



## بررسی پارامترهای مؤثر بر حذف رنگ از پساب صنایع پتروشیمی به روش فنتون و الکتروفنتون

امیرحسین رجب‌زاده نوبخت، جواد طغیانی، نرگس فلاح\*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۹

بازنگری: ۱۴۰۰/۰۹/۰۳

پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۱۰

ارائه آنلاین: ۱۴۰۰/۱۲/۱۸

### کلمات کلیدی:

فنتون

فرایند اکسیداسیون پیشرفته

حذف رنگ

پساب پتروشیمی

الکتروفنتون

**خلاصه:** پساب‌های صنایع پتروشیمی یکی از خطرناک‌ترین پساب‌های موجود است که حاوی ترکیبات سمی و سخت تجزیه‌پذیر است و رهاسازی آن در طبیعت خطرات جدی زیست‌محیطی را به دنبال دارد. از این رو تصفیه آن‌ها امری ضروری است. در این تحقیق، روش فنتون به عنوان یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته کارآمد برای تصفیه پساب پتروشیمی آبادان استفاده شد. بررسی تأثیر سه پارامتر، غلظت و نسبت و تداخل آن‌ها بر بازدهی حذف رنگ از این پساب با استفاده از روش طراحی آزمایش آماری باکس-بنکن و با کمک نرم‌افزار دیزاین اکسپرت انجام شد. به منظور دستیابی به بیشترین میزان حذف رنگ به عنوان یک شاخص آلاینده‌گی، شرایط بهینه توسط نرم‌افزار به صورت، میزان اکسند هیدروژن پراکسید، نسبت مولی کاتالیست آهن به اکسند انتخاب شد. در این شرایط بیشترین میزان حذف رنگ ۷۹/۵ درصد پیش‌بینی شد که در شرایط واقعی بازدهی ۷۲/۵ درصد را نشان داد که این مقدار اختلاف با توجه به خطای آزمایشگاهی قابل قبول است. همچنین به منظور افزایش بازدهی حذف، روش الکتروفنتون به کار برده شد. در روش الکتروفنتون در شرایط بهینه فرایند فنتون (و) و چگالی جریان، بیشترین بازده حذف رنگ برابر ۱۰۰ درصد به دست آمد.

### ۱- مقدمه

با رشد روزافزون صنایع پتروشیمی، انتشار مقادیر زیادی فاضلاب‌های پتروشیمیایی آلوده به مواد سمی، خطرناک و سخت تجزیه‌پذیر و همچنین فلزات سنگین به محیط‌زیست صورت می‌گیرد که سبب ایجاد مشکلات متعدد زیست‌محیطی و همچنین ایجاد بیماری‌ها می‌شود، حال آنکه با تصفیه آن‌ها می‌توان علاوه بر جلوگیری از مضرات متعدد، زمینه استفاده مجدد از این پساب‌ها برای مصارف متعدد از جمله مصارف کشاورزی، صنعتی و غیره را در این شرایط خشکسالی و بحران آب فراهم نمود [۱ و ۲].

برخی از پساب‌های پتروشیمی دارای ۱ درصد مواد جامد است که شامل مواد شناور، قابل ته‌نشینی، مواد کلوییدی و محلول است. مابقی مواد این پساب از مواد آلی که شامل هیدروکربن‌های سنگین، فنل‌ها، سولفیدها و چربی‌ها تشکیل شده است که به راحتی توسط باکتری‌ها تجزیه نمی‌شوند [۳]. همچنین حضور ترکیبات رنگی در این پساب‌ها باعث شده است که میزان شاخص رنگ آن‌ها نیز از حد استاندارد محیط‌زیست بالاتر باشد. در

حالی‌که اغلب تصور بر این است که ترکیبات رنگی صرفاً در پساب‌های صنایع نساجی و صنایع رنگ وجود دارد و ایجاد مشکلات زیست‌محیطی می‌کند. از جمله مشکلاتی که حضور ترکیبات رنگی در پساب‌ها ایجاد می‌کند می‌توان به آلودگی آب‌ها، از بین رفتن گونه‌های مختلف جانوری و گیاهی اشاره کرد. همچنین حضور این ترکیبات باعث می‌شود که کارایی روش‌های زیستی در تصفیه این پساب‌ها با اختلال مواجه شود. به همین جهت بررسی حذف رنگ از این پساب‌ها نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۴].

به صورت متداول برای حذف رنگ از پساب‌ها از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود. فرایندهای زیستی به دلیل حضور مواد سمی بدون در نظر گرفتن پیش‌تیمارهای فیزیکی یا شیمیایی نه تنها برای حذف رنگ کارآمد نیستند که قابلیت حذف سایر مواد را نیز از دست می‌دهند. فرایند حذف رنگ در روش‌های زیستی به نوع ماده رنگی و غلظت آن بستگی دارد و اغلب به صورت دو مرحله‌ای بی‌هوازی-هوازی در نظر گرفته می‌شود که این مسئله به دلیل کند بودن فرایندهای زیستی نیاز به فضای بسیار زیادی دارد که گاهی در مناطق صنعتی که هزینه تأمین زمین بسیار بالا است، سبب

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: nfallah2001@aut.ac.ir



افزایش هزینه سرمایه‌گذاری می‌شود [۵].

[۱۰].

فرناندز و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۱۸، میزان حذف پراکندگی رنگ قرمز ۳۴۳ را از پساب نساجی به روش فنتون بررسی کردند. در شرایط بهینه معادل  $\text{pH} = 4$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2 = 4/5$  (mmol/l) و  $\text{Fe}^{2+} = 33$  (mmol/l) و مدت زمان (min) ۱۶، بیشترین میزان حذف رنگ معادل ۱۰۰ درصد را گزارش نمودند.

رانجیت و همکاران [۱۲] در سال ۲۰۰۸ و یالفانی و همکاران [۱۳] در سال ۲۰۰۹، تصفیه ۲ و ۴-دی کلروفنول و فنل از یک پساب سنتزی را به روش فنتون انجام دادند. شرایط بهینه برای تصفیه ۲ و ۴-دی کلروفنول،  $\text{pH} = 2/5$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2 = 58.0$  (mg/l) و  $\text{Fe}^{2+} = 2.0$  (mg/l) بوده است که نتیجه آن بیشترین میزان تخریب ۲ و ۴-دی کلروفنول با غلظت  $20.0$  (mg/l) حدود ۷۰ درصد گزارش شده است و همچنین شرایط بهینه برای تصفیه فنل،  $3/5 < \text{pH} < 3$  و مدت زمان (h) ۶ در دمای محیط، غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  برابر  $30.0$  (mg/l) تا  $60.0$  (mg/l) و یون  $\text{Fe}^{2+}$  برابر  $10.0$  (mg/l) بوده است که نتیجه آن در مدت زمان ۶ ساعت تخریب کامل فنل بوده است و نیز میزان معدنی‌سازی ۶۰ درصد گزارش شده است.

در اغلب پژوهش‌ها، حذف ترکیبات خاص از پساب‌ها به ویژه پساب‌های سنتزی مدل حاوی موادی مثل ترکیبات فنلی تمرکز شده است، حال آنکه پساب‌های واقعی پیچیدگی‌های فراوانی دارد و لذا تحقیق بر روی کارایی روش فنتون در تصفیه این پساب‌ها حائز اهمیت است. از سوی دیگر تاکنون روی کاهش شاخص آلاینده‌ی رنگ از پساب‌های صنایع پتروشیمی به ویژه پساب‌های واقعی تحقیقی صورت نگرفته است. از این رو در این تحقیق هدف بررسی کاهش شاخص رنگ پساب واقعی یکی از صنایع پتروشیمی در کشور است تا بتوان با انجام این تحقیق راهکاری عملی برای تصفیه آن ارائه داد.

یکی از راهکارهای افزایش راندمان و کارایی روش‌های شیمیایی بهبود آن‌ها با استفاده از بازگرایی جریان الکتریسیته است. روش‌های الکتروشیمیایی برای حذف و بی‌خطرسازی مواد آلی با سمیت بالا و قابلیت تجزیه‌زیستی پایین به کار گرفته شده‌اند [۱۴]. در این میان، فرایندهایی که بر پایه فنتون هستند، به دلیل داشتن عملکرد بالا در تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل، کاربرد فراوانی دارند. فرایند الکتروفنتون از روش‌های غیرمستقیم الکتروشیمیایی است و از مزایای این فرایند، مصرف کم مواد شیمیایی، زمان کوتاه انجام واکنش و تولید لجن بسیار کم است [۱۷].

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱</sup> مانند فوتوکاتالیست، از ناسیون، اولتراسونیک و فنتون از جمله روش‌های شیمیایی هستند که به عنوان روش پیش تصفیه یا تصفیه اصلی در حذف رنگ از پساب‌ها موفق عمل کرده‌اند. در این فرایندها، رادیکال هیدروکسیل ( $\text{OH}^\bullet$ ) در دما و فشار محیطی تولید می‌شود که به عنوان یک اکسنده قوی در تصفیه پساب پتروشیمیایی مؤثر هستند. به طور کلی در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، ماده با سمیت بیشتر تولید نمی‌شود و همچنین آلاینده‌های تشکیل‌دهنده پساب می‌توانند به طور کامل به ترکیبات ساده‌تر، نسبتاً بی‌خطر و مواد معدنی تبدیل شوند. از دیگر اهداف این فرایندها در تصفیه پساب‌های صنعتی می‌توان به کاهش میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی<sup>۲</sup>، تخریب آلاینده‌های ویژه و مقاوم، افزایش قابلیت تصفیه‌پذیری زیستی و کاهش رنگ و بو اشاره کرد [۱ و ۲ و ۵].

فرایند فنتون یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که به دلیل سهولت اجرا، امکان به کارگیری آن در مقیاس‌های مختلف، عدم نیاز به استفاده از انرژی و ارزان‌تر بودن، روشی مناسب شناخته شده که قادر است در مدت زمان کوتاه، آلاینده‌های آلی را به صورت کامل تجزیه کند و به ترکیبات کم‌ضرر و یا بی‌ضرر از قبیل دی‌اکسید کربن، آب و نمک‌های معدنی تبدیل کند [۶]. در روش فنتون واکنش آهن (II) با پراکسید هیدروژن ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) در محلول آبی منجر به شکل‌گیری رادیکال‌های  $\text{OH}^\bullet$  و  $\text{HO}_2^\bullet$  به عنوان واسطه فعال می‌شود که رادیکال هیدروکسیل نقش مؤثری را در اکسندگی ترکیبات آلاینده ایفا می‌کند [۷].

غلظت هیدروژن پراکسید در محلول، pH محلول و غلظت یون آهن به عنوان کاتالیست از جمله عوامل تأثیرگذار در فرایند فنتون هستند. غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  در فرایند فنتون نقش مهمی دارد. اغلب با افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، درصد تخریب آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. اما استفاده مقدار اضافی از این اکسیدکننده توصیه نمی‌شود [۸]. فرایند فنتون اغلب در pH‌های پایین (۳-۵) انجام می‌شود زیرا فعالیت واکنش‌دهنده‌های فنتون در pH‌های بالاتر کاهش می‌یابد و در pH‌های خیلی پایین (کمتر از ۳)، با سرعت کمتری با  $\text{H}_2\text{O}_2$  واکنش می‌دهند [۹]. اما محدوده‌ی میزان pH بهینه برای پساب‌های مختلف متفاوت است و بایستی متناسب با نوع آن و سایر پارامترهای عملیاتی تعیین شود. سرعت تخریب آلاینده‌ها با غلظت یون آهن ( $\text{Fe}^{2+}$ ) رابطه مستقیم دارد. با این حال، در برخی تحقیقات گزارش شده است که افزایش حذف آلاینده‌ها با افزایش غلظت  $\text{Fe}^{2+}$ ، محدود می‌شود

1 Advance Oxidation Process (AOPs)

2 Chemical Oxygen Demand (COD)

## ۲- مواد و روش‌ها

در انجام آزمایشات از  $H_2O_2$  با دانسیته  $1/13(g/ml)$  و خلوص ۳۵ درصد از شرکت دکتر مجلی، سولفات آهن هفت آبه مرک، از اسیدسولفوریک و سود یک مولار مرک جهت تنظیم pH و از نمک سدیم کلراید مرک برای افزایش هدایت الکتریکی در روش الکتروفنتون استفاده شده است. پساب واقعی از یک پتروشیمی در جنوب ایران دریافت شد. این پساب پس از انتقال به آزمایشگاه به خوبی همگن شد و سپس در بطری‌های پلاستیکی بسته‌بندی شد و در یخچال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. مقدار اکسیژن‌خواهی شیمیایی، کل جامدات محلول<sup>۱</sup> و pH اولیه پساب به ترتیب  $1500(mg/l)$ ،  $21(mg/l)$  و ۹ اندازه‌گیری شد.

### ۲-۱- طراحی آزمایشات

در این مطالعه، طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت<sup>۲</sup> با روش باکس-بنکن<sup>۳</sup> برای تعیین آزمایش‌ها فرایند فنتون انجام شد. محدوده انجام آزمایش‌ها برای متغیرهای مستقل شامل pH،  $H_2O_2$ ،  $Fe/H_2O_2$  در مطالعه‌ی حاضر با توجه به محدوده‌های متداول گزارش شده در پژوهش‌های پیشین در نظر گرفته شد. محدوده موردنظر برای پارامترها در جدول ۱ ارائه شده است.

انجام آزمایش‌ها در روش الکتروفنتون به روش کلاسیک انجام شد و در حالیکه سایر پارامترها نظیر pH و غلظت پراکسید هیدروژن ثابت و برابر مقدار تعیین شده در فرایند فنتون تنظیم شد تأثیر پارامتر چگالی جریان بررسی شد. سه چگالی جریان  $5(mA/cm^2)$ ،  $10(mA/cm^2)$  و  $15(mA/cm^2)$  بررسی شد.

### ۲-۲- روش انجام آزمایش‌ها به روش فنتون و الکتروفنتون:

حجم عملیاتی راکتور در فرایند فنتون  $25(ml)$  در نظر گرفته شده است. pH پساب با اسیدسولفوریک و سود یک مولار تنظیم شده است. زمان واکنش یک ساعت در نظر گرفته شد. پس از افزودن آهن به عنوان کاتالیست به پساب، در ۴ مرحله با فاصله پانزده دقیقه،  $H_2O_2$  به پساب افزوده شده است. با توجه به کف کردن محلول، دور همزن بین  $100(r/min)$  تا  $200(r/min)$  به صورت متغیر تنظیم شد و پس از اتمام واکنش و جداسازی لجن تولید شده، مایع خروجی به منظور انجام

یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در فرایند الکتروفنتون، دانسیته جریان است. دانسیته جریان که مرتبط با سطح و فاصله الکترودها، شدت جریان و ولتاژ اعمال شده می‌باشد، بر بازده فرایند الکتروفنتون مؤثر است. با افزایش دانسیته جریان سرعت تولید یون آهن از انحلال الکتروود آند افزایش می‌یابد. بنابراین بازده حذف آلودگی با افزایش دانسیته جریان تا یک مقدار بهینه، بسته به نوع آلودگی افزایش می‌یابد [۱۵].

دهبده و همکاران [۱۶] در سال ۲۰۱۸ تصفیه پساب اولفینی پتروشیمی را به روش الکتروفنتون انجام داده‌اند. میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی اولیه پساب  $9840(mg/l)$  بوده است. در شرایط بهینه معادل  $pH = 3$ ،  $H_2O_2 = 160(mM)$ ،  $Fe^{2+} = 40(mg/l)$  و زمان واکنش  $15(min)$  با استفاده از دو الکترود آهن در فاصله  $3(cm)$  بازدهی حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی برابر  $78/69$  درصد گزارش شده است. نتایج این تحقیق نشان داد که فرایند الکتروفنتون در تصفیه پساب‌های پتروشیمی حاوی ترکیبات سمی، مؤثر است. برخی از تحقیقات نیز کارایی فرایند الکتروفنتون در حذف رنگ از پساب صنایع نساجی را مورد بررسی قرار داده‌اند. به عنوان مثال، زو و همکاران [۴] در سال ۲۰۰۷ میزان حذف رنگ از متیل قرمز را به روش الکتروفنتون انجام داده‌اند و نتایج آن‌ها نشان داد که در  $pH = 3$ ،  $Fe^{2+} = 0/2(M)$ ، غلظت اولیه متیل قرمز  $100(mg/l)$ ، پتانسیل کاتدی  $-0/55(V)$  در مقابل الکترود کالومل اشباع شده و در مدت زمان  $20(min)$  بیش از ۸۰ درصد حذف رنگ حاصل شده است. همانطور که ذکر شد در اکثر تحقیقات روش فنتون و روش الکتروفنتون از روش‌های مؤثر در کاهش میزان آلاینده‌ی می‌باشد اما بر اساس مطالعات ما تحقیقی بر روش کارایی این دو روش در کاهش شاخص آلاینده‌ی رنگ از پساب صنایع پتروشیمی صورت نگرفته است و اکثر بررسی‌ها بر روی مواد خاص از پساب‌های سنتزی می‌باشد، حال آن‌که پساب‌های واقعی دارای پیچیدگی‌های خاص خود هستند و بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی و بهینه‌سازی آن به روش آماری به دلیل تداخل بین پارامترها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

در این تحقیق هدف بررسی کارایی روش فنتون و الکتروفنتون برای کاهش رنگ یک پساب واقعی صنعت پتروشیمی و بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی و تداخل بین پارامترها با استفاده از روش طراحی آزمایش و بهینه‌سازی آن‌ها با هدف کاهش حداکثر میزان رنگ است.

1 Total Dissolved Solids  
2 Design Expert  
3 BoX Benken

جدول ۱. مقدار و سطح پارامترها در طراحی باکس-بنکن برای روش فنتون

Table 1. The parameters amount and level of Box-Benken statistical design

سطوح پارامترها			سمبل	متغیر
-۱	۰	+۱		
۳	۴	۵	A	pH
۸	۱۰	۱۲	B	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)
۰/۱	۰/۱۳	۰/۱۶	C	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (نسبت مولی)

اندازه‌گیری شد. میزان حذف رنگ بر اساس معادله (۱) تعیین شد.

آنالیزها جمع‌آوری شد.

بهینه‌سازی زمان در واکنش‌های حذف، باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های بهره‌برداری و انرژی مصرفی می‌شود. به منظور بررسی حذف رنگ با زمان، آزمایش سینتیک دو ساعته در شرایط بهینه انجام شد. هر پانزده دقیقه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به پساب افزوده شد و هر ۱۰ (min)، ۱ (ml) از پساب با میکروپیپت دقیق برداشته شد و پس از رقیق‌سازی برای اندازه‌گیری رنگ مورد سنجش قرار گرفت. در بخش الکتروفنتون از یک راکتور با ابعاد ۹ (cm) × ۲۰ (cm) و ارتفاع ۱۰ (cm) استفاده شد. حجم عملیاتی راکتور در فرایند الکتروفنتون ۲۵ (ml) در نظر گرفته شد. سه جفت الکتروده آهن به فاصله ۵ / ۵ (cm) به کار برده شد. برای هر آزمایش ۲۵۰ (ml) از پساب با pH = ۳ / ۰۶ وارد راکتور شد. میزان H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> اضافه شده، برابر شرایط بهینه در فرایند فنتون (۸ / ۸۸ (ml) به ازای ۲۵ (ml) پساب) محاسبه شد و پس از اتمام زمان یک ساعت، محتویات داخل راکتور برای آنالیز تست رنگ استفاده شد.

$$\text{میزان حذف رنگ} = \frac{\text{سطح زیر منحنی برای پساب خام}}{\text{سطح زیر منحنی برای پساب خام}} - \frac{\text{سطح زیر منحنی برای پساب تصفیه شده بعد از تست}}{\text{سطح زیر منحنی برای پساب خام}} \quad (1)$$

### ۲-۳-۲- اندازه‌گیری pH

برای اندازه‌گیری pH، محلول در ویال ریخته شد و پس از آن با دستگاه pH متر برند Metrohm اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج به‌دست آمده در روش فنتون بر اساس آزمایشات ارائه شده توسط نرم‌افزار انجام شد که نتایج آن در جدول ۲ گزارش شده است.

مقادیر  $R^2 = ۰/۹۹۷۰$  و  $R^2_{adj} = ۰/۹۹۳۰$  و  $R^2_{Pred} = ۰/۹۶۵۴$  است که نشان‌دهنده تطابق میزان پیش‌بینی شده و میزان واقعی است و نیز این مقدار خطا با توجه به خطاهای آزمایشگاهی قابل قبول است. همچنین تحلیل واریانس توسط نرم‌افزار انجام شد و نتایج آن در جدول ۳ قابل مشاهده است.

معادله پاسخ درصد حذف رنگ در محلول تصفیه شده کد شده و واقعی به صورت معادله‌های (۲) و (۳) ارائه شده است.

### ۲-۳- آنالیزها

#### ۲-۳-۱- اندازه‌گیری حذف رنگ

برای اندازه‌گیری مقدار رنگ حذف شده، از دستگاه اسپکتروفتومتری ماوراءبنفش/مرئی (UV-visible absorption spectrometer / double-beam UV-670 Jasco) استفاده شد. هر کدام از نمونه‌ها با نسبت ۱ به ۱۰ رقیق‌سازی شد تا میزان جذب نور در محدوده قابل اندازه‌گیری باشد و سپس میزان سطح زیر نمودار جذب نور بر حسب طول موج در محدوده ۷۰۰ (nm) - ۴۰۰ (nm)

جدول ۲. ماتریس طراحی آزمایشات روش آماری باکس-بنکن و نتایج تجربی حاصل

Table 2. The results and experimental design matrix of Box-Benken statistical design

درصد حذف رنگ	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	pH	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	شماره آزمایش
۵۲/۵	۸	۳	۰/۱۳	۱
۴۷/۴	۱۲	۴	۰/۱۶	۲
۶۰/۵	۱۰	۵	۰/۱۰	۳
۴۷/۴	۸	۴	۰/۱۶	۴
۶۵/۷	۱۰	۳	۰/۱۶	۵
۶۰/۴	۸	۴	۰/۱۰	۶
۴۵/۰	۱۰	۵	۰/۱۶	۷
۴۴/۴	۱۰	۳	۰/۱۰	۸
۵۶/۷	۱۰	۴	۰/۱۳	۹
۴۱/۹	۱۲	۴	۰/۱۰	۱۰
۴۷/۸	۱۰	۴	۰/۱۳	۱۱
۳۰/۷	۸	۵	۰/۱۳	۱۲
۳۳/۹	۱۲	۳	۰/۱۳	۱۳
۴۸/۵	۱۲	۵	۰/۱۳	۱۴

پارامترهای  $p$  با مقدار بزرگتر از  $\alpha$ ، دارای ضریب صفر شده و از معادله حذف می‌شوند. بنابراین پارامتر  $C^2$  از معادله حذف می‌شود و محاسبات مربوط جهت تعیین پاسخ حذف رنگ توسط نرم‌افزار به صورت معادله‌های (۴) و (۵) ارائه شده است.

$$\text{Removal efficiency} = -1.936 + 0.218 \times A + 0.353 \times B + 4.866 \times C + 0.050 \times A \times B - 3.075 \times A \times C + 0.264 \times B \times C - 0.042 \times A^2 - 0.029 \times B^2 \quad (4)$$

$$\text{Removal efficiency} = -12.459 + 7.168 \times \text{pH} + 396.098 \times \text{H}_2\text{O}_2 + 20.692 \times \text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 + 0.886 \times \text{pH} \times \text{H}_2\text{O}_2 - 3.266 \times \text{pH} \times \text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 + 3.255 \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 - 1.956 \times (\text{pH})^2 - 39.059 \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 \quad (5)$$

$$\text{pH} = A, \text{H}_2\text{O}_2 = B, \text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 = C$$

$$\text{Removal efficiency} = -1.936 + 0.219 \times A + 0.353 \times B + 4.866 \times C + 0.050 \times A \times B - 3.075 \times A \times C + 0.264 \times B \times C - 0.042 \times A^2 - 0.029 \times B^2 + 20.126 \times C^2 \quad (2)$$

$$\text{Removal efficiency} = -14.440 + 5.255 \times \text{pH} + 348.713 \times \text{H}_2\text{O}_2 + 18.429 \times \text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 + 0.885 \times \text{pH} \times \text{H}_2\text{O}_2 - 2.860 \times \text{pH} \times \text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 + 4.264 \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 - 0.042 \times (\text{pH})^2 - 33.054 \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 + 5.080 \times (\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2)^2 \quad (3)$$

با توجه به مقدار خطا که  $\alpha = 0.004$  در نظر گرفته شده است، بنابراین در جدول ۳، پارامترهایی که از مقادیر پارامتر  $p$  کوچکتر باشند را باید جزء عوامل مؤثر در نظر گرفت و سایر پارامترها را حذف نمود. بنابراین

جدول ۳. نتایج اولیه حاصل از تحلیل آماری و آنالیز داده‌ها برای پاسخ کاهش حذف رنگ

Table 3. The results of statistical analysis for dye removal

منبع	مجموع مربعات	Df	میانگین مربعات خطا	پارامتر f	پارامتر p بر اساس میزان احتمال ۹۵ درصد	قابل اهمیت
مدل	۴۳۲۳/۵۶	۹	۴۸۰/۳	۹۶۰/۶	۰/۰۰۰۱	قابل اهمیت
A-pH	۳۲۷/۴۵	۱	۳۲۷/۴۵	۶۴۵/۹	۰/۰۰۵۱	
B-H <sub>۲</sub> O <sub>۲</sub>	۳۰۵/۵	۱	۳۰۵/۵	۶۱۱	۰/۰۰۹۸	
C-Fe/H <sub>۲</sub> O <sub>۲</sub>	۴۳۶/۱۵	۱	۴۳۶/۱۵	۸۷۲/۳	۰/۰۰۶۵	
AB	۴۰۶/۸۷	۱	۴۰۶/۸۷	۸۱۳/۷۴	۰/۰۰۲۰	
AC	۳۹۰/۵۴	۱	۳۹۰/۵۴	۷۸۱/۰۸	۰/۰۰۲۲	
BC	۱۱۱/۲۶	۱	۱۱۱/۲۶	۲۲۲/۵۲	۰/۰۰۰۲	
A <sup>۲</sup>	۶۲۱/۱	۱	۶۲۱/۱	۱۲۴۲/۲	۰/۰۰۴۸	
B <sup>۲</sup>	۸۷۱/۱	۱	۸۷۱/۱	۱۷۴۲/۲	۰/۰۰۹۴	
C <sup>۲</sup>	۱/۵۶	۸	۰/۱۹۵	۰/۳۹	۰/۰۰۲۴	
باقیمانده	۶/۲۵	۴	۱/۵۶			
عدم تناسب	۵/۸۹	۴	۱/۴۷	۵/۳۶۲۵	۰/۰۶۱۴	ناچیز
خطای خالص	۰/۹۵	۴	۰/۲۴			
مجموع مربعات تصحیح شده	۴۳۳۹/۶۳	۱۷				

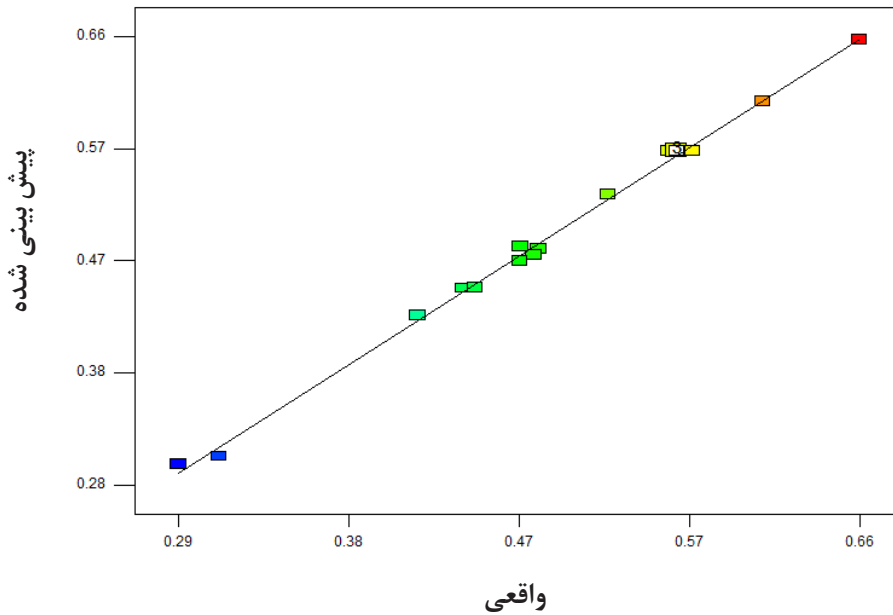
آن است. در شکل ۲-ب، در غلظت‌های مختلف H<sub>۲</sub>O<sub>۲</sub>، با افزایش pH، درصد حذف رنگ افزایش یافته است که عدم تداخل این دو پارامتر را تأیید می‌کند. علت افزایش بازده حذف رنگ، این است که به دلیل تشکیل ماده Fe(H<sub>۲</sub>O)<sup>۲+</sup> در pH های پایین، کاهش کمتری در رنگ مشاهده می‌شود. Fe(H<sub>۲</sub>O)<sup>۲+</sup> با H<sub>۲</sub>O<sub>۲</sub> وارد واکنش شده و موجب کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۱۷].

شکل ۳-الف، اثر تغییرات pH و Fe/H<sub>۲</sub>O<sub>۲</sub> را بر روی درصد حذف رنگ نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، در نسبت‌های پایین Fe/H<sub>۲</sub>O<sub>۲</sub>، درصد حذف رنگ در مقدار پایین pH بیشتر از مقدار

با توجه به نزدیکی مقدار  $R_{pred}^2$  و  $R_{adj}^2$  که به ترتیب ۰/۹۶۵۴ و ۰/۹۹۳۰ هستند، می‌توان گفت مدل از دقت خوبی برخوردار است. شکل ۱ که نتایج واقعی در برابر پیش‌بینی نرم‌افزار را نشان می‌دهد که مهر تاییدی بر این مطلب می‌باشد.

به منظور بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی نمودارهای تداخلی و کانتور ارائه شده است تا تأثیر پارامترها همزمان با تداخل آن‌ها نشان داده شود. شکل‌های ۲ تا ۴ تأثیر متقابل پارامترهای عملیاتی pH، H<sub>۲</sub>O<sub>۲</sub>، Fe/H<sub>۲</sub>O<sub>۲</sub> را نشان می‌دهد. در نمودار ۲-الف مشاهده می‌شود که در pH های پایین درصد حذف رنگ در غلظت پایین بیشتر از غلظت بالای

### حذف رنگ



شکل ۱. نمودار نتایج واقعی آزمایشات در برابر پیش بینی نرم افزار برای پاسخ حذف رنگ

Fig. 1. Actual vs predicted results of dye removal

پایین  $H_2O_2$ ، درصد حذف رنگ با افزایش  $Fe/H_2O_2$  افزایش می یابد، زیرا مقادیر اضافی آهن نسبت به حالت بهینه با رادیکال های هیدروکسیل واکنش می دهد و موجب تولید  $Fe(OH)_2$  می شود. همچنین در مقادیر بالای  $H_2O_2$  و با افزایش  $Fe/H_2O_2$ ، به عنوان رباینده رادیکال های هیدروکسیل عمل می کند و موجب کاهش سرعت جذب رادیکال های هیدروکسیل شده که در نهایت منجر به افزایش حذف رنگ می شود [۱۷].

#### ۳-۱- نتایج بهینه سازی و سینتیک

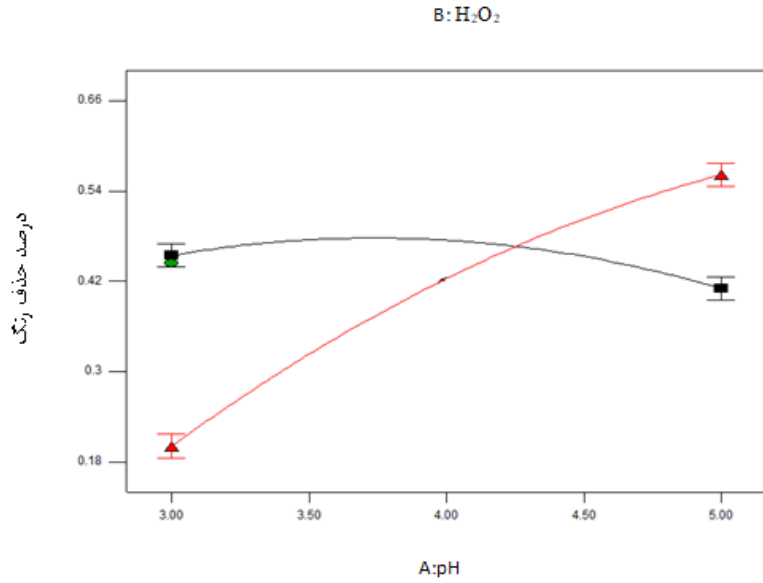
شرایط بهینه به دست آمده از طراحی باکس-بنکن به صورت  $pH = 3.06$ ،  $H_2O_2 = 8/88 (ml)$  و  $Fe/H_2O_2 = 0/1$  با هدف بیشترین میزان حذف رنگ برابر ۷۹/۵ درصد توسط نرم افزار پیشنهاد شد. آزمایش در این شرایط بررسی شد و بازدهی حذف ۷۲/۵ درصد به دست آمد که به دلیل خطای آزمایشگاهی قابل پذیرش است.

به منظور بررسی سینتیک حذف رنگ، در شرایط بهینه به دست آمده، آزمایش مجدد انجام شد و هر ۱۰ دقیقه نمونه گیری انجام شد و میزان حذف

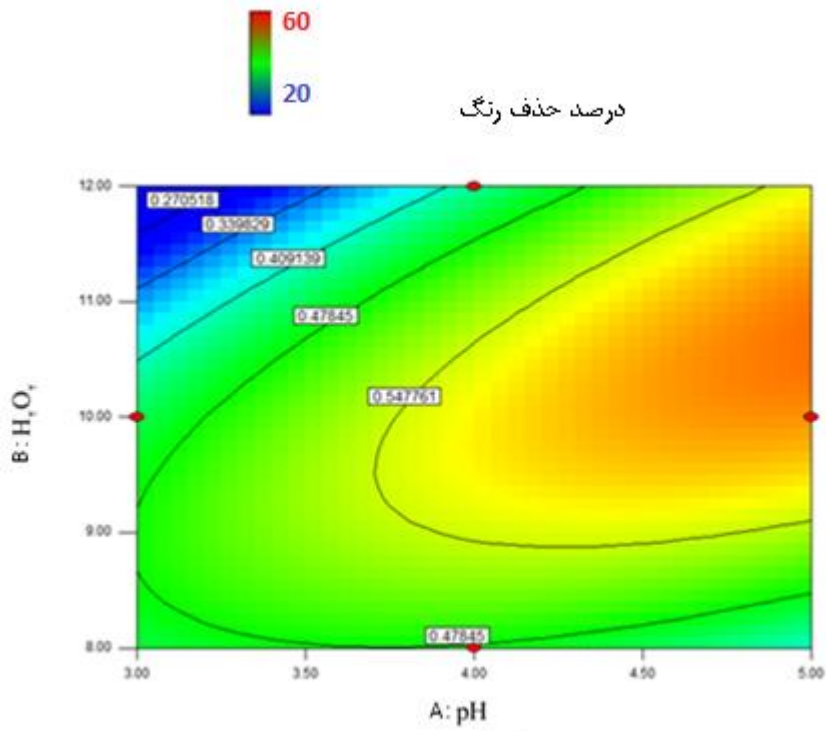
بالای آن است اما در نسبت های بالای  $Fe/H_2O_2$ ، درصد حذف رنگ در مقدار بالای  $pH$  کمتر از حد پایین آن است. در شکل ۳-ب مشاهده می شود، شیب نمودار حذف رنگ در نسبت های مختلف  $Fe/H_2O_2$  با افزایش  $pH$ ، مشابه نمی باشد که موجب ایجاد تداخل میان این دو پارامتر می شود. در حد پایین  $pH$ ، درصد حذف رنگ افزایش می یابد. با افزایش آهن دو ظرفیتی به دلیل تمایل رادیکال های هیدروکسیل به انجام واکنش اکسایش-کاهش با  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  میزان راندمان حذف افزایش می یابد و میزان تولید رادیکال هیدروکسیل به بالاترین مقدار خود می رسد. در حد بالای  $pH$ ، درصد حذف کاهش می یابد. در این محدوده از  $pH$ ، در اثر ناپدید شدن  $H^+$  تجزیه  $H_2O_2$  محدود می گردد و  $OH^-$  کمتری تولید می شود [۲].

شکل ۴-الف، اثر تغییرات  $H_2O_2$  و  $Fe/H_2O_2$  را بر روی درصد حذف رنگ نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، در نسبت های پایین  $Fe/H_2O_2$ ، درصد حذف رنگ در مقدار پایین  $H_2O_2$  بیشتر از مقدار بالای آن است اما در نسبت های بالای  $Fe/H_2O_2$ ، درصد حذف رنگ در مقدار بالای  $H_2O_2$  بیشتر از حد پایین آن است. در شکل ۴-ب، در حد





(الف)

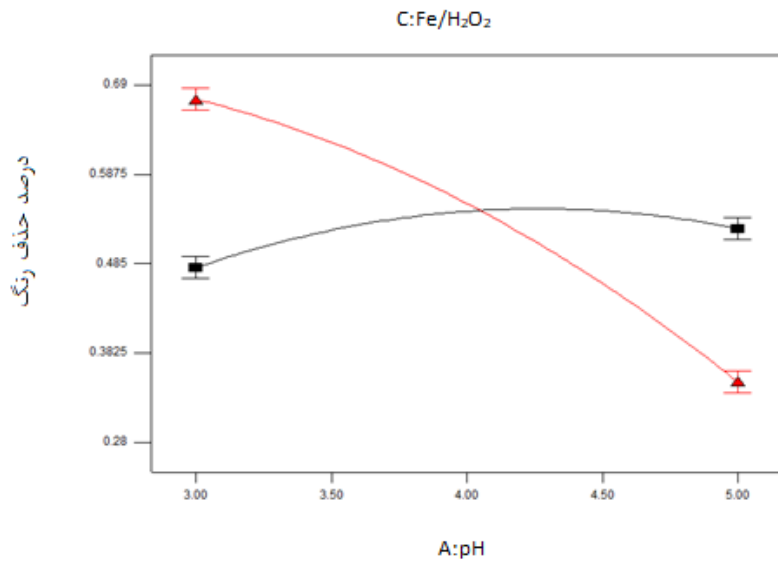


(ب)

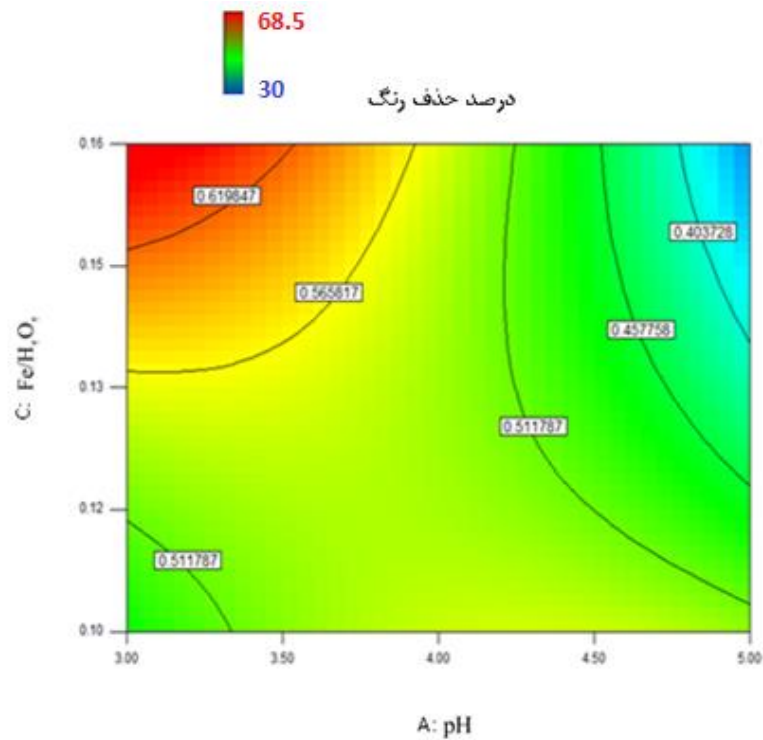
شکل ۲. الف) نمودار تداخلی اثر متقابل pH و غلظت  $H_2O_2$  (ب) نمودار کانتور اثر متقابل pH و غلظت  $H_2O_2$

Fig. 2. a) Interference diagram of the interaction of pH and  $H_2O_2$  concentration. b) Contour diagram of the interaction of pH and  $H_2O_2$  concentration





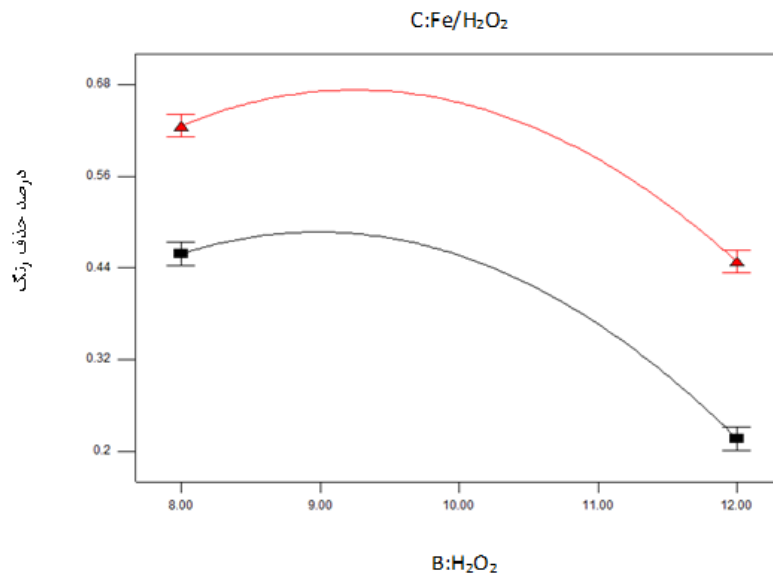
(الف)



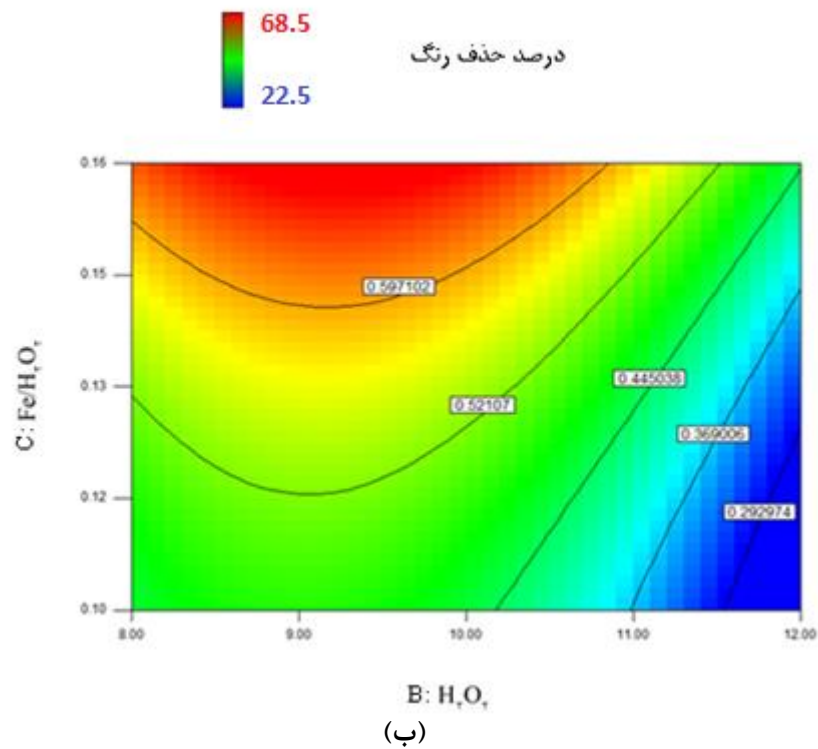
(ب)

شکل ۳. الف) نمودار تداخلی اثر متقابل pH و غلظت Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ب) نمودار کانتور اثر متقابل pH و غلظت Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Fig. 3. a) Interference diagram of the interaction of pH and Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration. b) Contour diagram of the interaction of pH and Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration



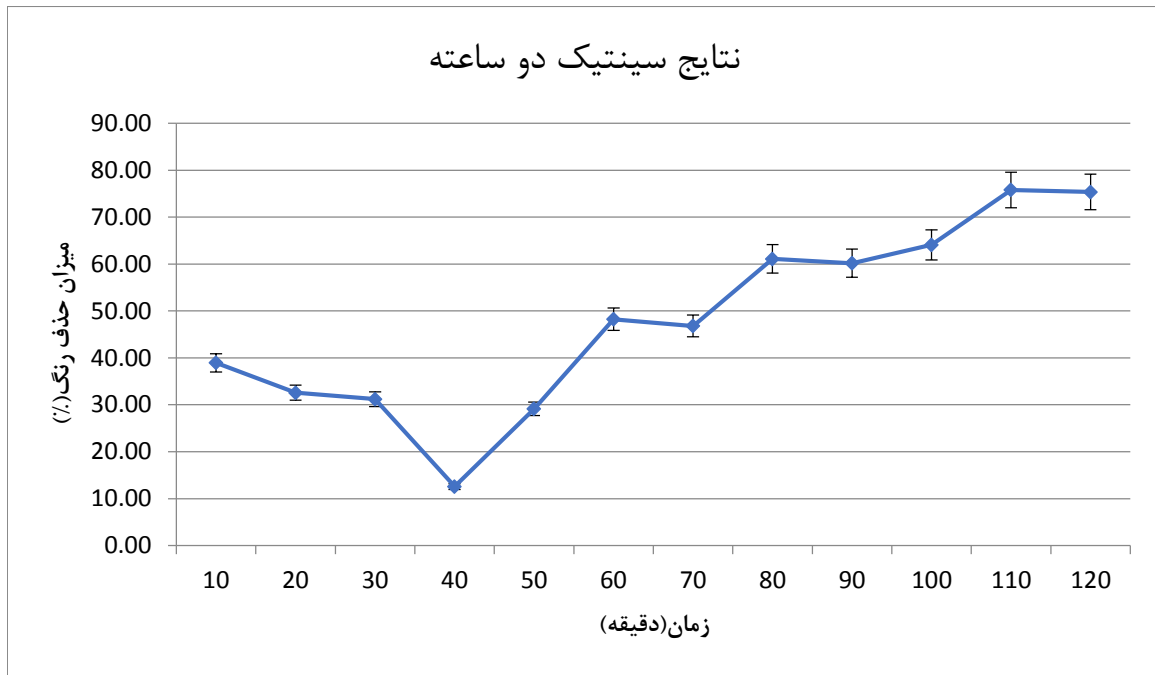
(الف)



(ب)

شکل ۴. الف) نمودار تداخلی اثر متقابل  $H_2O_2$  و غلظت  $Fe/H_2O_2$  ب) نمودار کانتور اثر متقابل  $H_2O_2$  و غلظت  $Fe/H_2O_2$

Fig. 4. a) Interference diagram of the interaction of  $H_2O_2$  and  $Fe/H_2O_2$  concentration. b) Contour diagram of the interaction of  $H_2O_2$  and  $Fe/H_2O_2$  concentration



شکل ۵. میزان حذف رنگ بر حسب زمان

Fig. 5. The effect of time on dye removal efficiency

رنگ نمونه‌ها تعیین شد. مطابق شکل ۵، در زمان‌های اولیه، میزان حذف رنگ به دلیل تخریب و تجزیه رادیکال‌های هیدروکسیل، کم است اما با افزایش زمان واکنش، مدت تماس  $H_2O_2$  و یون‌های آهن افزایش یافت که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتری شد، همین امر، میزان حذف رنگ را افزایش داد. احمدیان و همکاران، تصفیه شیرابه زباله را به روش فنتون بررسی کردند که در این مطالعه نیز با افزایش زمان واکنش تا ۱۵۰ دقیقه، بازدهی حذف رنگ افزایش یافت [۱۸].

رنگ نمونه‌ها تعیین شد. مطابق شکل ۵، در زمان‌های اولیه، میزان حذف رنگ به دلیل تخریب و تجزیه رادیکال‌های هیدروکسیل، کم است اما با افزایش زمان واکنش، مدت تماس  $H_2O_2$  و یون‌های آهن افزایش یافت که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتری شد، همین امر، میزان حذف رنگ را افزایش داد. احمدیان و همکاران، تصفیه شیرابه زباله را به روش فنتون بررسی کردند که در این مطالعه نیز با افزایش زمان واکنش تا ۱۵۰ دقیقه، بازدهی حذف رنگ افزایش یافت [۱۸].

#### ۴- نتیجه‌گیری

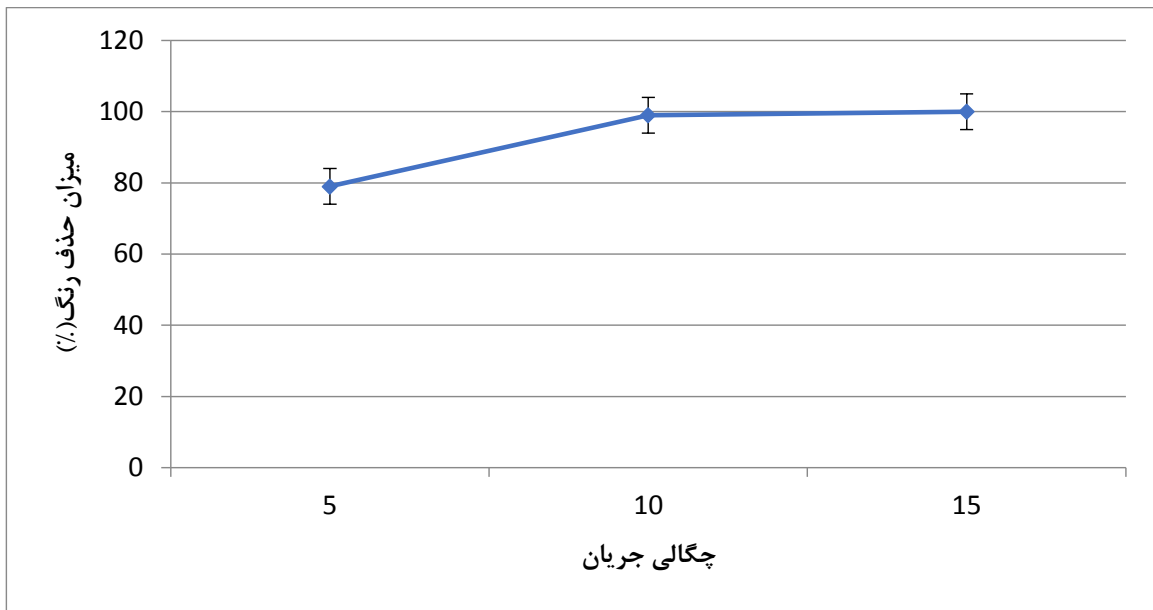
در این تحقیق روش فنتون و الکتروفنتون به عنوان روش تصفیه پساب واقعی مورد بررسی قرار گرفت.

در مرحله اول فرایند فنتون بررسی شد که نتایج آن به شرح زیر است:

- بررسی تأثیر پارامترها نشان داد که مهم‌ترین پارامتر غلظت  $H_2O_2$  است. از سوی دیگر بررسی تأثیر متقابل پارامترها نشان داد که دو پارامتر  $H_2O_2$  و  $Fe/H_2O_2$  و همچنین pH و  $Fe/H_2O_2$  به ترتیب بیشترین تداخل را دارند.
- براساس نتایج طراحی، مقادیر  $pH = 3/06$ ،  $Fe/H_2O_2 = 0/1$  و  $H_2O_2 = 8/88(ml)$  شرایط بهینه تعیین شد. در این شرایط بیشترین میزان حذف رنگ ۷۹/۵ درصد پی‌ش‌بینی شد و انجام آزمایش در شرایط واقعی بازدهی ۷۲/۵ درصد را نشان داد که این مقدار

#### ۳-۲ نتایج در روش الکتروفنتون

در روش الکتروفنتون برای شناسایی تأثیر دانسیته جریان بر روند حذف، از سه چگالی جریان  $(5 mA/cm^2)$ ،  $(10 mA/cm^2)$  و  $(15 mA/cm^2)$  استفاده شد. همانطور که ذکر شد سایر پارامترها در حالت بهینه فنتون  $pH = 3/06$ ،  $H_2O_2 = 8/88(ml)$  و  $Fe/H_2O_2 = 0/1$  تنظیم شد. تأثیر چگالی جریان در شکل ۶ نشان داده شده است. افزایش دانسیته جریان باعث افزایش مقدار یون آهن تولید شده از الکتروود می‌شود که بخشی از  $H_2O_2$  به این دلیل غیر فعال می‌شود، به همین دلیل میزان حذف رنگ افزایش قابل توجهی می‌یابد، به طوری که درصد حذف در چگالی جریان‌های



شکل ۶. تأثیر چگالی جریان بر میزان حذف رنگ

Fig. 6. The effect of current density on dye removal efficiency

### منابع

- [1] E. Hernández-Francisco, J. Peral, L. Blanco-Jerez, Removal of phenolic compounds from oil refinery wastewater by electrocoagulation and Fenton/photo-Fenton processes. *Journal of Water Process Engineering*, 19(2017) 96-100.
- [2] F. Stovar, H. Mirbloki, N. Abedinzadeh, Treatment of effluents containing petroleum pollutants by Fenton's new advanced oxidation method, National Conference on Research and Development in Civil Engineering, Architecture and New Urbanism, 2017, (In persian).
- [3] Available from: <https://www.abadan-petro.com/fa-IR/DouranPortal/4966/page/%D9%88%D8%A7%D8%AD%D8%AF-1100> --2020
- [4] M. Zhou, Q. Yu, L. Lei, G. Barton, Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation and Purification Technology*, 57(2) (2007) 380-387.
- [5] M. Behrozeh, M. Abbasi, Sh. Asfour, A Study of New

اختلاف با توجه به خطای آزمایشگاهی ( $|R^r - R_{adj}^r| < 0.04$ ) قابل قبول است.

• همچنین سینتیک حذف رنگ در شرایط بهینه بررسی شد که حذف رنگ با گذشت زمان افزایش یافت و در نهایت در زمان دو ساعت میزان حذف رنگ به حدود ۷۶ درصد رسید.

در مرحله دوم فرایند الکتروفنتون به عنوان فرایند اصلاح شده فنتون بررسی شد و نتایج نشان داد که:

• پارامتر چگالی جریان بر بازدهی حذف تاثیرگذار است و با افزایش چگالی جریان، بازدهی افزایش می‌یابد به نحوی که بیشترین درصد حذف رنگ در چگالی جریان  $10 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$  و  $15 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$  برابر ۱۰۰٪ به دست آمد

• این نتایج نشان داد که روش الکتروفنتون به عنوان یک روش الکتروشیمیایی در مقایسه با روش فنتون برای حذف کامل رنگ از پساب صنایع پتروشیمی مناسب می‌باشد که پیشنهاد می‌شود به صورت کامل برای حذف کلیه آلاینده‌های این پساب بررسی شود.

- 4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by Sono-Fenton Method. Korean Journal of Chemical Engineering, 25 (2008) 112-117.
- [13] M.S. Yalfani, S. Contreras, F. Medina, J. Sueiras, Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide. Applied Catalysis B: Environmental, 89(3) (2009) 519-526.
- [14] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, Chemical Engineering Journal, 183 (2012) 1-9.
- [15] M. Sidi, B. Aiti, Determination of Optimal pH and Oxidizing Ratio to Catalyst in Petroleum Wastewater Treatment by Electro-Fenton Method, Third National Conference on Recent Innovations in Chemistry and Chemical Engineering, 2017, (In persian).
- [16] M. Dehboodeh, A. Azari, F. Ghasemi, S. Fathi; Use of electro-Fenton process as pre-treatment of olefinic effluent and Taguchi statistical analysis. Fourth International Conference on Environmental Planning and Management, 2017, (In persian).
- [17] M. Fazeli, A.s.v. aghabalaei, Evaluation of effective parameters in the treatability, sludge production and biodegradability enhancement of cutting fluid wastewater by Fenton oxidation process. Third International Conference on New Findings in Agricultural Sciences, 2017, (In persian).
- [18] M. Ahmadian, et al., Municipal Leachate Treatment by Fenton Process: Effect of Some Variable and Kinetics. Journal of environmental and public health, 2013(2013)169682.
- and Combined Methods of Fenton Process for Different Wastewater Treatment, Fourth International Conference on Environmental Planning and Management, 2018, (In persian).
- [6] M. Radwan, M.G. Alalm, H.K. El-Etriby, Application of electro-Fenton process for treatment of water contaminated with benzene, toluene, and p-xylene (BTX) using affordable electrodes. Journal of Water Process Engineering, 31 (2009) 100837.
- [7] S. Khmer, N. Bahramifar, H. Younesi, Review of Fenton-based advanced oxidation processes in the degradation of biodegradable organic pollutants in wastewater, fourth International Conference on New Findings in Agricultural Sciences, Natural Resources and Environment, 2019, (In persian).
- [8] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(1) (2016) 762-787.
- [9] H. Zhang, H.J. Choi, C.P. Huang, Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. Journal of Hazardous Materials, 125(1) (2005) 166-174.
- [10] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(1) (2014) 557-572.
- [11] N.C. Fernandes, L.B. Brito, G.G. Costa, S.F. Taveira, M.S. Soares, G.A. Rodrigues, R.N. Marreto, Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box-Behnken design and ecotoxicity tests. Chemico-Biological Interactions, 291 (2018) 47-54.
- [12] P. Ranjit, K. Palanivelu, C.S. Lee, Degradation of<sup>2</sup>

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A. H. Rajabzadeh Nobakht, J. Toghiani, N. Fallah, Investigation of Effective Parameters on Dye Removal from Petrochemical Industry Effluents by Fenton and Electro-Fenton Methods, Amirkabir J. Mech Eng., 54(5) (2022) 947-960.

DOI: 10.22060/mej.2022.20585.7263



