter}} + \alpha\text{COD}_{\text{Sulphurs}} \quad (8)$$

که ضریب  $\alpha$  نسبت ترکیب‌های سولفیدی به ترکیب‌های آلی است.

درصد حذف COD طی فرایند الکتروفنتون در آزمایش‌ها طبق معادله‌ی (۹) محاسبه شده است [۱۴].

$$\% \text{ Removal} = \frac{\text{COD}_{\text{initial}} - \text{COD}_{\text{final}}}{\text{COD}_{\text{initial}}} \quad (9)$$

$\text{COD}_{\text{initial}}$  اکسیژن‌خواهی شیمیایی اولیه،  $\text{COD}_{\text{final}}$  اکسیژن‌خواهی شیمیایی در پایان هر آزمایش الکتروفنتون و % Removal درصد حذف ترکیب‌های آلاینده می‌باشد. در جدول ۳

(۱) Minitab

(۲) pre-test

جدول ۲- فاکتورها و سطح‌های انتخاب شده برای طراحی آزمایش‌ها.

شماره	فاکتورها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴	سطح ۵
۱	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	۱۰۰	۱۲۰	۱۴۰	۱۶۰	۱۸۰
۲	pH	۳	۵	۷	۹	۱۱
۳	زمان واکنش (دقیقه)	۱۵	۳۰	۴۵	۶۰	۷۵
۴	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	۰	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰

جدول ۳- آرایه‌های متعامد برای L<sub>25</sub> (با ۴ فاکتور و ۵ سطح) طراحی آزمایش و نتیجه‌های به دست آمده.

شماره آزمایش	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	زمان واکنش (دقیقه)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	درصد حذف %	SNR
۱	۱	۱	۱	۱	۶۰٫۹۴۵۱	۳۵٫۶۹۸۸
۲	۱	۲	۲	۲	۱٫۹۵۱۲	۵٫۸۰۶۱
۳	۱	۳	۳	۳	۱٫۰۰۰۰	۰٫۰۰۰۰
۴	۱	۴	۴	۴	۲٫۵۰۰۰	۷٫۹۵۸۸
۵	۱	۵	۵	۵	۱۸٫۷۸۰۵	۲۵٫۴۷۴۱
۶	۲	۱	۲	۳	۶۸٫۶۲۸۰	۳۶٫۷۳۰۰
۷	۲	۲	۳	۴	۵۰٫۰۶۱۰	۳۳٫۹۹۰۰
۸	۲	۳	۴	۵	۴۸٫۱۴۰۲	۳۳٫۶۵۰۲
۹	۲	۴	۵	۱	۷٫۴۳۹۰	۱۷٫۴۳۰۳
۱۰	۲	۵	۱	۲	۱۸٫۷۸۰۵	۲۵٫۴۷۴۱
۱۱	۳	۱	۳	۵	۷۲٫۹۲۶۸	۳۷٫۲۵۷۷
۱۲	۳	۲	۴	۱	۴۱٫۲۷۲۰	۳۲٫۳۳۴۱
۱۳	۳	۳	۵	۲	۱٫۱۲۸۰	۱٫۰۴۶۶
۱۴	۳	۴	۱	۳	۱۲٫۷۴۳۹	۲۲٫۱۰۶۰
۱۵	۳	۵	۲	۴	۱۸٫۴۱۴۶	۲۵٫۳۰۳۳
۱۶	۴	۱	۴	۲	۷۷٫۷۴۳۹	۳۷٫۸۱۳۳
۱۷	۴	۲	۵	۳	۵۱٫۵۲۴۴	۳۴٫۲۴۰۳
۱۸	۴	۳	۱	۴	۳۹٫۶۳۴۱	۳۱٫۹۶۱۴
۱۹	۴	۴	۲	۵	۱۶٫۳۱۱۰	۲۴٫۲۴۹۶
۲۰	۴	۵	۳	۱	۳۸٫۶۲۸۰	۳۱٫۷۳۸۱
۲۱	۵	۱	۵	۴	۷۸٫۶۸۹۰	۳۷٫۹۱۸۳
۲۲	۵	۲	۱	۵	۶۱٫۴۹۳۹	۳۵٫۷۷۶۶
۲۳	۵	۳	۲	۱	۱۱٫۱۸۹۰	۲۰٫۹۷۵۸
۲۴	۵	۴	۳	۲	۲۰٫۲۷۴۴	۲۰٫۲۳۵۱
۲۵	۵	۵	۴	۳	۱۲٫۵۶۱۰	۲۱٫۹۸۰۵

جدول ۴- پاسخ SNR (SNR: بزرگ تر بهتر) مربوط به پارامترها و مقدارهای بهینه سطحها.

سطح	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	زمان واکنش (دقیقه)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
۱	۱۴٫۹۹	۳٫۷۰۸	۳۰٫۲۰	۲۷٫۶۴
۲	۲۹٫۴۵	۲٫۸۴۳	۲۲٫۶۱	۱۸٫۰۸
۳	۲۳٫۶۱	۱٫۷۵۳	۲۴٫۶۴	۲۳٫۰۱
۴	۳۲٫۰۰	۱٫۸۴۰	۲۶٫۷۵	۲۷٫۴۳
۵	۲۷٫۳۸	۲٫۵۹۹	۲۳٫۲۲	۳۱٫۲۸
دلتا	۱۷٫۰۱	۱٫۹۵۶	۷٫۵۶	۱۳٫۲۱
درجه بندی	۲	۱	۴	۳

در این جدولها نشان دهنده بهبود شرایط می باشد. همچنین در جدول ۳ دیده می شود، مطابق با آزمایش ۲۱ بیشترین حذف COD برای فاکتورهای غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، ۱۸۰ mM، pH برابر ۳، زمان واکنش ۷۵ دقیقه و غلظت Fe<sup>2+</sup>، ۳۰ mg/L، برابر ۷۸٫۶۸۹ درصد به دست آمد. ویژگی های نمونه پساب نیز با بیشترین حذف ترکیب های آلاینده در جدول ۱ گزارش شده است. با توجه به جدول ۴ شرایط بهینه برای فاکتور غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، ۱۶۰ mM (سطح ۴)، فاکتور pH، ۳ (سطح ۱)، زمان واکنش ۱۵ دقیقه (سطح ۱) و غلظت Fe<sup>2+</sup>، ۴۰ mg/L (سطح ۵) می باشد. همچنین می توان از شکل ۳ الی ۶ نیز شرایط بهینه را استخراج کرد، که SNR درصد حذف محور عمود و سطح های فاکتورها محور افقی را نشان می دهد. بالاترین نقطه روی این نمودارها شرایط بهینه را برای پارامترهای فرایند نشان می دهد. در جدول ۴ درجه بندی هر فاکتور از اختلاف بین بیشترین و کمترین مقدار SNR (دلتا) به دست آورده شده است. این درجه بندی بر حسب میزان تأثیری که هر فاکتور روی درصد حذف می گذارد می باشد. بنابراین با توجه به درجه بندی، pH بیشترین سهم و تأثیر را در درصد حذف COD دارد.

#### اثر pH اولیه روی فرایند

همان گونه که از شکل ۳ مشخص است تفاوت راندمان سطح ۱ نسبت به ۴ سطوح دیگر خیلی زیاد بوده و این سطح بیشترین نرخ SNR را دارا می باشد. pH تأثیر مستقیم در مدت پایداری H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، میزان تولید OH<sup>•</sup> و تعیین گونه و حالت آهن موجود در محلول دارد [۲]. فرایند الکتروفنتون در محلول های اسیدی

به اثرهای ناشی از خطا (N) تعریف می شود، استفاده می شود. چگونگی محاسبه SNR<sup>(۱)</sup> بسته به نوع هدف بهینه سازی می تواند: ۱- هر چه بزرگ تر بهتر<sup>(۲)</sup>، ۲- هر چه کوچک تر بهتر<sup>(۳)</sup>، ۳- هر چه به مقدار اسمی نزدیک تر بهتر<sup>(۴)</sup>، انتخاب شود. از آنجا که در این پژوهش، هدف بررسی درصد حذف اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) از محیط آبی دارای ترکیب های آلاینده واحد اولفین می باشد، به منظور به بیشترین رساندن تابع هدف، نوع اول SNR استفاده می شود. بنابراین SNR از طریق معادله (۱۰) محاسبه می شود [۲۲].

$$SNR_L = -1 \cdot \log \left( \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{y_i^2}}{n} \right) \quad (10)$$

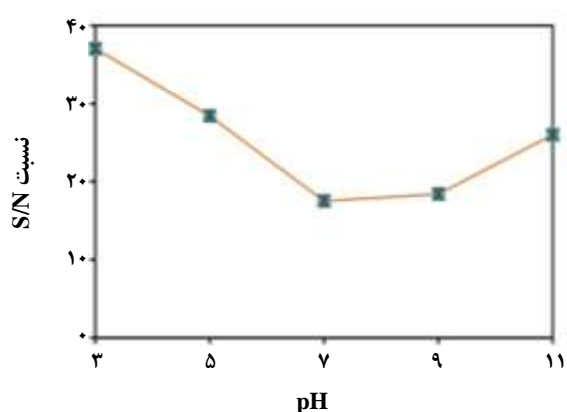
که n تعداد آزمایش ها و y<sub>i</sub> متغیر پاسخ در آزمایش i ام است. بنابراین برای بیشینه کردن عامل حذف بالاترین SNR مربوط به درصد حذف در تحلیل مورد توجه قرار گرفته و پس از محاسبه مقدارهای درصد حذف مربوط به هر آزمایش، تحلیل آماری صورت می گیرد. در این مطالعه پاسخ هر آزمایش با استفاده از معادله (۱۰) به نرخ SNR تبدیل شده و نتیجه های SNR مربوط به هر آزمایش در جدول ۳ فهرست شده است. میزان و چگونگی تأثیر عامل های گوناگون بر متغیر پاسخ سیستم (به صورت SNR) برای هر یک از عامل های تجزیه و تحلیل شده و SNR پارامترها و درجه بندی آن ها در جدول ۴ گزارش شده است. سطح بهینه برای هر فاکتور به صورت پررنگ مشخص شده است. افزایش SNR

(1) Signal-to-noise ratio

(2) Larger-the-better

(3) Smaller-the-better

(4) Nominal-the-best



شکل ۳- نرخ تغییر نسبت S/N برای فاکتور pH در سطح‌های گوناگون.

انتخاب شده هم برای حذف ترکیب‌های آلی و هم برای حذف ترکیب‌های سولفیدی موثر عمل کرده و کارایی را افزایش می‌دهد. همچنین طبق آزمایش‌های انجام شده، در فرایند الکتروفنتون طی عملیات حذف، در همه نمونه‌های مورد مطالعه افزایش pH دیده شد. بیش‌ترین تغییرها pH در ۱۵ دقیقه اول و برای نمونه‌های اسیدی صورت گرفت. زمانی که pH اولیه نمونه بر روی ۳ تنظیم شد، در پایان همه زمان‌های عملیاتی بررسی شده، pH به ۶٫۸ تا ۷٫۳ رسید. اما زمانی که pH اولیه روی ۱۱ تنظیم شد، در پایان زمان واکنش pH نهایی بین ۱۲٫۲ تا ۱۲٫۵ رسید. دلیل افزایش pH در خلال فرایند الکتروفنتون به دلیل کاهیده شدن آب بر روی سطح کاتد (واکنش ۱۲) و تشکیل یون هیدروکسید در خلال واکنش ۵ در مطالعه‌های بسیار گزارش شده است [۲۶، ۶].



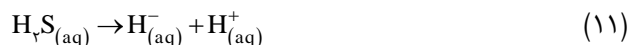
#### اثر $H_2O_2$ روی فرایند

عامل دوم تاثیرگذار غلظت هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) است. اساس فرایند اکسایش پیشرفته الکتروفنتون بر پایه تولید  $OH^\circ$  از تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست آهن دو ظرفیتی ( $Fe^{2+}$ ) طبق واکنش ۵ می‌باشد. با توجه به شکل ۴ نرخ SNR که شاخصی از پاسخ سامانه است، برای سطح ۴ از سطح‌های دیگر بیش‌تر می‌باشد، در نتیجه راندمان حذف COD که بیان‌گر نرخ معدنی‌سازی پساب واحد اولفین توسط فرایند الکتروفنتون می‌باشد، نیز افزایش می‌یابد.

با pH ۲ تا ۴ انجام می‌شود. در pH‌های بالا به خصوص بالای ۵ کارایی کاهش می‌یابد. چرا که  $H_2O_2$  در محیط‌های قلیایی به دلیل ساختار ناپایدار، سریع به آب و کربن دی‌اکسید تجزیه می‌شود. همچنین افزایش pH باعث کاهش پتانسیل اکسایش  $OH^\circ$  خواهد شد. در pH‌های بالا یون‌های  $Fe^{2+}$  ناپایدار شده و به یون‌های  $Fe^{3+}$  تبدیل می‌شوند، با افزایش بیش‌تر pH یون‌های  $Fe^{2+}$  به صورت  $Fe(OH)_3$  و  $FeOOH^{2+}$  رسوب کرده و تولید لجن را افزایش می‌دهد [۲۰، ۱۶، ۱۴].

همچنین یون‌های آهن تنها در حالت محلول توانایی شرکت در واکنش فنتون را دارد و با افزایش pH، آهن به شکل کلئیدی در می‌آید و از واکنش فنتون خارج می‌شود، به عبارت دیگر آهن تنها به شکل  $Fe^{2+}$  و حالت محلول می‌تواند در واکنش فنتون شرکت کند. همچنین بازسازی  $Fe^{2+}$  روی سطح کاتد (واکنش (۴)) تنها در pH‌های ۲ تا ۴ انجام می‌شود، با افزایش pH در نزدیکی ۹ فرایند الکتروفنتون به تقریب متوقف و فرایند انعقاد جایگزین خواهد شد [۶]. با توجه به شکل ۳ از سطح ۱ تا ۳ SNR کاهش یافته و پس از آن کمی بالا می‌رود. در نتیجه این موضوع تأیید کننده درستی نتیجه‌ها است. در این مطالعه pH بهینه برای فرایند ۳ انتخاب شد که با مطالعه‌های همانند مطابقت دارد، چرا که بیش‌تر گزارش‌ها، pH بین ۲ تا ۴ را مقدار بهینه انتخاب کرده‌اند [۲۳، ۹، ۶، ۴].

همچنین پساب مورد مطالعه اسپنت کاستیک واحد اولفین بوده و دارای غلظت بالایی از سولفید می‌باشد [۲۴، ۲۵، ۱۶]. پیش از آغاز فرایند، اسیدی کردن پساب غلظت ترکیب‌های سولفیدی را کاهش می‌دهد. به طوری که تغییر دمای پساب از  $27^\circ C$  به  $50^\circ C$  دیده شد. بر طبق نتیجه‌های به دست آمده توسط ونگ و سا نیز خنثی‌سازی و اسیدی کردن اسپنت کاستیک، به طور چشمگیری غلظت سولفید را کاهش می‌دهد تا زمانی که pH به ۵ می‌رسد و کاهش بیش‌تر pH تأثیری روی افزایش عملکرد ندارد. واکنش تعادلی ۱۱ نیز نشان دهنده این است که حلالیت هیدروژن سولفید برای pH پایین‌تر از ۵ تغییری نمی‌کند [۱۶، ۲۱].

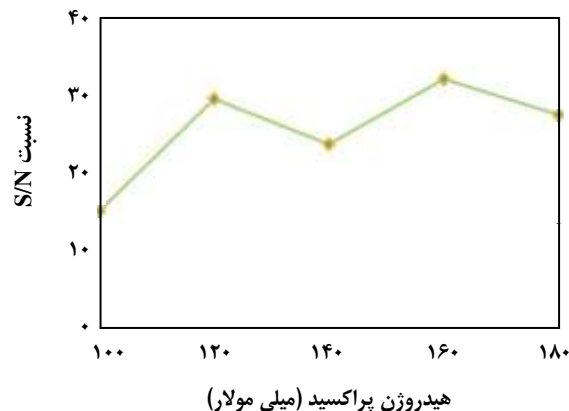


بررسی‌ها نشان می‌دهد که برای پساب اسپنت کاستیک خنثی‌سازی و به دنبال آن واکنش‌گرهای فنتون به خوبی عمل می‌کند، و بیش از ۹۰ درصد  $H_2S$  محلول در  $pH=5$  و دمای  $70^\circ C$  به فاز گاز تبدیل می‌شود [۲۵، ۱۶]. بنابراین براساس مشاهده‌های آزمایشگاهی و مطالعه‌های انجام شده، pH بهینه



که I جریان الکتریکی (A)، t زمان فرایند (h)، M جرم مولکولی آهن (۵۵/۸ g/mol)، Z تعداد الکترون جابه‌جا شده ( $Z_{Fe} = 2$ )، F ثابت فارادی (۹۶۵۰۰ C/mol)، V حجم تصفیه شده (L)،  $COD_t$  و  $COD_{in}$  به ترتیب میزان اکسیژن خواهی شیمیایی اولیه و در زمان t می‌باشد.

آهن مصرف شده طبق رابطه ۱۵،  $9/5 E-11 - 12 E-2$   $gFe$  به حذف شده  $g COD$  محاسبه شد. از آن‌جا که مصرف الکتروود به جریان الکتریکی اعمال شده، وابسته است، این فرایند برای کاهش مصرف برق و تجمع آهن در ولتاژ پایین انجام شد، و به صورت دستی و کنترل شده سولفات آهن هفت آبه وارد فرایند شد. افزودن دستی آهن با سه رویکرد انجام شد: اول این که به عنوان یک پارامتر بررسی شود و تأثیر آن روی فرایند دیده شود. دوم این که در لحظه‌های آغازین شروع فرایند که آهن فرو از سطح آند وارد محیط نشده، وارد واکنش با  $H_2O_2$  شده و  $OH^\circ$  تولید کند. سوم این که پساب مورد مطالعه دارای غلظت بالایی از سولفید است، که با آهن درون راکتور واکنش داده و رسوب می‌کند. ممکن است تأمین آهن تنها از الکتروود آند کافی نبوده، و نیاز به افزودن آهن به صورت دستی نیز باشد. با آغاز فرایند و حضور واکنش‌گر الکتروفتون ترکیب‌های سولفیدی باقیمانده به تندی با آهن واکنش می‌دهند. رنگ سیاه و لجن دیده شده ناشی از حضور هیدروژن سولفید است که با آهن واکنش داده و تشکیل آهن سولفید ( $FeS$ ) می‌دهد [۲۹]. هدف از این مطالعه کاهش  $COD$  کلی پساب (هیدروکربن‌ها و سولفیدها) است و انتخاب روش الکتروفتون برای تصفیه این نمونه پساب که دارای طیف گسترده‌ای از هیدروکربن‌ها و سولفید می‌باشد، یک انتخاب هوشمندانه است. زیرا در محیط واکنش با خوردگی الکتروود آند آهن، افزودن دستی آهن سولفات و احیای یون فرو در سطح کاتد، یون فرو به اندازه کافی حضور داشته که با هیدروژن پراکسید واکنش داده، رادیکال هیدروکسیل تولید شده که باعث تخریب ترکیب‌های آلی می‌شود، از سویی ترکیب‌های سولفیدی با یون فرو موجود ترکیب شده و رسوب آهن سولفید تولید می‌شود. که هر دو کار در جهت افزایش کارایی عمل کرده و باعث کاهش  $COD$  می‌شود. به همین دلیل سطح ۱ غلظت آهن صفر در نظر گرفته شده است، که آهن موردنیاز فرایند تنها از طریق الکتروود آهن فراهم می‌شود و در سطح‌های ۲ تا ۵ اثر افزودن دستی آن به عنوان یک پارامتر مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌های تحلیل تاگوچی با توجه به شکل ۵ نشان می‌دهد که سطح ۵ یعنی غلظت



شکل ۴- نرخ تغییرات نسبت S/N برای فاکتور هیدروژن پراکسید در سطوح‌های گوناگون.

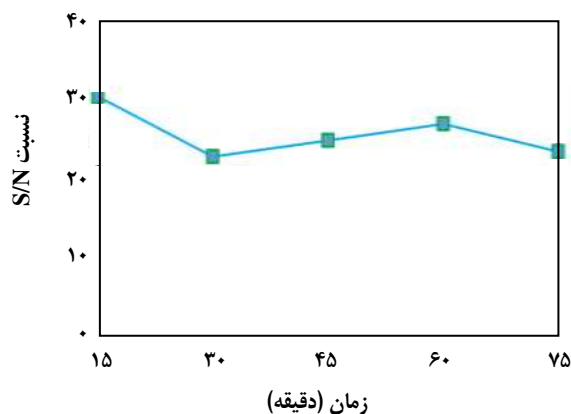
از این نتیجه‌ها چنین فهمیده می‌شود که با افزایش غلظت  $H_2O_2$ ، غلظت  $OH^\circ$  افزایش، و در نتیجه راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد، بنابراین در غلظت‌های کم، این پارامتر به عنوان یک عامل محدود کننده معدنی‌سازی مطرح است. همچنین کاهش درصد حذف در غلظت بالای  $H_2O_2$  (سطح ۵) به دلیل تجزیه  $OH^\circ$  در غلظت‌های بالای  $H_2O_2$  و تشکیل برخی ترکیب‌های جانبی مقاوم است که در برابر معدنی‌سازی مقاوم هستند. این پدیده در واکنش‌های ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده است [۹، ۱۶، ۲۷]. با توجه به این نتیجه‌های سطح ۴ یعنی غلظت ۱۶۰ mM، به عنوان سطح بهینه برای  $H_2O_2$  گزارش می‌شود.



#### اثر $Fe^{2+}$ روی فرایند

سومین عامل موثر غلظت  $Fe^{2+}$  است. آهن دو ظرفیتی به‌عنوان کاتالیست در فرایند الکتروفتون با تبدیل شدن به آهن سه ظرفیتی باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل از هیدروژن پراکسید می‌شود (واکنش ۵) [۹]. در این آزمایش با استفاده از الکتروود آند آهن، آهن مورد نیاز برای انجام واکنش از طریق آزاد شدن یون آهن فرو از آند فراهم شد. میزان مصرف فلز آهن از الکتروود آند در فرایند الکتروفتون با استفاده از قانون فارادی محاسبه می‌شود [۱۶، ۲۸]:

$$Fe \left( \frac{gFe}{gCOD} \right) = \frac{ItM}{ZfV(COD_{in} - COD_t)} \quad (15)$$



شکل ۶ - نرخ تغییرهای نسبت S/N برای زمان واکنش در سطح‌های گوناگون.

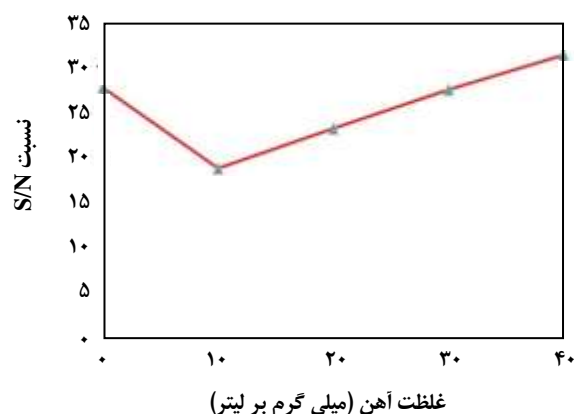
واکنش بهینه برای این فرایند ۱۵ دقیقه است. نتیجه‌های این مطالعه با مطالعه‌های دیگر گزارش شده نیز مطابقت دارد [۱۴].

#### بررسی اثر شاخص حجمی لجن (SVI)<sup>(۱)</sup>

یکی از فواید مهم روش الکتروفوتون تولید مقدار کم لجن و ته‌نشینی خوب در مقایسه با تصفیه زیستی متعارف می‌باشد. به طور کلی، خاصیت ته‌نشینی لجن به وسیله پارامتر SVI تعیین می‌شود. بر طبق مطالعه‌های گزارش شده، SVI پایین‌تر از ۱۰۰ دارای ویژگی ته‌نشینی خوبی است [۳۱، ۳۰]. در این مطالعه مقادیرهای SVI در pH‌های گوناگون اندازه‌گیری شده است و نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۷ نشان داده شده است. مقدار SVI برای pH‌های ۳ و ۵ پایین‌تر از ۱۰۰ دیده شد. با افزایش pH از ۳ تا ۵ SVI مقداری کاهش یافته و از ۵ تا ۱۱ به شدت افزایش است. دلیل افزایش SVI، تولید کمپلکس‌های بزرگ و پایدار  $Fe(OH)_n$  در محیط قلیایی می‌باشد. هر چه از محیط اسیدی فاصله گرفته فرایند به سمت انعقاد رفته و لجن تولیدی افزایش می‌یابد [۶].

#### بررسی سنتیک فرایند

در پایان به منظور تعیین درجه واکنش و سرعت حذف ترکیب‌های آلاینده، آزمایش‌های حذف در شرایط بهینه و در زمان‌های گوناگون انجام شد. از رایج‌ترین مدل‌های سنتیک درجه اول کاذب (معادله‌ی (۱۶)) و مدل سنتیک درجه دوم کاذب (معادله‌ی (۱۷)) برای توصیف داده‌ها استفاده شد [۳۳-۳۴].



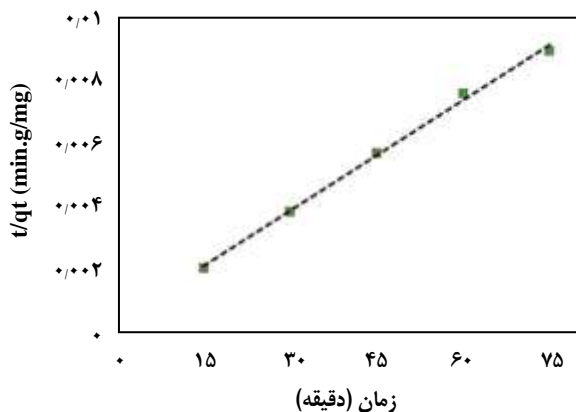
شکل ۵ - نرخ تغییرهای نسبت S/N برای فاکتور یون آهن در سطح‌های گوناگون.

۴۰ mg/L آهن دارای بالاترین میزان SNR است و با افزایش مقدار آهن دو ظرفیتی راندمان حذف افزایش می‌یابد [۹]. به همین علت این مقدار به عنوان سطح بهینه آهن بیان می‌شود.

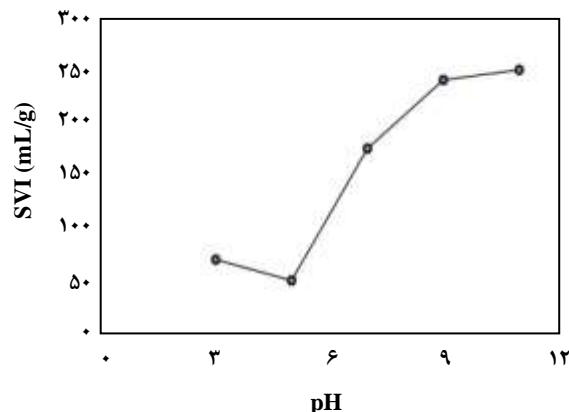
#### اثر زمان واکنش

چهارمین عامل زمان انجام واکنش است، بهینه‌سازی زمان در واکنش‌های حذف، باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های بهره‌برداری و انرژی مصرفی می‌شود. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که راندمان حذف هنگامی که از pH اولیه برابر با ۳ و غلظت بالای  $H_2O_2$  استفاده می‌شود، در زمان ۱۵ دقیقه بیش‌تر از زمان‌های ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه است، که این امر ممکن است به دلیل تخریب و تجزیه  $OH^\circ$  باشد، زیرا با افزایش زمان، این رادیکال‌ها با  $H_2O_2$  تجزیه نشده موجود در محلول واکنش داده و باعث تخریب آن‌ها می‌شود (واکنش ۱۳). همچنین در pH اولیه برابر ۳ و غلظت‌های کم  $H_2O_2$  افزایش زمان واکنش باعث ادامه تولید  $OH^\circ$  و تماس بیش‌تر این رادیکال‌ها با ترکیب‌های پساب و سرانجام تجزیه بیش‌تر پساب می‌شود. همچنین کاهش بازده حذف با افزایش زمان ممکن است به دلیل محدودیت‌های ایجاد شده توسط pH، غلظت  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$  باشد. نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه و تحلیل آماری آزمون تاگوچی با توجه به شکل ۶ نشان می‌دهد که بیش‌ترین میزان SNR مربوط به سطح ۱ یعنی زمان ۱۵ دقیقه است، و با افزایش بیش‌تر زمان، هیچ پیشرفت چشمگیری در کارایی ایجاد نشده است [۱۶]. بنابراین می‌توان گفت که زمان

(۱) Sludge Volume Index t



شکل ۸ - سنتیک حذف ترکیبات آلاینده در فرایند الکتروفتون.



شکل ۷ - مقدارهای SVI لجن برای pHهای اولیه متفاوت.

که دمای بالاتر باعث افزایش سرعت واکنش  $H_2O_2$  با  $Fe^{2+}$  شده و تولید  $OH^\circ$  به شدت افزایش می‌یابد و راندمان و سرعت بیش‌تر می‌شوند [۳۵]. همچنین در مطالعه‌های دیگری اثر افزایش دما بر روی اکسایش فتون نشان داد که افزایش دما ( $60^\circ C$ ) سرعت واکنش را افزایش می‌دهد ولی راندمان سرانجام همانند خواهد بود [۳۶، ۳۷]. با توجه به مطالعه‌های انجام شده، در این کار دما تنها ثبت شد و به عنوان پارامتر موثر بر فرایند مورد بررسی قرار نگرفت.

#### بررسی کاهش وزن الکترو

در آزمایش‌های تکرار شده، میزان کاهش وزن الکترو و نقش آن در کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده مداوم از الکترو و کاهش ۱۵ درصد از وزن آن، دوباره آزمایش‌های تکرار شد، و دیده شد که با کاهش وزن کارایی فرایند ثابت است. کاهش وزن الکترو به دلیل خوردگی روی سطح آند و نازک شدن ورقه آهنی اتفاق می‌افتد، و سطح موثر برای آزاد شدن آهن تغییر چندانی نمی‌کند.

#### تحلیل واریانس

تحلیل واریانس بعد از انجام تحلیل SNR به منظور برآورد واریانس خطا و اهمیت نسبی هر یک از فاکتورها انجام می‌شود. داده‌های به‌دست آمده از درصد حذف COD توسط جدول ANOVA تجزیه و تحلیل آماری شد. نتیجه‌های آنالیز ANOVA شامل درجه آزادی<sup>(۱)</sup>، مجموع مربع‌ها<sup>(۲)</sup>، واریانس<sup>(۳)</sup>،

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_d t \quad (16)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_d q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (17)$$

ضریب همبستگی  $R^2$  به وسیله انطباق داده‌های آزمایش با مدل‌های سنتیک کاذب درجه ۱ و ۲ تعیین شد. نتیجه‌های مربوط به بررسی سنتیک حذف در فرایند الکتروفتون در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، داده‌های آزمایش، در فرایند الکتروفتون از مدل سینتیک درجه ۲ کاذب با ضریب تبیین ( $R^2 = 0.9971$ ) تبعیت می‌کند.

#### بررسی دمای فرایند

در این مطالعه کنترل دما در حین فرایند صورت گرفت، چون از ولتاژ پایین استفاده شد، دما در طول آزمایش‌های بین  $60^\circ C$  تا  $75^\circ C$  بود، و افزایش بی‌رویه دمایی که باعث تجزیه  $H_2O_2$  شود، دیده نشد. در پژوهش‌های گزارش شده مربوط به فرایند تصفیه شیمیایی فتون اثر دما خیلی کم بررسی شده است و در مطالعاتی که مورد بررسی قرار گرفته، به طور کلی نتیجه‌ها نشان می‌دهد که دما اثر چشمگیری در افزایش راندمان ندارد. در مطالعه‌ای که *الماسی و همکاران* انجام دادند افزایش دما برای فرایند دلخواه بوده و سرعت واکنش را افزایش می‌دهد، همچنین راندمان حذف نیز بیش‌تر شد، ولی این افزایش چشمگیر نبود. از دلایل افزایش راندمان حذف رنگ با افزایش دما می‌توان به این مطلب اشاره کرد

(۱) Degree of freedom

(۲) Sum of squares

(۳) Variance

(۴) Variance ratio

جدول ۵ - آنالیز واریانس (ANOVA) برای SNR.

فاکتور	درجه آزادی (DF)	مجموع مربعات (SS)	واریانس (V)	نسبت واریانس (F-Ratio)	سطح معنی دار (P-Value)	درصد مشارکت هر فاکتور
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	۴	۸۷۷,۵	۲۱۹,۳۸	۵,۲۱	۰,۰۲۳	۲۷,۴
pH	۴	۱۲۸۵,۲	۳۲۱,۳	۷,۶۲	۰,۰۰۸	۴۰,۰۱
زمان واکنش (دقیقه)	۴	۱۸۹,۷	۴۷,۴۳	۱,۱۳	۰,۴۰۹	۵,۹۲
Fe <sup>۲+</sup> (mg/L)	۴	۵۱۵,۱	۱۲۸,۷۸	۳,۰۶	۰,۰۸۴	۱۶,۰۷
خطا	۸	۳۳۷,۱	۴۲,۱۴	-	-	۱۰,۶
مجموع	۲۴	۳۲۰۴,۷	-	-	-	۱۰۰

هر پارامتر نسبت به سایر پارامترها را بر روی متغیر پاسخ مشخص می‌کند. سهم هر پارامتر برابر با نسبت مجموع مربع‌های آن پارامتر به مجموع مربع‌های کل است. با دیدن درصد مشارکت در جدول ۵ بیش‌ترین سهم در حذف COD متعلق به pH پساب با مقدار ۴۰ درصد می‌باشد و درصد مشارکت پارامترهای H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، Fe<sup>۲+</sup> و زمان واکنش به ترتیب برابر ۲۷,۴، ۱۶,۰۷ و ۵,۹۲ می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

نتیجه‌های این مطالعه نشان می‌دهد که فرایند الکتروفتون به عنوان پیش‌تصفیه پساب‌های صنعتی دارای COD بالا مؤثر می‌باشد. بیش‌ترین بازده حذف برای سطوح انتخابی فاکتورها ۷۸,۶۸۹ درصد بود. کارایی حذف در فرایند الکتروفتون به عامل‌های گوناگونی بستگی دارد. در این مطالعه برای بررسی تأثیر عامل‌ها و تعیین شرایط بهینه حذف توسط فرایند الکتروفتون در ولتاژ ثابت ۱۰ ولت، ۴ پارامتر pH، غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (هیدروژن پراکسید)، زمان واکنش و غلظت آهن دو ظرفیتی (Fe<sup>۲+</sup>) هر کدام در ۵ سطح مورد بررسی قرار گرفت و در این رابطه از طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. پس از تحلیل آماری داده‌ها شرایط بهینه مشخص شد. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که هر ۴ پارامتر در کارایی فرایند الکتروفتون مؤثر بوده و به ترتیب اولویت و درصد سهم هر کدام از آن‌ها به صورت ۱-pH (۴۰,۰۱٪)؛ ۲-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (۲۷,۴٪)؛ ۳-Fe<sup>۲+</sup> (۱۶,۰۷٪)؛ ۴-زمان واکنش (۵,۹۲٪) می‌باشد. همچنین مشخص شد که سطوح مناسب برای هر کدام از فاکتورها به صورت زیر بوده و شرایط بهینه در این مقادارها اتفاق می‌افتد: غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ۱۶۰ mM (سطح ۴)،

نسبت واریانس<sup>(۱)</sup>، سطح معنی‌دار و درصد مشارکت<sup>(۲)</sup> است که در جدول ۵ ارائه شده است. از جدول ANOVA برای محاسبه درصد مشارکت هر پارامتر و سهم کمی هر عامل فرایندی برای مقدار پاسخ، نسبت به سایر پارامترها استفاده می‌شود.

در جدول ۵ درجه آزادی برای هر پارامتر یک واحد کم‌تر از تعداد سطح‌های آن پارامتر می‌باشد. درجه آزادی کل برای مجموع آزمایش‌ها، یک واحد کم‌تر از تعداد آزمایش‌های انجام شده است، و درجه آزادی خطا از تفاضل درجه آزادی کل با مجموع درجه آزادی پارامترها محاسبه شده است. مجموع مربع‌ها با استفاده از نتیجه‌های SNR به دست می‌آید. واریانس، معیار و شاخصی از پراکندگی می‌باشد، که از تقسیم مجموع مربع‌ها هر پارامتر بر درجه آزادی آن محاسبه می‌شود. نسبت واریانس یک مشخصه آماری است، که نشان‌دهنده تأثیرگذاری یا عدم تأثیرگذاری پارامترهای مورد آزمایش در سطح اطمینان مورد نظر است، و از تقسیم واریانس هر پارامتر بر واریانس خطا محاسبه می‌شود. مورد بعدی که ANOVA بررسی می‌کند، مفهوم معناداری آماری P-Value است. هرگاه احتمال وقوع اتفاقی به صورت تصادفی بسیار اندک بوده باشد و به عبارت دیگر به احتمال زیاد دارای دلیلی غیر از شانس بوده است، آن را به لحاظ آماری معنادار می‌گویند. مبنای مقدار P کمتر از ۰,۰۵ قرار می‌دهند، که بیان‌گر این است اگر مقدار P-Value برای یک پارامتر کمتر از ۰,۰۵ به دست آورده شود، آن پارامتر با احتمال بالای ۹۵ درصد تأثیر گذار است. با دیدن جدول ۵ و مقادارهای P-Value دیده می‌شود که دو فاکتور pH و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بیش‌ترین تأثیر در درصد حذف دارند. مورد دیگری که ANOVA بررسی می‌کند درصد مشارکت می‌باشد، که تأثیر

(۱) Variance ratio

(۲) Percentage contribution

فاکتور pH، ۳ (سطح ۱)، زمان واکنش ۱۵ دقیقه (سطح ۱) و غلظت  $Fe^{2+}$ ، ۴۰ mg/L (سطح ۵). همچنین داده‌های آزمایشگاهی با مدل سنتیک درجه ۱ و ۲ برازش داده شد، و دیده شد که مدل درجه ۲ با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت دارد. نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد که می‌توان از فرایند الکتروفنتون به عنوان یک واحد پیش تصفیه برای افزایش میزان معدنی‌سازی پساب استفاده نمود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۱۱

## مراجع

- [۱] یزدانبخش، احمدرضا؛ منشوری، محمد؛ شیخ محمدی، امیر؛ سردار، مهدیه؛ فرایند ترکیبی انعقاد و اکسیداسیون پیشرفته با فنتون در حذف COD آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین، فصلنامه علمی - پژوهشی آب و فاضلاب، ۲۳(۲): ۲۲ تا ۲۹ (۲۰۱۲).
- [2] Ruiz E.J., Arias C., Brillas E., Hernández-Ramírez A., Peralta-Hernández J.M., [Mineralization of Acid Yellow 36azo Dye by Electro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton Processes with a Boron-Doped Diamond Anode](#), *Chemosphere*, **82**(4): 495-501(2011).
- [۳] کریمی، بهروز؛ احرامپوش، محمد حسن؛ ابراهیمی، اصغر؛ مختاری، مهدی؛ بررسی استفاده از فرایند اکسایش پیشرفته در حذف ترکیب‌های نیتروژن دار از شیرابه کارخانه کمپوت اصفهان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳(۳): ۳۱ تا ۳۸ (۲۰۱۲).
- [۴] رحمانی، علیرضا؛ شعبانلو، امیر؛ مهرعلی پور، جمال؛ مبارکیان، اعظم؛ بررسی کارایی فرایند الکتروفنتون در تجزیه رنگ‌های اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ در محیط‌های آبی، دو ماهنامه علمی - پژوهشی آب و فاضلاب، ۲۶(۵): ۴۶ تا ۷۵ (۲۰۱۵).
- [5] Babuponnusami A., Muthukumar K., [Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-Photo-Fenton Methods](#), *Clean-Soil, Air, Water*, **39**(2): 142-147 (2011).
- [۶] رحمانی، علیرضا؛ مهرعلی پور، جمال؛ شعبانلو، امیر؛ بررسی کارایی فرایند الکتروفنتون در تجزیه فنل از محیط‌های آبی، فصلنامه سلامت و محیط زیست، ۷(۲): ۷ تا ۲۵۳ (۲۰۱۴).
- [7] Rosales E., Pazos M., Sanroman M.A., [Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds](#), *Chemical Engineering & Technology*, **35**(4): 609-617 (2012).
- [8] Wang Y., Zhao H., Chai S., Wang Y., Zhao G., Li D., [Electrosorption Enhanced Electro-Fenton Process for Efficient Mineralization of Imidacloprid Based on Mixed-Valence Iron Oxide Composite Cathode at Neutral pH](#), *Chemical engineering journal*, **223**: 524-535 (2013).
- [9] Nidheesh P., Gandhimathi R., [Trends in Electro-Fenton Process for Water and Wastewater Treatment: an Overview](#), *Desalination*, **299**: 1-15 (2012).

[۱۰] اسلامی، اکبر؛ مسعودی نژاد، محمدرضا؛ قنبری، فرشید؛ مرادی، مهسا؛ بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب واقعی صنعت نساجی به وسیله فرایند تولید الکتروشیمیایی واکنش گر فنتون با استفاده از کاتد گرافیت فلت، فصلنامه سلامت و محیط زیست، (۳) ۵: ۲۷۳ تا ۲۸۲ (۲۰۱۲).

[11] Poyatos J.M., Muñio M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria E., Osorio F., *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, Water, Air, and Soil Pollution*, **205**: 187-204 (2010).

[12] Zhang T., Yu S.R., Feng H.X., *Fenton-Like Mineralization of Anion Surfactant by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Attapulgite Catalyst*, in "Advanced Materials Research", Trans Tech Publ (2012).

[13] Gümüş D., Akbal F., *Comparison of Fenton and Electro-Fenton Processes for oxidation of Phenol, Process Safety and Environmental Protection*, **103**: 252-258 (2016).

[14] Asgari G., Feradmal J., Poormohammadi A., Sadrnourmohamadi M., Akbari S., *Taguchi Optimization for the Removal of High Concentrations of Phenol from Saline Wastewater Using Electro-Fenton Process, Desalination and Water Treatment*, **57**(56): 27331-27338 (2016).

[15] Heidari Z., Motevasel M., Jaafarzadeh N.A., *Application of Electro-Fenton (EF) Process to the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions, Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, 4(4): 76-87 (2016).

[16] Gameel, A., Malash G., Mubarak A.A., Hussein M., *Treatment of Spent Caustic from Ethylene Plant Using Electro-Fenton Technique, American Journal of Environmental Engineering and Science*, **2**(4): 37 (2015).

[17] De Graaff M., Bijmans M.F.M., Abbas B., Euverink G.J.W., Muyzer G., Janssen A.J.H., *Biological Treatment of Refinery Spent Caustics under Halo-Alkaline Conditions, Bioresource Technology*, **102**(15): 7257-7264 (2011).

[۱۸] حقیقی اصل، علی؛ احمدپور، امین؛ فلاح، نرگس؛ سنتز نانو دی اکسید تیتانیم دوپ شده با نیتروژن به منظور مدلسازی تصفیه فتوکاتالیستی پساب اسپنت کاستیک صنایع پتروشیمی در نور مرئی با استفاده از روش طراحی آزمایش، شیمی کاربردی، (۴۲) ۱۴: ۲۵۳ تا ۲۸۶ (۲۰۱۷).

[۱۹] اربابی، محسن؛ احمدی، محمد علی؛ سدهی، مرتضی؛ بهینه سازی حذف COD و رنگ حاصل از فاضلاب خمیر مایه با استفاده از اکسیداسیون فنتون، سلامت و محیط زیست، (۳) ۷: ۳۷۵ تا ۳۸۳ (۲۰۱۴).

[20] Davarnejad, R., Bakhshandeh M., *Olefin Plant Spent Caustic Wastewater Treatment Using Electro-Fenton Technique, Egyptian Journal of Petroleum*, in Press, (2017).

[21] Rodriguez, N., Hansen H. K., Munez P., Guzman J., *Spent Caustic Oxidation Using Electro-Generated Fenton's Reagent in a Batch Reactor, Journal of Environmental Science and Health Part A*, **43**(8): 952-960 (2008).

- [۲۲] بهزادی، شاهین؛ دهقانی، منصوره؛ سخاوتجو، محمد صادق؛ هاشمی، حسن؛ بهینه سازی فرایند فنتون جهت حذف کل کربن آلی از محیط آبی حاوی آنتی بیوتیک آموکسی سیلین با استفاده از روش آماری تاگوچی. تحقیقات نظام سلامت، (۱۱) ۹: ۱۱۸۶ تا ۱۲۰۰ (۲۰۱۲).
- [23] Umar M., Aziz H.A., Yusoff M.S., Trends in the use of Fenton, Electro-Fenton and Photo-Fenton for the Treatment of Landfill Leachate, *Waste Management*, **30**(11): 2113-2121 (2010).
- [24] Akyol A., Can O.T., Demirbas E., Kobya M., A Comparative Study of Electrocoagulation and Electro-Fenton for Treatment of Wastewater from Liquid Organic Fertilizer Plant, *Separation and Purification Technology*, **112**: 11-19 (2013).
- [25] Hariz I.B., Halleb A., Adhoum N., Monser L., Treatment of Petroleum Refinery Sulfidic Spent Caustic Wastes by Electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, **107**: 150-157 (2013).
- [26] Bagheri A., Moussavi G., Khavanin A., Investigating the Electro-Fenton (EF) Process Performance in Treating Highly formaldehyde-Polluted Industrial Wastewater, *Iranian Journal of Health and Environment*, **5**(2): 143-156 (2012).
- [27] Masomboon N., Ratanatamskul C., Lu M.-C., Chemical Oxidation of 2, 6-dimethylaniline by Electrochemically Generated Fenton's Reagent, *Journal of Hazardous Materials*, **176**(1): 92-98 (2010).
- [28] Rahmani A.R., Shabanloo A., Degradation of Acid Blue 113 in Aqueous Solutions by the Electrochemical Advanced Oxidation in the Presence of Persulfate, *Desalination and Water Treatment*, **59**: 202-209 (2017).
- [29] Metcalf & Eddy, Burton F.L., Stensel H.D., "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse", McGraw-Hill Education (2002).
- [30] Miranzadeh, M. B., Mazaheri Tehrani A., Tavakoli Z., Gilasi H., Comparing the Efficiency of Fenton and Ozonation with Fento-Ozonation Process in Excess Sludge Reduction, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, **25**(132): 166-176 (2016).
- [31] Altin A., Altin S., Yildirim O., Treatment of Kraft Pulp and Paper Mill Wastewater by Electro-Fenton/Electro-Coagulation Process. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, **18**(2): 652-661 (2017).
- [32] Asgari G., Maleki S., seidmohammadi A., Faradmal J., Removal of Furfural from Industrial Wastewater Using Electrocoagulation Process: A Taguchi Experimental Design, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, **27**(147): 306-321 (2017).
- [۳۳] دیوبند، سارا؛ شیرازی، پویا؛ دیوبند، لاله؛ آزادی، سمیرا؛ تیشه زن، پروانه؛ بررسی مدل‌های غیر خطی سینتیک و ایزوترم جذب برای نیترات توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، آب و توسعه پایدار، (۱) ۳۵: ۴۱ تا ۴۱ (۲۰۱۴).
- [۳۴] موسوی، غلامرضا؛ ژبانی، فاطمه؛ آله آبادی، احمد؛ کاربرد کربن فعال شده با کلرید آمونیوم (NAC) در حذف کروم شش ظرفیتی از آب های آلوده: بررسی سینتیک و ایزوترم جذب، تحقیقات نظام سلامت، (۲) ۱۱: ۳۹۸ تا ۴۱۰ (۲۰۱۵).

[۳۵] الماسی، علی؛ یوسفی، یونس؛ سلطانیان، محمد؛ هاشمیان، امیرحسین؛ موسوی، علیرضا؛ بررسی کارایی روش فنتون/اولتراسونیک در حذف رنگ راکتیو قرمز ۲ از محلول‌های آبی، دو ماهنامه علمی - پژوهشی آب و فاضلاب، (۴): ۲۶ تا ۱۱ تا ۲۱ (۲۰۱۵).

[۳۶] امامی، فرزانه؛ تهرانی‌بغا، علی‌رضا؛ قرن‌جیگ، کمال‌الدین؛ بررسی عوامل موثر بر رنگبری یک رنگزای آزو راکتیو (C.I. Reactive Red 120) به روش فنتون، مجله علمی - پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۴): ۲۶ تا ۱۰۵ تا ۱۱۴ (۲۰۱۰).

[37] Jingang W., Yunleiyu G., Peiquan G., Jiemei Yu., Weilin G., Xikui W., *Degradation of Reactive Brilliant Red K-2BP in Water Using a Combination of Swirling Jet-Induced Cavitation and Fenton Process*, *J. of Separation and Purification Technology*, (130): 1-6 (2014).