

بهینه‌سازی فرایند الکتروفنتون با روش سطح پاسخ در حذف سرب و فنانتون مقاوم به تجزیه زیستی از خاک‌های آلوده

ملوس طباطبایی^۱، رویا مافی غلامی^{۲*}، مهدی برقی^۳ و علی اسرافیلی^۴

۱. دانشجوی دکتری گروه محیط زیست، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. دانشیار گروه محیط زیست، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. استاد تمام گروه فرایندهای محیط‌زیست، دانشگاه شریف، تهران، ایران.

۴. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

دریافت: شهریور ۱۴۰۱ بازنگری: آذر ۱۴۰۱ پذیرش: آذر ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1967655.2058



20.1001.1.17359937.1401.16.4.8.6

چکیده

این مطالعه به منظور به کارگیری فرایند الکتروفنتون به عنوان یک فرایند اکسایش الکتروشیمیایی، برای حذف سرب و فنانتون از خاک اطراف پالایشگاه نفت جنوب تهران انجام شده است. واکنشگاه مورد استفاده از نوع ناپیوسته با حجم مفید ۵۰۰ میلی لیتر با نرم افزار SolidWorks طراحی شد و الکترودهای گرافن به عنوان کاتد و آهن به عنوان آند (منبع تولید یون آهن دو ظرفیتی) بودند. طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ (RSM) انجام شد. متغیرهای مورد بررسی، pH محلول (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰)، زمان واکنش (۱/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۵۰ و ۶۲/۵ دقیقه)، غلظت هیدروژن پراکسید (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ %w/w) و جریان الکتریکی مستقیم (۰/۷۵، ۱/۵، ۲/۲۵، ۳، ۳/۷۵ A) بودند. در فرایند الکتروفنتون pH، غلظت هیدروژن پراکسید و سپس جریان الکتریکی بیشترین تاثیر و زمان کمترین تاثیر را بر حذف سرب و فنانتون داشتند. بالاترین درصد حذف سرب (۸۵/۴٪) در pH برابر ۸، H₂O₂ برابر با ۲ %w/w، جریان ۱/۵ A و زمان ۵۰ دقیقه و بالاترین درصد حذف فنانتون (۸۵/۹٪) در pH برابر ۶، H₂O₂ برابر با ۱/۵ %w/w، جریان ۲/۲۵ A و زمان ۳۷/۵ دقیقه به دست آمد. فرایند الکتروفنتون توانست سرب و فنانتون را از خاک اطراف پالایشگاه نفت به عنوان خاک مقاوم به تجزیه زیستی، حذف کند.

واژه‌های کلیدی: الکتروفنتون، سرب، فنانتون، حذف آلاینده‌ها از خاک، بهینه‌سازی.

همراه با نشت از تانک‌های ذخیره و فرایندهای استفاده و دفع فرآورده نفتی است [۷]. ته‌نشینی اتمسفریک، نشت هیدروکربن‌های نفتی از تانک‌های ذخیره زمینی، انتقال مواد نفتی، دفع پساب و غیره از سایر منابع آلوده‌کننده به هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در محیط هستند [۸]. یکی از مهم‌ترین ترکیب‌های آلی چندحلقه‌ای، فنانترو است. این ترکیب، یک ترکیب آروماتیک سه‌حلقه‌ای زاویه‌دار است. این ترکیب‌ها حساسیت‌زا بوده و تحت شرایط ویژه‌ای، خاصیت موتاژنی برای سامانه باکتری‌ها دارند [۲]. در بسیاری از صنایع، کاربرد هم‌زمان فلزهای سنگین و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای گزارش شده است که می‌توان به مجتمع‌های پتروشیمی و پالایشگاهی اشاره کرد. با استفاده از این ترکیب‌ها در فرایند تولید فرآورده، این آلاینده‌ها در محیط منتشر و موجب آلودگی محیط زیست می‌شوند. تاکنون روش‌های متفاوتی در راستای احیای خاک و حذف فلزهای سنگین و ترکیب‌های آلی فرار گزارش شده است که می‌توان به مطالعه چن^۱ و همکارانش (۲۰۱۵) اشاره کرد. آنان فلزهای سنگین را با روش زی‌پالایی^۲ و ترکیب‌های آلی را با پوسال^۳ کردن از خاک آلوده حذف کرده‌اند [۹]. اتاگانا^۴ و همکارانش (۲۰۰۹) طی مطالعه‌ای با استفاده از قارچ‌ها، خاک آلوده به فلزهای کروم و نیکل و فنانترو را پاک‌سازی کرده‌اند [۱۰].

مواد فعال سطح‌فعال^۵ شیمیایی برای افزایش جداسازی آلودگی‌ها از خاک مؤثر هستند، ولی به‌طور معمول در غلظت‌های بالا برای فعالیت میکروب‌ها سمی هستند. امروزه مطالعه‌های زیادی بر مواد سطح‌فعال انجام گرفته است، ولی اثر منفی این مواد و رها شدن آن‌ها از بستر جامداتی چون خاک گزارش نشده است [۱۱]. فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی، فرایندهایی هستند که با بهره‌گیری از جریان الکتریکی مستقیم، موجب اکسایش مستقیم و اکسایش غیرمستقیم آلاینده‌ها در فاز

خاک، محیط بی‌همتابی برای زندگی انواع حیات بشمار می‌آید. رفع آلودگی خاک از نقطه نظر زیست‌محیطی بسیار مهم است، چون خاک یک منبع نگه‌دارنده و یک صافی طبیعی برای آب‌های زیر زمینی، رشد و نمو و پرورش گیاهان و غیره است [۱]. آلودگی خاک از راه پساب‌ها و پسماندهای صنعتی از کارخانه‌ها خارج و وارد زمین می‌شوند. برای مثال، می‌توان به پساب‌های کارخانه‌هایی که با ترکیب‌های سربی و مسی سروکار دارند، پالایشگاه‌های تصفیه نفت خام و کارخانه‌های سازنده مواد پلاستیکی و مواد غذایی اشاره کرد [۲]. فلزهای سنگین موجود در این پساب‌ها، برای موجودات زنده سمی هستند، ولی بسیاری از این عناصر حتی در غلظت‌های بسیار کم برای سوخت و ساز سلول‌ها لازم هستند [۳]. حضور این عوامل در محیط‌زیست در دراز مدت، منجر به کاهش توان رشد، بقا و تولید مثل گیاهان و گیاه‌خواران می‌شود. در ضمن با توجه به تجمع این مواد در بدن (تجمع زیستی)^۱ و انتقال آن‌ها به مصرف‌کنندگان بعدی مانند انسان می‌تواند عوارض غیرقابل جبرانی را ایجاد کند [۴]. بیشتر فلزهای سنگین در واکنش‌های زیستی سلول‌های موجودات زنده تداخل ایجاد می‌کنند و حتی می‌توانند مانع پاره‌ای از این واکنش‌ها در سلول شوند. وجود فلزهای سنگین در پساب‌های شهری با اختلال در سامانه تصفیه موجب کاهش بازدهی و در موارد حاد موجب توقف فعالیت‌های زیستی سامانه‌های تصفیه می‌شود [۵]. یک گروه بزرگ از آلاینده‌های آلی خاک هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای هستند. مواد نفتی از هیدروکربن‌های خطی و حلقوی تشکیل شده‌اند [۶]. اثرهای سرطان‌زایی موتاژنی و تراوتوژنی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای بیش از اثر سمی آن‌ها است. به دلیل ویژگی آب‌گریزی هیدروکربن‌های آروماتیک، مقادیری از آن‌ها پس از احتراق بر غبار و ذره‌های کوچک جذب می‌شوند و با گردش هوا در محیط پخش و در اثر شستشو ته‌نشین می‌شوند. در مناطق صنعتی آلودگی به این ترکیب‌ها به‌طور معمول،

1. Biomagnification

2. Chen

3. Bioremediation

4. Compost

5. Atagana

6. Surfactant

از ۱۰ نقطه پالایشگاه انجام شد. خاک از عمق حدود ۲۰-۰ سانتی متری سطح زمین و از یک سطح ۲۰×۲۰ سانتی متری به مقدار یک کیلوگرم برداشت و به آزمایشگاه خاکشناسی استان تهران برای تعیین ویژگی‌های خاک ارسال شد (جدول ۱). در آزمایشگاه نمونه خاک‌های نقاط متفاوت با یکدیگر مخلوط شد. برای آماده‌سازی، نمونه خاک در دمای اتاق خشک و برای دستیابی به خاکی یکنواخت از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. برای حذف مواد آلی، خاک چندین مرتبه با استون صنعتی و در مرحله آخر با استون با درجه خلوص بیش از ۹۹٪ شسته و سپس، با آب مقطر برای حذف استون شستشو داده شد [۱۶]. سپس ۱۰ گرم نمونه خاک شسته شده در ارلن‌های ۲۵۰ میلی لیتری توزیع و به ترتیب از محلول فنانتون در استون و نمک سرب (Pb(NO₃)₂) در آب مقطر برای دستیابی به غلظت نهایی ۵۰۰ mg/kg فنانتون و سرب ۵۰ mg/kg در خاک، به نمونه‌های خاک افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت بر لرزاننده با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه قرار داده شدند تا استون تبخیر و خاک به طور کامل خشک شود. حد مجاز سرب و فنانتون برپایه حد مجاز محیط زیست به ترتیب ۲۰۰ و ۳۵ میلی گرم بر کیلوگرم در خاک مناطق مسکونی تعیین شده است [۱۷]. با توجه به جدول ۱، غلظت هر دو ماده در خاک از گستره مجاز عبور کرده است.

فرایند الکتروفنتون

از روش سطح پاسخ برای تعیین شرایط بهینه فرایند استفاده شد. متغیرهای مورد مطالعه در این بخش شامل pH محلول (۲، ۳، ۵، ۷، ۱۰)، زمان واکنش (۱۲/۵، ۲۵، ۳۷/۵، ۵۰، ۶۲/۵ دقیقه)، غلظت هیدروژن پراکسید (۰/۵ w/w، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵) و جریان الکتریکی مستقیم (A ۰/۷۵، ۱/۵، ۲/۲۵، ۳، ۳/۷۵) است که پیش از طراحی آزمایش با انجام آزمایش‌های مقدماتی، دامنه‌ای از متغیرها به دست آمد (جدول ۲).

مایع می‌شوند [۱۲]. یکی از فرایندهای الکتروشیمیایی مورد استفاده که امروزه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار دارد، فرایند اکسایش شیمیایی در حضور هیدروژن پراکسید است. استفاده هم‌زمان جریان الکتریکی با الکترودهای آهن و هیدروژن پراکسید منجر به تشکیل رادیکال هیدروکسیل می‌شود. این فرایند در بسیاری از منابع و مقاله‌های معتبر تحت عنوان فرایند الکتروفنتون نامیده می‌شود [۱۱]. زرین دوست^۱ و همکارانش (۲۰۰۶) طی مطالعه‌ای به بررسی تاثیر فعالیت میکروبی در افزایش بازده حذف سرب و مواد نفتی از خاک‌های آلوده به وسیله فرایند الکتروکینتیک پرداخته‌اند [۱۳]. تاو^۲ و همکارانش (۲۰۱۹) در طی مطالعه‌ای با هدف تخریب فنانتون با استفاده از Fe(III)-DED، فعال سازی با نور^۳ را تحت نور خورشید شبیه سازی شده، انجام دادند [۱۴]. زائو^۴ و همکارانش (۲۰۱۹) طی مطالعه‌ای به حذف PAH در خاک‌های آلوده با اکسایش فتون پرداخته‌اند [۱۵]. برپایه توضیحات ارائه شده، هدف از این مطالعه، استفاده از فرایند الکتروفنتون به عنوان یک فرایند اکسایش الکتروشیمیایی، برای تخریب، تجزیه و معدنی سازی ترکیب آلی در راستای پاک سازی خاک آلوده اطراف پالایشگاه نفت جنوب تهران به سرب و فنانتون از خاک است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

فنانتون با خلوص بالای ۹۸ درصد از شرکت مرک و نمک فلز سنگین سرب (Pb(NO₃)₂) با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت سیگما آلد ریج خریداری شدند.

آماده سازی خاک

با توجه به اینکه آلودگی خاک در مناطق پالایشگاهی به صورت نقطه‌ای است، نمونه بردای به صورت تصادفی مرکب و

1. Zarin doost

2. Tao

3. Photoactivation

4. Zhao

برای تنظیم pH از کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ و ۱ نرمال استفاده شد. هیدروژن پراکسید در سه مرحله، به فاصله‌های زمانی ۳۰ دقیقه به نمونه افزوده شد و در پایان مرحله سوم به مدت ۲ ساعت با لرزاننده رفت و برگشتی با ۱۲۰ دور در دقیقه، تکان داده شد. تعلیقه به دست آمده به ظروف تخت منتقل شد تا در دمای طبیعی آزمایشگاه و در هوا خشک شود. فرایند الکتروفنتون در حذف فنانترن و سرب در ۳۰ آزمایش بهینه شد (جدول ۳). ضریب‌های R^2 و $R^2_{adjusted}$ برای تعیین کیفیت مدل چندجمله‌ای، به کار گرفته شد. واکنشگاه مورد استفاده از نوع ناپیوسته با حجم مفید ۵۰۰ میلی‌لیتر و مجهز به الکترودهای آهن به‌عنوان آند (منبع تولید یون آهن دو ظرفیتی) و گرافن (به‌عنوان کاتد) با ابعاد 2×10 سانتی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر بود، با نرم‌افزار SolidWorks طراحی شد. جنس واکنشگاه از نوع پیرکس و تیره رنگ بود [۲ و ۵].

در پایان فرایند الکتروفنتون، مقادیر سرب و فنانترن با آزمایش تراوش آلودگی^۱ و برپایه استاندارد EPA-1311 انجام گرفت [۱۸]. برای انجام این آزمایش، خاک خرد و از الک ۰/۹۵ میلی‌متر عبور داده شد. برای اندازه‌گیری سرب و فنانترن، خاک با استفاده از محلول استون و با نسبت ۱ به ۲۰ به درون ظرف مخصوص تامبلر منتقل و ترکیب شدند و به مدت ۱۸ ساعت با سرعت ۳۰ دور بر دقیقه مخلوط شد. سپس با جداسازی فاز جامد و مایع غلظت آلودگی در محلول شستشو با انجام آزمایش جذب (دستگاه HPLC با مشخصات ستون تجزیه C18 ID, 250 mm، سرعت جریان ۱ میلی‌لیتر در دقیقه، حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر، طول موج آشکارساز ۲۲۰ نانومتر) تعیین شد.

جدول ۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

ردیف	عامل	مقدار	واحد	روش آزمایش
۱	رس	۳۲/۲	درصد	دستگاهی
۲	سیلت	۱۲/۲۸	درصد	دستگاهی
۳	شن	۵۵/۵۲	درصد	دستگاهی
۴	خلل و فرج	۶۶/۳	درصد	دستگاهی
۵	هدایت الکتریکی	۲۱۲	ms/cm	دستگاهی
۶	pH	۶/۸	-	دستگاهی
۷	کربن آلی	۱/۴۳	درصد	دستگاهی
۸	مواد آلی	۴۶/۸۳	درصد	دستگاهی
۹	نیترژن	۳/۱	mg/kg	فتومتر شعله‌ای
۱۰	فسفر	۰/۷	mg/kg	فتومتر شعله‌ای
۱۱	سدیم	۵۸	mg/kg	فتومتر شعله‌ای
۱۲	کلسیم	۷۸	mg/kg	فتومتر شعله‌ای
۱۳	آهن	۳۵۴/۶	mg/kg	جذب اتمی
۱۴	نیکل	۱۱/۷۵	mg/kg	جذب اتمی
۱۵	مس	۱۴/۶۷	mg/kg	جذب اتمی
۱۶	روی	۲۴۱	mg/kg	جذب اتمی
۱۷	کادمیوم	۱۰۰/۳	mg/kg	جذب اتمی
۱۸	سرب	۴۶۶	mg/kg	جذب اتمی
۱۹	TPH	۱۱۵۰۰	mg/kg	HPLC
۲۰	فنانترن	۵۸۶	mg/kg	HPLC

جدول ۲ گستره متغیرهای مورد بررسی در فرایند الکتروفنتون

کد	نام	واحد	متغیر			
			پایین	بالا	- α	+ α
A	pH	-	۴	۸	۲	۱۰
B	H ₂ O ₂	ml/l	۱	۲	۰/۵۰	۲/۵۰
C	جریان الکتریکی	A	۱/۵	۳	۰/۷۵	۳/۷۵
D	زمان	min	۲۵	۵۰	۱۲/۵۰	۶۲/۵۰

1. Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)

جدول ۳ شرایط آزمایش کاربرد فرایند الکتروفتون در حذف سرب و فنانترن مقاوم به تجزیه زیستی از خاک‌های آلوده

شماره آزمایش	متغیر		
	pH	H ₂ O ₂ (W/W)	جریان الکتریکی مستقیم (A)
۱	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۲	۴	۲	۳٫۰۰
۳	۸	۲	۱٫۵۰
۴	۴	۱	۳٫۰۰
۵	۸	۱	۱٫۵۰
۶	۴	۱	۱٫۵۰
۷	۶	۱٫۵	۳٫۷۵
۸	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۹	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۱۰	۶	۱٫۵	۰٫۷۵
۱۱	۴	۲	۱٫۵۰
۱۲	۸	۲	۳٫۰۰
۱۳	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۱۴	۸	۲	۳٫۰۰
۱۵	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۱۶	۶	۰٫۵	۳٫۷۵
۱۷	۴	۱	۱٫۵۰
۱۸	۸	۱	۳٫۰۰
۱۹	۸	۲	۱٫۵۰
۲۰	۸	۱	۳٫۰۰
۲۱	۸	۲٫۵	۳٫۷۵
۲۲	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۲۳	۱۰	۲	۱٫۵۰
۲۴	۴	۲	۳٫۰۰
۲۵	۴	۱٫۵	۲٫۲۵
۲۶	۲	۱٫۵	۳٫۷۵
۲۷	۶	۱٫۵	۳٫۷۵
۲۸	۶	۱	۲٫۵۰
۲۹	۶	۱٫۵	۳٫۷۵
۳۰	۸	۱	۲٫۵۰

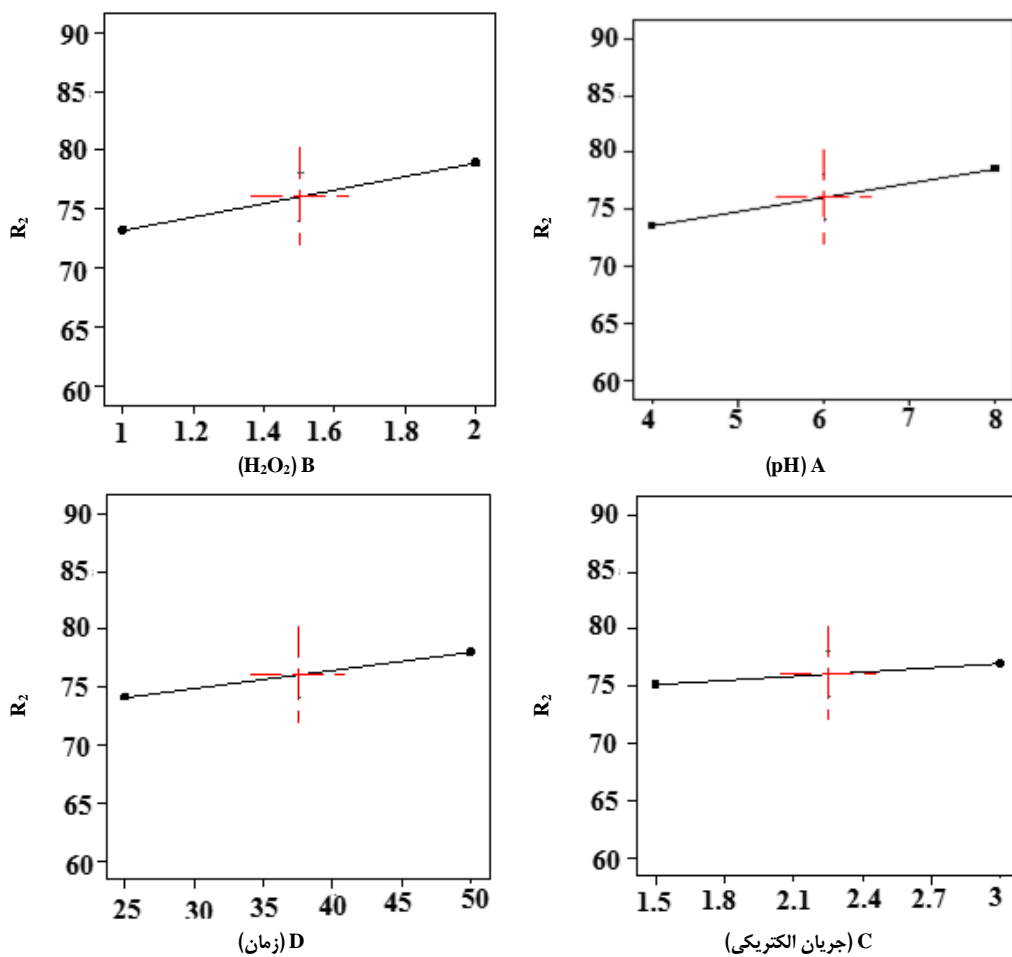
نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های آزمایش‌های طراحی شده با استفاده از نرم افزار Design Expert، به صورت نمودار و جدول تجزیه و تحلیل شد. برپایه جدول ۳، در حذف سرب، زمان و جریان الکتریکی با مقدار P برابر با ۰٫۱۰۸۵۷ و ۰٫۴۰۹۲ عامل معنی‌دار و تاثیرگذاری بر حذف سرب نبودند ($P > 0.05$). pH با مقدار F برابر با ۵۸۷/۱۸ و H₂O₂ با مقدار F برابر با ۶۶/۸۴ به ترتیب مهم‌ترین عامل‌های تاثیرگذار بر حذف سرب از خاک بودند. مدل بهبود یافته حذف سرب تحت تاثیر فرایند الکتروفتون، حذف از نوع معادله درجه دوم است که در معادله ۱ ارائه شده است.

$$R_2 = 76.05 + 2.5A + 2.87B + 62.25AB \quad (1)$$

که در آن R₂ بازده حذف، A متغیر pH، B متغیر H₂O₂ و AB رابطه متقابل A و B است.

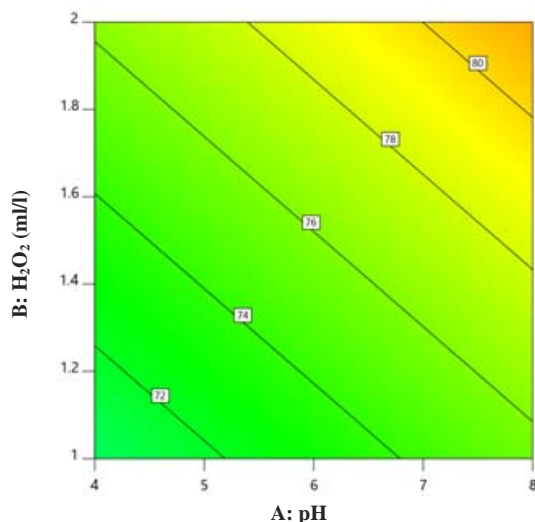
در حالت بررسی منفرد هر عامل، درصد حذف سرب با افزایش مقدار pH (شکل ۲-A) روندی افزایشی داشت و در pH ۸ برابر با ۸ بالاترین درصد حذف سرب را داشت. چنین روندی در مورد H₂O₂ (شکل ۲-B) و زمان (شکل ۲-D) نیز مشاهده شد و بالاترین درصد حذف در مقدار ۲ ml/l و ۵۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. در خصوص جریان الکتریسته، روند تغییرات محدود، ولی روند افزایشی درصد حذف با جریان الکتریسته قابل مشاهده بود. بالاترین درصد حذف سرب (۸۵/۴ درصد) در pH برابر ۸، میزان H₂O₂ برابر با ۲ w/w، جریان A ۱/۵ و زمان ۵۰ دقیقه به دست آمد (شکل ۳ و ۴).



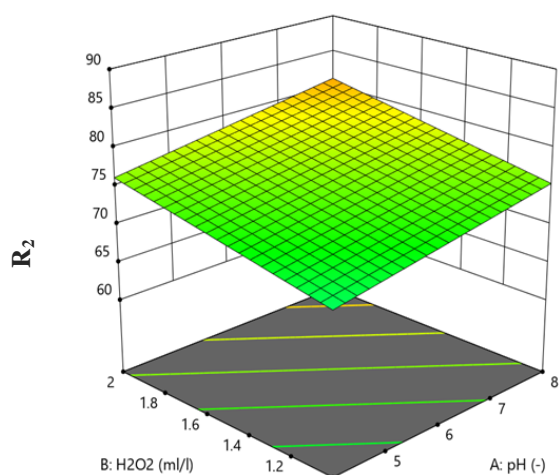
شکل ۲ نمودارهای تاثیر متغیرهای مستقل A (pH)، B (H_2O_2)، C (جریان الکتریکی) و D (زمان) بر درصد حذف سرب

تجربی با مقدار پیش‌بینی شده مدل همخوانی بالایی دارد. با توجه به جدول ۴، از بین ۴ متغیر مورد بررسی pH و H_2O_2 نقش تعیین‌کننده داشتند.

مقادیر ضریب وایازش (R^2) و ضریب وایازش تصحیح‌شده ($R^2_{adj.}$) برای مدل درجه دوم پیش‌بینی شده ۰/۸۲۲۳ و ۰/۸۱۱۱ بود. ضریب وایازش پیش‌بینی‌شده ($R^2_{pred.}$) توسط مدل نیز ۰/۸۰۸۵ بود که نشان‌دهنده آن است که مقادیر به‌دست‌آمده



شکل ۴ نمودار خطی هم‌تراز اثر عوامل pH و H₂O₂ بر درصد حذف سرب



شکل ۳ اثر متقابل pH و H₂O₂ بر حذف سرب با فرایند الکتروفتون

جدول ۴ تحلیل وردایی برای حذف سرب مقاوم به تجزیه زیستی با فرایند الکتروفتون

	مقدار P	مقدار F	میانگین مربع‌ها	درجه آزادی	مجموع مربع‌ها	منبع
با معنی	۰٫۰۱۲۴	۳٫۹۸	۱۱۵٫۲۲	۴	۴۶۰٫۸۹	مدل
	۰٫۰۳۱۶	۵۸۷٫۱۸	۱۵۰۰۰	۱	۱۵۰۰۰	A (pH)
	۰٫۰۱۴۹	۶۶٫۸۴	۱۹۷٫۹۲	۱	۱۹۷٫۹۲	B (H ₂ O ₂)
بی معنی	۰٫۴۰۹۲	۰٫۷۰۴۷	۲۰٫۳۹	۱	۲۰٫۳۹	C (جریان الکتریکی)
	۰٫۰۸۵۷	۳٫۲۰	۹۲٫۵۹	۱	۹۲٫۵۹	D (زمان)
با معنی	۰٫۰۴۱۳	۴۹٫۵۴	۷۶۶۵	۱	۱۰۰٫۲۲	AB
			۲۸٫۹۳	۲۵	۷۲۳٫۲۷	باقی‌مانده
بی معنی	۰٫۰۵۹۸	۴٫۱۸	۳۴٫۱۲	۲۰	۶۸۲٫۴۸	نقص برازش

(۲)

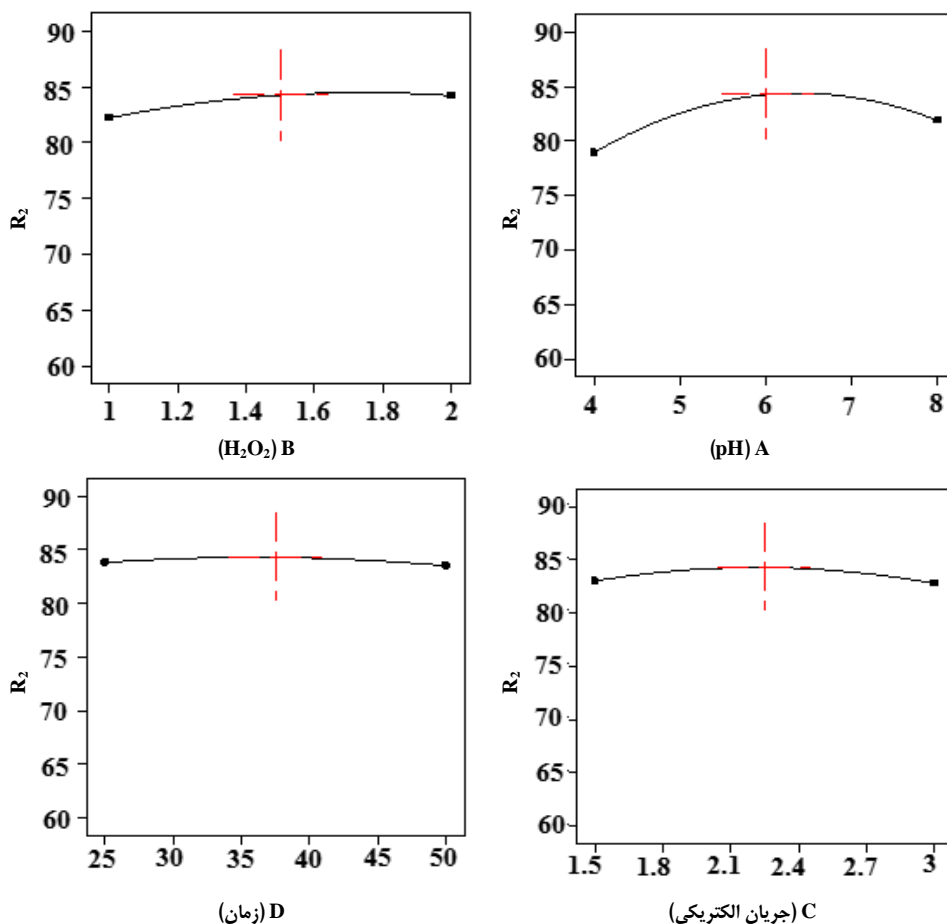
$$R_1 = 84.27 + 1.47A + 0.99B - 3.86A^2 - 1.05B^2 + 32AB$$

که در آن A² اثر توانی متغیر pH و B² اثر توانی متغیر H₂O₂ هستند. با توجه به شکل A-۵ و B-۵، نمودارهای pH و H₂O₂ شیب بالاتری در مقایسه با جریان الکتریکی و زمان داشتند به این ترتیب با افزایش میزان pH تا گستره ۶٪ حذف افزایش یافت و سپس کاهش پیدا کرد. با توجه به شکل B-۵

در حذف فناترن (جدول ۴)، زمان و جریان الکتریکی عامل معنی‌داری نبودند (P > ۰٫۰۵)، ولی pH و H₂O₂ تاثیرگذار بودند (P < ۰٫۰۵) که با توجه به مقدار F، سطح pH مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر حذف فناترن از خاک، طی فرایند الکتروفتون بود. مدل بهبودیافته حذف فناترن با فرایند الکتروفتون از نوع معادله درجه دوم است که در معادله ۲ ارائه شده است. برپایه این معادله، pH و H₂O₂ اثر تداخلی (AB) داشتند.

شرایط برای بالاترین درصد حذف فنانترن (۸۵/۹) در pH برابر ۶، مقدار H_2O_2 برابر با ۱/۵ %w/w، جریان A ۲/۲۵ و زمان ۳۷/۵ دقیقه به دست آمد (شکل‌های ۶ و ۷).

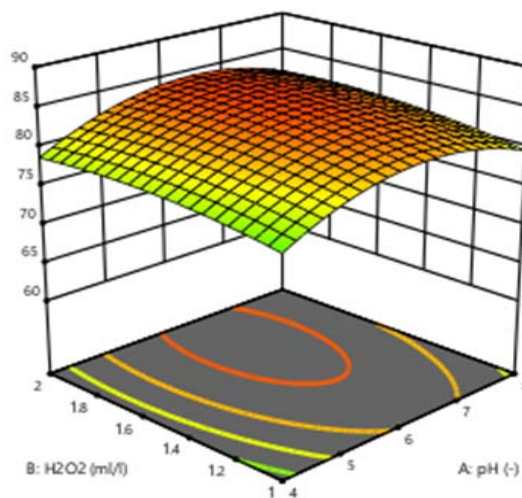
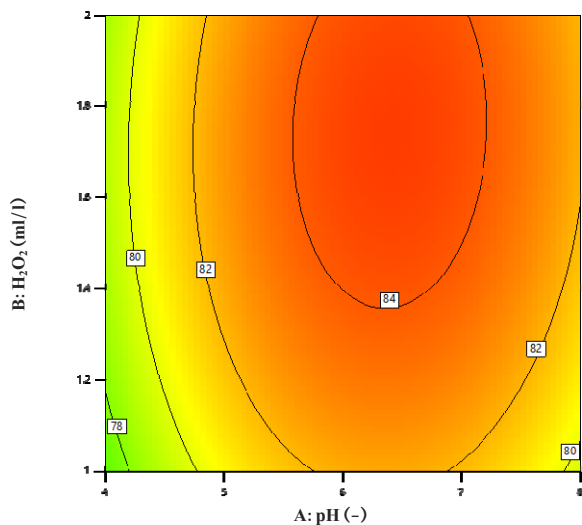
در مورد H_2O_2 روند افزایش درصد حذف با افزایش این شاخص با شیبی ملایمی قابل مشاهده است. بالاترین درصد حذف فنانترن در گستره ۲/۱ تا ۲/۴ A (شکل ۵-C) و نزدیک ۴۰ دقیقه اندازه‌گیری شد (شکل ۵-D). به این ترتیب بهترین



شکل ۵ نمودارهای تاثیر متغیرهای مستقل A (pH)، B (H_2O_2) ، C (جریان الکتریکی) و D (زمان) بر درصد حذف فنانترن

ضریب وایازش پیش بینی شده توسط مدل R^2_{Pred} نیز ۰/۹۴۶۰ بود که همخوانی بین مقدار پیش‌بینی شده و مقدار به دست آمده را نشان می‌دهد (جدول ۵).

مقادیر ضریب وایازش (R^2) و ضریب وایازش تصحیح شده یا R^2_{adj} برای مدل درجه دوم پیش‌بینی شده ۰/۹۸۱۰ و ۰/۹۴۶۰ بود.



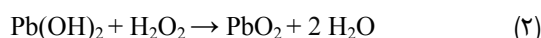
شکل ۷ نمودار خطی هم‌تراز اثر عوامل pH و H_2O_2 بر درصد حذف

شکل ۶ اثر متقابل pH و H_2O_2 بر حذف فنانتون در فرایند الکتروفتون

سرب

جدول ۵ تحلیل وردایی برای حذف فنانتون مقاوم به تجزیه زیستی با فرایند الکتروفتون

	مقدار P	مقدار F	میانگین مربع‌ها	درجه آزادی	مجموع مربع‌ها	منبع
با معنی	$0.0001 >$	۸,۵۰	۳۷,۹۷	۱۴	۵۳۱,۵۵	مدل
	۰,۰۰۳۹	۱۱,۶۰	۵۱,۸۰	۱	۵۱,۸۰	A (pH)
	۰,۰۳۵۷	۵,۳۳	۲۳,۸۰	۱	۲۳,۸۰	B (H_2O_2)
بی معنی	۰,۷۸۳۲	۰,۰۷۸۴	۰,۳۵۰۴	۱	۰,۳۵۰۴	C (جریان الکتریکی)
	۰,۷۲۵۸	۰,۱۲۷۷	۰,۵۷۰۴	۱	۰,۵۷۰۴	D (زمان)
	۰,۷۰۱۸	۰,۱۵۲۴	۰,۰۱۶	۱	۰,۶۸۰۶	AB
	۰,۰۹۸۴	۳,۱۱	۱۳,۸۸	۱	۱۳,۸۸	AC
	۰,۵۸۶۴	۰,۳۰۹۱	۱,۳۸	۱	۱,۳۸	AD
	۰,۳۷۶۸	۰,۸۲۹۵	۳,۷۱	۱	۳,۷۱	BC
	۰,۷۰۱۸	۰,۱۵۲۴	۰,۶۸۰۶	۱	۰,۶۸۰۶	BD
	۰,۴۱۴۲	۰,۷۰۵۳	۳,۱۵	۱	۳,۱۵	CD
با معنی	$0.0001 >$	۹۱,۲۶	۴۰۷,۶۶	۱	۴۰۷,۶۶	A^2
	۰,۰۲۰۵	۶,۷۱	۲۶,۹۶	۱	۲۶,۹۶	B^2
	۰,۰۰۳۸	۱۱,۷۴	۵۲,۴۴	۱	۵۲,۴۴	C^2
بی معنی	۰,۱۴۵۲	۲,۳۶	۱۰,۵۵	۱	۱۰,۵۵	D^2
			۴,۴۷	۱۵	۶۷,۰۱	باقی مانده
بی معنی	۰,۶۷۷۹	۰,۷۶۳۹	۴,۰۱	۱۰	۴۰,۰۷	نقص برازش



بالاترین درصد حذف سرب و فنانترون به ترتیب ۸۵/۴ و ۸۵/۹ بود که به ترتیب در pH ۸ و ۶ اتفاق افتاد. این موضوع می‌تواند یکی از دلایل عدم توانایی حذف کامل سرب و فنانترون در فرایند الکتروفنتون باشد، زیرا فرایند الکتروفنتون به‌طور عمومی در محلول‌های اسیدی با pH برابر با ۲ تا ۴ اتفاق می‌افتد [۲۳] و در گستره‌های بالاتر به‌ویژه بالای ۵ کارایی این فرایند به دلیل ناپایداری و قابلیت تبدیل سریع H_2O_2 به آب و کم‌شدن پتانسیل اکسایش یون هیدروکسیل، افزایش می‌یابد [۲۵]. همچنین، در pH بالاتر از ۴، یون‌های دو ظرفیتی آهن به صورت کلئیدی ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$) رسوب کرده و از جریان فرایند الکتروفنتون خارج می‌شود [۲۳]. پانیزا^۱ و همکارانش (۲۰۰۹) در استفاده از فرایند الکتروفنتون در تجزیه رنگ سنتزی، pH را به‌عنوان یکی از عامل‌های تاثیرگذار بر بازده حذف معرفی کردند. در pH اسیدی بازده فرایند الکتروفنتون نسبت به سایر pHها بالاتر بود [۲۶]. بررسی عامل‌های موثر بر حذف فنانترون و سرب (معادله‌های ۱ و ۲) نشان می‌دهد که pH و H_2O_2 اثر تداخلی یا برهم‌کنشی دارند. به‌بیان دیگر، اگر اثر یک عامل بر پاسخ در یک سطح ویژه در سطوح متفاوت عامل دیگر یکسان نباشد، آن دو عامل بر یکدیگر برهم‌کنش دارند. به این ترتیب، در مورد سرب، زمانی که pH در گستره ۶ تا ۸ (درصد حذف ۸۲ تا ۸۴) باشد، افزایش سطح H_2O_2 در گستره ۱/۶ تا ۲ میلی‌لیتر بر لیتر می‌تواند بر درصد حذف سرب تاثیرگذار باشد و در مورد فنانترون دامنه تغییر pH از گستره ۵ تا ۷ (درصد حذف ۷۸ تا ۸۰) موجب افزایش تاثیرگذاری بیشتر H_2O_2 بر درصد حذف فنانترون می‌شود و بازدهی را افزایش می‌دهد، ولی خارج از این گستره‌ها، افزایش سطح H_2O_2 تاثیر مشخصی بر درصد فنانترون ندارد. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که در حالت ترکیب عامل‌های مورد آزمایش، افزایش جریان الکتریکی تا گستره ۲ A

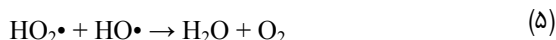
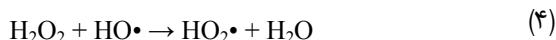
با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده، از بین عامل‌های pH، H_2O_2 ، جریان الکتریکی و زمان، دو عامل pH و H_2O_2 بیشترین تاثیر را بر درصد حذف سرب و فنانترون داشتند. اساس فرایند الکتروفنتون بر فرایند اکسایش پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های بسیار قوی هیدروکسیل ناشی از تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست آهن دو ظرفیتی بر پایه واکنش ۱ استوار است [۱۹]. این رادیکال در فرایند الکتروفنتون موجب تخریب غیرانتخابی آلاینده‌هایی می‌شود که روش‌های متداول تصفیه مانند روش‌های زیستی قادر به حذف آلاینده نیست [۲۰]. الکتروود آند آهن، یون‌های Fe^{2+} را آزاد می‌کند و هم‌زمان در سطح الکتروود کاتد مولکول‌های آب کاهش می‌شود. با وارد کردن H_2O_2 به واکنشگاه، واکنش فنتون رخ می‌دهد، همچنین، کاهش مداوم یون‌های فریک در سطح کاتد، موجب دوباره‌سازی یون‌های فرو می‌شود. چنین روندی در واکنش ۱ قابل مشاهده است [۲۱].



در این فرایند و سایر فرایندهای الکتروشیمیایی، pH تاثیرگذارترین عامل در جریان فرایند است. در این مطالعه نیز pH تاثیرگذارترین عامل برای حذف سرب و فنانترون است. دلیل این موضوع را نیز می‌توان در تاثیر مستقیم این عامل در ثابت H_2O_2 ، مقادیر یون هیدروکسیل تولیدشده و نیز حالت آهن موجود در محلول دانست [۲۲]. در مورد سرب ($R_2 = 76.05 + 2.5 A + 2.87 B$) و فنانترون ($R_1 = 84.27 + 1.47 A + 0.99 B - 3.86 A^2 - 1.05 B^2 - 1.38 C^2$) رابطه سطح پاسخ فاقد جمله‌های دارای دو عامل بود که نشان‌دهنده عدم تاثیر اثر تداخلی در این فرایند است که می‌تواند ناشی از تاثیر شدید pH بر درصد حذف این ترکیبات باشد. همچنین، معادله‌های به‌دست‌آمده نشان‌دهنده رفتار غیرخطی مدل ارائه‌شده در مورد فنانترون نسبت به عامل سرب/ H_2O_2 یا فنانترون/ H_2O_2 است. حذف سرب از خاک با هیدروژن پراکسید در واکنش ۲ نشان داده شده است.

ماند کم را عاملی مثبت در بهره‌برداری از سامانه و کاهش مصرف انرژی معرف کردند [۲۹].

در مطالعه حاضر، H_2O_2 در سطوح ۰/۵، ۱، ۲ و ۲/۵ درصد در فرایند الکتروفنتون وارد شد که در مورد سرب و فناترن به ترتیب ۲% و ۱/۵ بالاترین کارایی را داشتند و در سطح بالاتر به دلیل ایفای نقش رباینده رادیکال، موجب مصرف رادیکال‌ها خواهد شد که روند آن طی واکنش‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. واکنش ۴ تاثیر مستقیم افزایش H_2O_2 و واکنش ۵ تاثیر غیرمستقیم این افزایش، در کاهش درصد حذف و در نتیجه مصرف یون هیدروکسید است [۲۳].



یکی از اهداف روش سطح پاسخ، تعیین شرایط بهینه برای انجام فرایندهایی مانند حذف سرب و فناترن از خاک پالایشگاه تهران به‌عنوان خاکی با قابلیت تجزیه زیستی اندک است. مقدار R^2 برای داده‌های حذف سرب و فناترن به ترتیب ۰/۸۲ و ۰/۹۸ به‌دست آمده که همخوانی مناسب بین داده‌های تجربی و به‌دست آمده از آزمایش و پیش‌بینی شده با نرم‌افزار را نشان می‌دهد. در جدول ۶ خطر غلظت سرب در خاک نشان داده شده است.

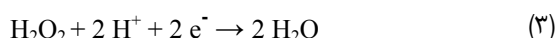
جدول ۶ ارزیابی خطر غلظت سرب در خاک (میلی‌گرم بر کیلوگرم)

فاکتور پوشش			سنجش اثر آلاینده
خوب	متوسط	ضعیف	
<۳۵	<۳۵	<۳۵	گستره بدون خطر
۲۳۰-۳۵	۲۳۰-۳۵	۲۳۰-۳۵	گستره امکان وجود خطر
>۲۳۰	>۲۳۰	>۲۳۰	گستره خطر فوری

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که فرایند الکتروفنتون با تولید الکتریکی آهن قادر به حذف سرب و فناترن بود. حذف

برای سرب و ۱/۵ A برای فناترن به دلیل انجام سایر واکنش‌های موازی، کارایی حذف سرب و فناترن کاهش یافت. در اثر افزایش جریان الکتریکی، انتشار دو گاز اکسیژن و هیدروژن از سطح آند و کاتد افزایش می‌یابد که خود عامل کاهش کارایی فرایند الکتروفنتون است. از طرف دیگر هیدروژن پراکسید در اثر افزایش جریان الکتریکی به آب تبدیل و از چرخه تجزیه خارج می‌شود (واکنش ۳). در جریان‌های پایین‌تر، یون آهن به اندازه کافی برای واکنش وجود ندارد [۲۴].



کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل که بازدهی فرایند الکتروفنتون وابسته به مقدار آن‌ها است در شدت جریان‌های بالا نیز گزارش شده است. برای مثال، می‌توان به پژوهش نصر اصفهانی^۱ و همکارانش (۲۰۱۶) در زمینه بررسی عملکرد فرایند الکتروفنتون در کاهش بار آلودگی پساب کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان اشاره کرد که افزایش شدت جریان بیش از 15 mA/cm^2 را عامل کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل معرفی کرد [۲۷]. ثمرقندی^۲ و همکارانش (۲۰۱۴) گزارش کردند که افزایش مقدار آهن اکسیدشده در شرایط جریان الکتریکی بالا و افزایش تولید رادیکال هیدروکسید ناشی از تجزیه هیدروژن پراکسید، عامل افزایش حذف سیانید در جریان فرایند الکتروفنتون در جریان الکتریکی بالا است [۲۸].

زمان در مورد هر دو آلاینده تاثیر معنی‌داری بر عملکرد الکتروفنتون نداشت، ولی در بررسی جداگانه هر عامل، در مورد فناترن روند به شکل خطی به‌تقریب صاف (شکل ۵-D) و در مورد سرب با افزایش زمان، درصد حذف نیز افزایش یافت که نشان می‌دهد از دیدگاه انرژی و نیز مدت زمان کم ماند، تجزیه فناترن در مقایسه با سرب به صرفه‌تر و سریع‌تر است. در مطالعه بدلیانس فلند کنیدی و کریستیان^۳ (۲۰۱۴) مدت زمان

1. Nasrasfahani

2. Samarkandi

3. Badianis Flend Kennedy and Christian

بالاترین درصد حذف سرب، ۸۵/۴ درصد، در pH برابر ۸، مقدار H_2O_2 برابر با ۲% w/w، جریان ۱/۵ A و زمان ۵۰ دقیقه ثبت شد. با توجه به نتیجه‌ها و اینکه فرآورده نهایی فرایند الکتروفنتون (هیدروژن پراکسید) ترکیبی دوست‌دار طبیعت است، می‌توان از این روش به‌منظور حذف دو آلاینده سرب و فنانترون از خاک مراکز صنعتی و نفتی استفاده کرد.

این دو ماده در pH قلیایی در گستره ۶ تا ۸ بالاتر بود. همچنین، کارایی حذف با افزایش سطح هیدروژن پراکسید و جریان، کاهش یافت. زمان، پایین‌ترین سطح تاثیرگذاری را در فرایند الکتروفنتون در حذف سرب و فنانترون از خاک مقاوم به تجزیه زیستی پالایشگاه تهران داشت. بالاترین درصد حذف فنانترون، ۸۵/۹ درصد، در pH برابر ۶، مقدار H_2O_2 برابر با ۱/۵% w/w، جریان الکتریکی ۲/۲۵ A و زمان ۳۷/۵ دقیقه و

مراجع

1. Nuralkyzy, B.; Wang, P.; Deng, X.; An, S.; Huang, Y.; Sustainability 13(21), 12020, 2021.
2. Li, D.; Li R.; Ding Z.; Ruan X.; Luo J.; Chen J.; Chemosphere 241,125039, 2020.
3. Rodrigues, S.M.; Römken, P.F.; "Human health risks and soil pollution", in: "Soil Pollution", Chapter 9, Edited by Duarte, A.C.; Cachada, A.; Rocha-Santos, T.; Elsevier, Amsterdam, 2018.
4. Budovich, L.S.; Caspian J Environ Sci 19(5),1009-15, 2021.
5. Qayyum, S.; Meng, K.; Pervez, S.; Nawaz, F.; Peng, C.; Main Group Metal Chem 42(1), 1-7, 2019.
6. Han, W.; Gao, G.; Geng, J.; Li, Y.; Wang, Y.; Chemosphere 197, 325-35, 2018
7. Naseri, M.; Vazirzadeh, A.; Kazemi, R.; Zaheri, F.; Food Chem 175, 243-48, 2015.
8. Warith, M.; Li, X.; Jin, H; Emirates J Engin Res 10(1), 1-14, 2005.
9. Chen, M.; Xu, P.; Zeng, G.; Yang, C.; Huang, D.; Zhang, J.; Biotechnology Advances 33(6), 745-55, 2015.
10. Atagana, H.I.; Afric J Biotechnol 8(21), 1-10, 2009.
11. Babayigit, A.; Boyen, H.G.; Conings, B.; MRS Energy Sust 5, 1-12, 2018.
12. Zhai, Y.; Chanana, A.; Baniya, S.; Zhang, C.; Nahata, A.; Vardeny, Z.V.; Nature Communications 8(1), 7-13, 2018.
13. Zarindoost, M.; Badkoubi, A.; Ganji Doost, H.; Shariatmadari, N.; Modares Engineering Journal 23, 53-65, 2006.
14. Tao, Y.; Brigante, M.; Zhang, H.; Mailhot, G.; Chemosphere 236, 124366-124372, 2019.
15. Zhao, X.; Qin, L.; Gatheru, Waigi, M.; Cheng, P.; Yang, B.; Wang, J.; Catalysts 9(7), 619-629, 2019.
16. Wu, B.; Guo, S; Zhang, L; Wang, S; Liu, D.;Cheng, Z.; Chemos 291, 132916, 2022.
17. Hydernia, B.; Fatehabad, Z.; "Soil pollution standards in the world and Iran", The fourth specialized conference and exhibition of environmental engineering in Tehran, 40-49, 2011.
18. EPA-Cincinnati; "Process design manual for land application of municipal sludge", US Environmental Protection Agency (EPA), USA, 1983.
19. Ruiz, E.J.; Arias, C.; Brillas, E.; Hernández-Ramírez, A.; Peralta-Hernández, J.; M Chemos 82(4), 495-501, 2011.
20. Erick, B.; Yung-Tse, H.; Ruth, Yu-Li, Y.; Water Res 3, 495-525. 2016
21. Bagheri, A.; Moussavi, G.; Iran J Health Environ 5(2), 143-56, 2012.
22. Britto, J.M.; Rangel, M.; Química Nova 31, 114-22, 2008.
23. Masomboon, N.; Ratanatamskul, C.; Lu, M.; J Hazard Mate 176(1-3), 92-98, 2010.
24. Nidheesh, P.; Gandhimathi, R.; Desalination 299, 1-15, 2012.
25. Babuponnusami, A.; Muthukumar, K.; Chem Engin J 183, 1-9, 2012.
26. Panizza, M.; Cerisola, G.; Water Research 43(2), 339-44, 2009.

27. Nasrasfahani, K.; Farhadian, M.; Soleimani Nazar, A.; J Petrol Res 91, 56-45, 2016.
28. Samarkandi, M.R.; Shabanloo, A.; Shamsi, K.; Mehr Alipour, J.; J Health 4, 303-293, 2014.
29. Badlians Flend Kennedy, K.; Christian, H.R.; Ecol 40, 188-177, 2014.

Optimization of electrofenton process in removal of lead and phenanthrene resistant to biodegradation from contaminated soils using response surface method

M. Tabatabai¹, R. Mafi Gholami^{2,*}, M. Borghei³ and A. Esrafil⁴

1. PhD Student of Department of Environment, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Environment, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Professor of Department of Environmental Processes, Sharif University, Tehran, Iran.
4. Associate Prof. of Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract: This study was performed to use the electrofenton process as an electrochemical oxidation process to remove lead and phenanthrene from soils around the oil refinery in south of Tehran. The reactor used (designed by SolidWorks software) was a discontinuous type with a useful volume of 500 ml and a graphene electrode as a cathode and an iron electrode as an anode (source of divalent iron ion production). The experiment was designed using the response surface methodology (RSM). Variable parameters were pH of the solution (2, 4, 6, 8 and 10), time of the reaction (12.5, 25.0, 37.5, 50.0 and 62.5 minutes), concentration of hydrogen peroxide (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 %w/w), and direct electrical current (0.75, 1.50, 2.25, 3.00 and 3.75 A). The highest percentage of lead removal, 85.4%, obtained at pH of 8, H₂O₂ concentration of 2 %w/w, direct electrical current of 1.5 A, and time of 50 minutes. Also, the highest percentage of phenanthrene removal, 85.95%, obtained at pH of 6, H₂O₂ concentration of 1.5 %w/w, direct electrical current of 2.25 A, and the time of 37.5 minutes. The obtained results showed that the electrofenton process was able to remove lead and phenanthrene from the soil around the oil refinery.

Keywords: Electrofenton, Lead, Phenanthrene, Removal of contaminants from soil, Optimization.