

حذف مقایسه‌ای مواد آلی فرار از محیط آبی با استفاده از ازن، آهن/پراکسید هیدروژن و ماورای بنفش/آهن/پراکسید هیدروژن

پریزاد رضائی بهبهانی وفا*، محمد یوسفی، شهرام ارزانی

گروه مهندسی شیمی، واحد آبادان، دانشگاه آزاد اسلامی، آبادان، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۷ فروردین ۱۴۰۲ دریافت پس از اصلاح: ۸ مرداد ۱۴۰۲ پذیرش نهایی: ۲۴ مرداد ۱۴۰۲	مواد آلی فرار (VOCها) از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های موجود در محیط‌های آبی می‌باشند که به دلیل سمیت بالا و مضرات فراوان بر سلامتی انسان و سایر موجودات باید به طور کامل از محیط‌های آبی حذف گردند. از بین روش‌های مطالعه شده بر روی حذف VOCها، فرآیندهای ازناسیون، Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ از بازدهی حذف بالایی برخوردار هستند. در این پژوهش حذف فنول از محیط آبی توسط فرآیندهای ازناسیون، Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. برای انجام آزمایش‌ها و تأثیر بر هم کنش بین پارامترها و تعیین شرایط بهینه، طراحی آزمایش به روش RSM انجام شد. کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط انجام شد. پارامترهای H_2O_2 ، Fe_2O_3 بر حسب میلی مولار و زمان واکنش (دقیقه) برای فرآیندهای Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ و پارامترهای pH، جریان گاز ازن و زمان واکنش برای فرآیند ازناسیون به عنوان پارامترهای اثرگذاری بالا بر درصد حذف شناخته شدند. در شرایط بهینه پارامترها با روش Fe/H_2O_2 حذف ۹۹ درصدی فنول از محلول‌های آبی و با روش فنتون $UV/Fe/H_2O_2$ حذف ۹۹/۳ و با فرآیند ازناسیون حذف ۹۹/۵ درصدی فنول حاصل گردید. مقایسه فرآیندهای Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ و ازناسیون نشان داد که هر سه فرآیند قابلیت حذف ترکیبات آلی فرار از پساب با بازده بالا را دارا می‌باشند، اما فرآیند ازناسیون در مدت زمان کمتری نسبت به فرآیندهای دیگر قادر به حذف آلاینده‌ها از پساب خواهد بود. با استفاده از روش RSM معادله درجه دوم با ضریب همبستگی بسیار بالایی برازش شد. مقادیر R^2 و $R^2(adj)$ مدل پیش‌بینی شده برای حذف فنول در فرآیند Fe/H_2O_2 به ترتیب ۹۵/۹۲٪ و ۹۲/۲۵٪ و در فرآیند $UV/Fe/H_2O_2$ به ترتیب ۹۶/۰۰٪ و ۹۲/۴۱٪ و در فرآیند ازناسیون به ترتیب ۹۵/۷۸٪ و ۹۱/۹۹٪ به دست آمد.

* عهده دار مکاتبات

parizad_re2005@yahoo.com

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

با رشد جوامع و تکنولوژی و صنایع مختلف، میزان فاضلاب‌های صنعتی حاوی آلاینده‌های سمی و خطرناک آلی نیز افزایش یافته که مشکلات زیادی را برای محیط زیست ایجاد کرده است. وجود آلاینده‌های مختلف آلی در محیط‌های آبی در سال‌های اخیر به یک مسئله مهم محیط زیستی تبدیل شده است [۱]. از این رو توسعه تکنولوژی‌های مؤثر برای کاهش و حذف ترکیبات سمی و خطرناک از آب و فاضلاب از جمله مسائل مهم در سطح جهان مطرح شده‌اند [۲، ۳]. ترکیبات آلی فرار (VOC) از جمله تولوئن، از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیستی هستند که باعث آلودگی آب و هوا می‌شوند. این ترکیبات از صنایع مختلف شیمیایی، نساجی، نفت و پتروشیمی به محیط انتشار می‌یابند. بیشتر VOCها برای انسان سمی و سرطان‌زا هستند مانند بنزن، فرمالدئید، وینیل کلرید، بی‌فنیل‌های پلی‌کلره و غیره، که توسط آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان به عنوان سم پروتوپلاسمی سرطان‌زا گروه ۱ طبقه بندی شده‌اند [۴]. به دلیل اثرات زیان‌بار این ترکیبات بر سلامت انسان و حیوانات، اثرات نامطلوب بر تجزیه و رشد گیاهان و تغییرات آب و هوا لازم است تا از انتشار این ترکیبات به هوا جلوگیری به عمل آید. در سال‌های اخیر قوانین محیط زیستی، فشارهای زیادی برای کم کردن انتشار این ترکیبات به محیط بر صنایع اعمال کرده است. به دلیل عوارض شدید و افزایش انتشار این ترکیبات، رها کردن VOCها به محیط با قوانین سخت‌گیرانه‌تری مواجه است. بر اساس شیوه‌نامه گوتوبورگ^۲ حداکثر انتشار ترکیبات فرار به محیط تا سال ۲۰۲۰ در کشورهای عضو اتحادیه اروپا باید نزدیک به نصف میزان انتشار آن در سال ۲۰۰۰ کاهش یابد [۵].

VOCها به دلیل سمیت بالا از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های موجود در محیط‌های آبی می‌باشند که به دلیل عوارضی مانند ایجاد سرطان، بیماری‌های چشم، حساسیت‌های پوستی، سردرد، خستگی، کاهش عملکرد ریه‌ها و تنگی نفس باید به طور کامل از محیط‌های آبی حذف گردند [۶].

ترکیبات آلی فرار (VOC) به دلیل درگیری آن‌ها در تشکیل تیرگی جو و سمیت بالقوه و سرطان‌زایی برای سلامتی انسان، مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۷]. با استفاده از

جذب [۵]، احتراق کاتالیزوری [۶] یا روش‌های بیولوژیکی [۸] تلاش‌های قابل توجهی در حذف VOCها، به ویژه VOCهای غلیظ متصاعد شده از کارخانه‌های صنعتی انجام شده است. VOCهای کم غلظت، به دلیل تعامل محدود آن‌ها با گونه‌های فعال، با این وجود، به سختی با یک روش تخریب می‌شوند. آن‌ها با متمرکز شدن با احتراق کاتالیزوری بعدی (فرآیند مصرف انرژی زیاد) به طور متداول از بین می‌روند. به علاوه، این روش‌ها هنوز نمی‌توانند شرایط محیطی متعددی مانند آلودگی هوای داخل را برآورده کنند. بنابراین، توسعه فرآیندهای آسان به سمت اکسیداسیون کامل VOCهای کم غلظت در شرایط ملایم با توجه به صرفه‌جویی در مصرف انرژی و ایمنی بسیار مطلوب است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر (AOP) H_2O_2 ، از جمله $[H_2O_2, Fe^{2+}]$ Fenton، UV / H_2O_2 ، $UV / Fenton$ و غیره، به فناوری‌های اساسی برای تصفیه فاضلاب تبدیل شده‌اند [۹-۱۴]. تولید درجا بسیار فعال، غیر خاص اما کوتاه مدت $HO\cdot$ از تجزیه H_2O_2 در گیر در این فرایندها، توسط اشعه ماورا بنفش یا Fe^{2+} ایجاد می‌شود [۲۱-۱۵]. رادیکال‌های $HO\cdot$ نقش اصلی در اکسیداسیون کارآمد آلاینده‌های آلی و حتی مواد معدنی آن‌ها به CO_2 دارند. جلب توجه است که $HO\cdot$ همچنین یک نوع فعال مهم برای تخریب VOC در دمای ملایم تحت تیمارهای VOCها و به طور گسترده مورد مطالعه، مانند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی (PCO) [۲۲] و اکسیداسیون کاتالیزوری با کمک ازن (OZCO) است [۲۳، ۲۴].

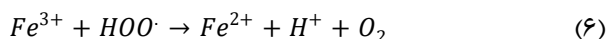
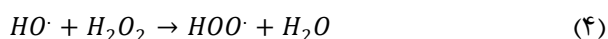
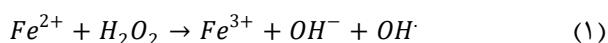
در چند پژوهش [۲۵-۲۷] تخریب بنزن، با استفاده از کاتالیزورهای مبتنی بر TiO_2 و MnO_2 همراه با تابش اشعه ماورا بنفش مطالعه شده است. کاتالیزورها از طریق PCO و OZCO رادیکال‌های $HO\cdot$ تولید می‌کنند تا بنزن به طور کامل حذف شود. با این وجود، فرآیند تولید $HO\cdot$ به شدت به خصوصیات سطح کاتالیزورها و رطوبت سیستم واکنش بستگی دارد [۲۵]. علاوه بر این، هم تجمع گونه‌های اکسید شده ناقصی که در طی واکنش ایجاد شده‌اند و هم مولکول‌های آب جذب شده در سایت‌های فعال کاتالیزورهای جامد به راحتی باعث غیرفعال شدن کاتالیزوری می‌شوند [۲۸].

برخی محققین از سیستم‌های بیوراکتور غشایی در جداسازی زیستی ترکیبات آلی فرار حاصل از فاضلاب

¹ Volatile organic compound

² Gotoborg

را دارند [۸-۱۰]. به طور کلی برای حذف مواد آلی از محلول‌های آبی روش‌های بیولوژیکی و اکسیداسیون شیمیایی مناسب می‌باشند اما هنگامی که آلاینده‌های آلی سمی و مقاوم باشند، روش بیولوژیکی آهسته و در حذف آلاینده‌ها ناکارآمد می‌باشد [۳۴]. از این رو در سال‌های اخیر فرآیندهای ازناسیون، $UV/Fe/H_2O_2$ و Fe/H_2O_2 که از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته محسوب می‌شود، به عنوان ابزار مؤثر و مناسبی برای حذف آلاینده‌های آلی مطرح شده‌اند. توانایی ازن^۱ در حذف آلاینده‌های آبی در سال ۱۸۸۶ توسط مریتنس کشف شد. ازن با ترکیبات آلی موجود در محیط آبی واکنش می‌دهد. ازن یک گاز ناپایدار است که ناگزیر در همان جایی که قرار است استفاده شود، باید تولید شود. یک کاربرد مهم ازن برای حذف آلودگی از جمله تصفیه فاضلاب [۳۵] و تصفیه گازهای خروجی [۳۶]، [۳۷] و همچنین میکروارگانسیم‌های غیرفعال‌کننده [۳۸] می‌باشد. همچنین تأیید شده است که ازن در اکسیداسیون آلاینده‌ها مؤثرتر از اکسیژن است. علاوه بر این، ازن تنها به اکسیژن تجزیه می‌شود و هیچ باقیمانده‌ای در آن باقی نمی‌ماند [۳۹]. ازن به دو طریق مختلف مستقیم و غیرمستقیم می‌تواند با مواد موجود در آب واکنش دهد که موجب می‌شود محصولات مختلفی تولید و با انواع مختلف سینتیک کنترل شود [۴۰، ۴۱]. در واکنش مستقیم آلاینده‌ها به طور مستقیم اکسید می‌شوند. واکنش غیرمستقیم شامل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد. این رادیکال‌ها بسیار ناپایدار بوده و بلافاصله با مولکول‌های دیگر واکنش می‌دهد. در فرآیند ازناسیون همواره دوگونه رادیکال ازن و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود. فرآیندهای $UV/Fe/H_2O_2$ و Fe/H_2O_2 در حضور هیدروژن پراکسید و یون‌های آهن انجام شده که منجر به تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌گردد که این رادیکال‌ها پتانسیل بالایی برای اکسیداسیون اکثر ترکیبات آلی و تبدیل به ترکیبات ساده مانند CO_2 و H_2O را دارند. این فرآیندها در دما و فشار محیط انجام می‌شوند [۱۲]. واکنش‌های (۱) تا (۶) مکانیزم فرآیند Fe/H_2O_2 را نشان می‌دهد [۱۳-۲۰].



پتروشیمی به نتایج مناسبی دست یافتند [۲۹]. همچنین به علت تشدید فرایند انتقال جرم با افزایش میدان گرانشی در بسترهای آکنده دوار، برخی مطالعات به مدل‌سازی انتقال جرم در جذب مواد آلی فرار در این بسترها پرداخته شد [۳۰].

در تحقیقات جدید، عملیات کاتالیزوری VOCها در دمای معمولی با فلزات نجیب طلا، نقره، پلاتین و پالادیم روی اتیل استات [۳۱] و استفاده از پلاسما غیر حرارتی برای حذف سیکلوهگزان به عنوان یک آلاینده سمی از هوا [۳۲] مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اخیراً از کاتالیزور توسعه‌یافته روی-فوم نیکل (D-NiO₁-δ/NF₃) عملکرد کاتالیزوری عالی برای ازن‌زنی تولوئن با بازده حذف ۱۰۰٪ در ۴۵۰ دقیقه، استفاده شده است [۳۳].

در پژوهش حاضر حذف فنول از محیط آبی توسط فرآیندهای ازناسیون، $UV/Fe/H_2O_2$ و Fe/H_2O_2 در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده و پارامترهای مؤثر بر آن نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایش‌ها و تأثیر بر هم کنش بین پارامترها و تعیین شرایط بهینه، طراحی آزمایش به روش RSM صورت پذیرفت.

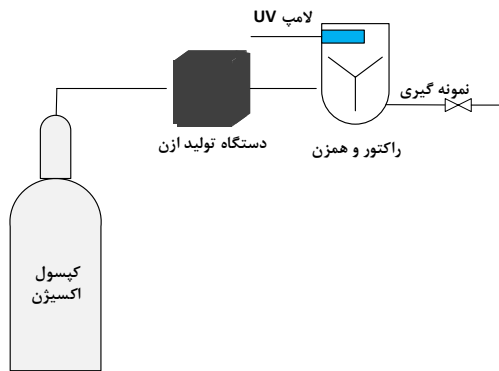
همچنین از کاتالیست آهن که یک عنصر فراوان و غیر سمی هست استفاده شده است که کنترل هیدروژن پراکسید را آسان می‌کند و از نظر محیط زیست ایمن می‌باشد. استفاده از لامپ UV در این پژوهش تجزیه ازن و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را جهت تجزیه آلاینده‌ها تسریع می‌بخشد. در مطالعه حاضر، یک روش ترکیبی برای حذف آلاینده فنول با استفاده از سیستم $UV/Fe/H_2O_2$ استفاده شده است زیرا روش‌های ترکیبی روش‌های مقرون به صرفه‌ای برای تصفیه طیف وسیعی از پساب‌های صنعتی هستند. همچنین می‌توان در این روش‌ها، راکتورها و سایر لوازم جانبی را کاهش داد که این امر هزینه‌های عملیاتی را بر اساس مصرف انرژی کاهش می‌دهد.

۲- فرآیندهای ازناسیون، Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$

فرآیندهای ازناسیون، $UV/Fe/H_2O_2$ و Fe/H_2O_2 برای کاهش و حذف آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی و پساب‌های صنعتی مؤثر و مفید می‌باشند. فرآیندهای ازناسیون، Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ منجر به تولید رادیکال‌های بسیار فعال می‌گردد که این رادیکال‌ها پتانسیل بالایی برای اکسیداسیون اکثر ترکیبات آلی و تبدیل به ترکیبات ساده مانند CO_2 و H_2O

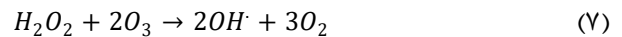
^۱ O₃

مدل TUV30WT8 ساخت شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. برای عدم تماس لامپ با محلول، لامپ درون یک استوانه از جنس کوارتز قرار گرفت. برای اختلاط محلول از یک همزن مکانیکی استفاده شد. به منظور نمونه‌گیری در زمان‌های مختلف فرآیند، یک شیر در انتهای راکتور تعبیه شده و نمونه‌گیری از این محل انجام شد. در این مطالعه، گاز ازن با استفاده از کپسول اکسیژن خلوص بالا (۹۹/۹٪) تولید شد. دستگاه ازن ژنراتور مورد استفاده در این پژوهش مدل ARDA-COG 1A ساخت کشور فرانسه و با ظرفیت اسمی ۵ گرم در ساعت تهیه گردید که جریان گاز ورودی به راکتور توسط روماتر با ظرفیت اسمی ۳/۵ لیتر در دقیقه تنظیم می‌شد.



شکل (۱) شماتیک سامانه آزمایشگاهی

یکی از مزیت‌های استفاده از این فرآیند این است که یون‌های اکسید آهن دوظرفیتی به طور کامل از طریق واکنش‌های (۱) و (۳) حذف نمی‌شوند، زیرا این یون‌ها دوباره می‌توانند توسط واکنش (۲) تولید شوند. در این فرآیند، مکانیسم اکسیداسیون فنول و تبدیل آن به H_2O و CO_2 توسط رادیکال‌های هیدروکسیل انجام می‌شود [۲۱]. همچنین واکنش‌های (۷) و (۸) مکانیزم فرآیند ازناسیون را نشان می‌دهد.



با الهام از این مزایا، ازن برای حذف VOCها، یعنی ازن‌زنی کاتالیزوری VOCها استفاده می‌شود. این فرآیند دما و صرفه‌جویی قابل توجهی در مصرف انرژی در مقایسه با واکنش اکسیداسیون کاتالیزوری معمولی، حتی برای آلاینده‌های نسوز را تا حد زیادی کاهش می‌دهد [۴۲-۴۴]. همچنین در بیشتر مقالات تحقیقاتی در مورد ازن‌زنی کاتالیزوری VOCها، از راکتورهای بستر ثابت استفاده شده است. ویژگی خاص دستگاه‌های ازن‌زنی کاتالیزوری این است که به یک دستگاه تولید ازن نیاز دارد [۴۵].

۳- مواد و روش‌ها

۳-۱- سامانه مورد استفاده برای روش فنتون

مواد اولیه به کار رفته در این پژوهش شامل فنول (۹۹/۱۹٪)، اکسید آهن (۹۹/۹٪)، هیدروژن پراکسید (۳۰٪)، اسید هیدروکلریک (۳۷٪) و سود خشک (۹۹/۹٪) تولید شرکت مرک آلمان می‌باشد. اندازه‌گیری جرم مواد توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱، مدل CP323S ساخت شرکت سارتوریوس آلمان انجام گرفت. برای اندازه‌گیری و تنظیم pH محلول‌های آبی از pH متر مدل PM12 ساخت شرکت فن آزما گستر ایران استفاده شد. دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد استفاده در این مطالعه، مدل UV-2100 ساخت شرکت یونیکو چین می‌باشد.

به منظور انجام فرآیندهای ازناسیون، Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ از یک راکتور ناپیوسته به حجم ۳ لیتر (استوانه‌ای با قطر ۱۲ سانتی متر و ارتفاع ۲۷ سانتی متر) (شکل ۱) از جنس استیل و حاوی لامپ پرتو فرابنفش ۳۰ واتی

۳-۲- نحوه انجام آزمایش‌ها

ابتدا با استفاده از آب مقطر و فنول، یک محلول آبی سنتزی با غلظت ثابت ۱۰۰ ppm فنول تهیه شد. کلیه آزمایش‌ها بر اساس طراحی آزمایش صورت گرفته به روش RSM در دمای محیط و در pH برابر با ۳ و با غلظت ثابت ۱۰۰ ppm فنول و به حجم ۲ لیتر انجام شد. فرآیندهای ازناسیون، Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ با توجه به پژوهش‌های مشابه و مقالات [۱۳، ۴۶]، در محیط‌های اسیدی و در pH برابر با ۳، بازده بسیار بالاتری خواهند داشت. حجم نمونه‌برداری جهت اندازه‌گیری فنول ۵ میلی‌لیتر بود.

جهت انجام آزمایش‌ها، ۲ لیتر از پساب سنتزی را وارد راکتور کرده و پس از آن با اضافه کردن محلول ۱ نرمال از HCl و محلول ۱ نرمال از NaOH، pH محلول را تنظیم کرده و در نهایت فرآیند با اضافه کردن اکسید آهن و H_2O_2 به محلول شروع شد. در زمان‌های مورد نظر نمونه‌گیری انجام شد و برای جداسازی کاتالیست اکسید آهن از محلول در نمونه‌ها از

قرار داد. هر چه مقدار F بزرگ‌تر و مقدار P کوچک‌تر شود مقدار اثرگذاری بالاتر است. در روش رویه پاسخ مهم این است که یک مدل معادله ریاضی به منظور تخمین رابطه بین متغیرهای مستقل و پاسخ و تعیین تنظیمات بهینه از این متغیرها برای رسیدن به حداکثر پاسخ را برازش نمود. مدل مورد استفاده مرتبه دوم که معمولاً در RSM استفاده می‌شود به صورت معادله (۹) بیان می‌شود:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, j \neq i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (9)$$

در رابطه (۹) y متغیر پاسخ، β_0 یک ثابت، β_i ضریب همبستگی عوامل خطی، β_{ii} ضریب همبستگی عوامل درجه دوم، β_{ij} ضریب همبستگی متقابل i و j و ε ترم باقیمانده (خطا) می‌باشد. در این پژوهش، بازده حذف فنول به عنوان شاخص آلاینده‌های VOCs به عنوان تابع هدف مقدار اکسید آهن، مقدار هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و زمان به عنوان ۳ پارامتر مؤثر برای فرآیندهای $UV/Fe/H_2O_2$ و Fe/H_2O_2 و میزان گاز ازن، pH و زمان سه پارامتر مؤثر برای ازناسیون در نظر گرفته می‌شود. آزمایش‌ها شامل ۲۰ آزمایش برای هر یک از فرآیندهای ازناسیون، $UV/Fe/H_2O_2$ و Fe/H_2O_2 و در یک راکتور ناپیوسته انجام شد. مقادیر اکسید آهن شامل ۳، ۸، ۱۳، ۱۸ و ۲۳ میلی مولار، مقادیر هیدروژن پراکسید شامل ۴۰، ۷۰، ۱۰۰، ۱۳۰ و ۱۶۰ میلی مولار، مقادیر زمان واکنش ۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ دقیقه برای فرآیندهای $UV/Fe/H_2O_2$ و Fe/H_2O_2 و مقادیر pH برای فرآیند ازناسیون شامل ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱، مقادیر جریان گاز ازن ۰/۳، ۰/۶، ۰/۹، ۱/۲ و ۱/۵ لیتر در دقیقه و زمان‌های واکنش شامل ۱۰، ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ دقیقه بود. پارامترهای در نظر گرفته شده در طراحی آزمایش به همراه سطوح مربوطه برای حذف فنول در جدول (۱) مشاهده می‌شود.

سرنگ‌های فیلتردار استفاده شد. نمونه‌های فیلتر شده بلافاصله به ظرف‌های نمونه سرپیسته انتقال یافتند و برای توقف واکنش اکسیداسیون از اتانول ۹۶٪ استفاده شد. همچنین به منظور جلوگیری از تبخیر احتمالی آلاینده‌ها به دلیل فراریت بالا، ظروف نمونه به طور کامل پر می‌شدند.

۳-۳- طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ (RSM)

این روش توسط باکس و ویلسون^۲ معرفی گردید [۴۷]، [۴۸]. از روش رویه پاسخ به طور گسترده برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیندهای اکسایش پیشرفته در تصفیه کاتالیستی آب و پساب استفاده می‌شود. این روش نه تنها اثرات خطی، اثرات متقابل و درجه دوم عوامل مؤثر بر پاسخ را تخمین می‌زند، بلکه یک مدل برای پیش‌بینی پاسخ در طیف وسیعی از متغیرهای مورد مطالعه قرار گرفته و شرایط مطلوب برای رسیدن به بالاترین عملکرد را فراهم می‌کند. هنگامی که چندین متغیر مستقل مختلف ترکیب شوند و اثر پارامترها روی یکدیگر منجر به تغییر در پاسخ مطلوب گردد، روش RSM یک ابزار مؤثر برای بهینه‌سازی فرآیند می‌باشد. این روش به طور معمول در ارزیابی نتایج و بازده فرآیندهای مختلف صنعتی استفاده می‌شود. روش RSM موجب کاهش قابل توجه آزمایش‌ها شده و امکان مطالعه تعداد زیاد پارامترها و تأثیر متقابل پارامترها را فراهم می‌سازد. جهت بررسی اثرات انفرادی و متقابل پارامترهای اثرگذار بر راندمان فرآیند نیاز است که مقدار F و P برای هر اثر در دست باشد. مقدار F و P ستون‌های تشکیل‌دهنده جدول آنالیز واریانس هستند. بنابراین با تشکیل جدول مربوط به آنالیز واریانس، می‌توان به تحلیل نتایج پرداخت. هر چه مقدار R^2 بزرگ‌تر باشد، می‌توان نتیجه گرفت که مدل مورد استفاده از دقت بالایی برخوردار است.

از مقدار F و P به دست آمده به راحتی می‌توان اثر شرایط عملیاتی و تأثیر پارامترها بر یکدیگر و بر پاسخ را مورد بررسی

¹ Response Surface Methodology

² Box and Wilson

جدول (۱) پارامترهای در نظر گرفته شده به همراه سطوح آن‌ها برای حذف فنول

ردیف	پارامتر	تعداد سطح	سطوح
۱	H_2O_2 ، (میلی مولار)	۵	۱۶۰، ۱۳۰، ۱۰۰، ۷۰، ۴۰
۲	Fe_2O_3 ، (میلی مولار)	۵	۲۳، ۱۸، ۱۳، ۸، ۳
۳	زمان، (دقیقه)	۵	۱۴۰، ۱۱۰، ۸۰، ۵۰، ۲۰
۴	pH، (فرایند ازناسیون)	۵	۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳
۵	جریان گاز ازن، (لیتر بر دقیقه)	۵	۱/۵، ۱/۲، ۰/۹، ۰/۶، ۰/۳
۶	زمان ازناسیون، (دقیقه)	۵	۷۰، ۵۵، ۴۰، ۲۵، ۱۰

۴- بحث و نتایج

۴-۱- نتایج حذف فنول

با توجه به طراحی آزمایش انجام گرفته و نتایج حاصل، مقادیر R^2 و $R^2(\text{adj})$ مدل پیش‌بینی شده توسط نرم افزار مینی تب برای حذف فنول در فرآیند Fe/H_2O_2 به ترتیب ۹۵/۹۲٪ و ۹۲/۲۵٪ و در فرآیند $UV/Fe/H_2O_2$ به ترتیب ۹۶/۰۰٪ و ۹۲/۴۱٪ و در فرآیند ازناسیون به ترتیب ۹۵/۷۸٪ و ۹۱/۹۹٪ به دست آمد. در شرایط بهینه پارامترها با روش Fe/H_2O_2 حذف ۹۹ درصدی فنول از محلول‌های آبی و با روش $UV/Fe/H_2O_2$ حذف ۹۹/۳ درصد و با فرآیند ازناسیون حذف ۹۹/۵ درصدی فنول حاصل شد.

۴-۲- آنالیز واریانس

با در نظر گرفتن درصد حذف فنول به عنوان پاسخ، جداول (۲) تا (۴) به ترتیب آنالیز واریانس و تأثیر پارامترهای اصلی بر درصد حذف را برای برای فرآیندهای Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ و ازناسیون نشان می‌دهد. این نتایج توسط نرم‌افزار مینی تب به دست آمده‌اند.

همان‌طور که از جدول (۲) و (۳) مشاهده می‌شود اکسید آهن و هیدروژن پراکسید (ردیف ۳ و ۴) به دلیل داشتن مقادیر P کوچک‌تر و F بالاتر تأثیر بیشتری بر میزان حذف فنول داشته‌اند. همچنین از جدول (۴) مشاهده می‌شود که pH (ردیف ۴) به دلیل داشتن مقادیر P کوچک‌تر و F بالاتر تأثیر بیشتری بر میزان حذف فنول داشته است.

جدول (۲) آنالیز واریانس فرایند Fe/H_2O_2

ردیف	منبع	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
۱	Regression	۹	۵۲۰۳/۰۷	۵۲۰۳/۰۷	۵۷۸/۱۲	۲۶/۱۴	۰/۰۰۰
۲	Linear	۳	۱۹۳۹/۶۹	۹۸۱/۹۹	۳۲۷/۳۳	۱۴/۸	۰/۰۰۱
۳	Fe_2O_3	۱	۱۱۰۵/۵۶	۷۴۵/۷۸	۷۴۵/۷۸	۳۳/۷۳	۰/۰۰۰
۴	H_2O_2	۱	۷/۵۶	۶۱۶/۸۵	۶۱۶/۸۵	۲۷/۹۰	۰/۰۰۰
۵	Time	۱	۸۲۶/۵۶	۱۴۴/۳۰	۱۴۴/۳۰	۶/۵۳	۰/۰۲۹
۶	Square	۳	۳۲۲۴/۰۱	۳۲۲۴/۰۱	۱۰۷۴/۶۷	۴۸/۶۰	۰/۰۰۰
۷	$Fe_2O_3 * Fe_2O_3$	۱	۱۷۴۴/۰۰	۲۴۵۷/۴۷	۲۴۵۷/۴۷	۱۱۱/۱۳	۰/۰۰۰
۸	$H_2O_2 * H_2O_2$	۱	۱۲۳۲/۶۸	۱۴۱۸/۵۷	۱۴۱۸/۵۷	۶۴/۱۵	۰/۰۰۰
۹	$Time * Time$	۱	۲۴۷/۳۲	۲۴۷/۳۲	۲۴۷/۳۲	۱۱/۱۸	۰/۰۰۷
۱۰	Interaction	۳	۳۹/۳۷	۳۹/۳۷	۱۳/۱۲	۰/۵۹	۰/۶۳۳
۱۱	$Fe_2O_3 * H_2O_2$	۱	۲۸/۱۲	۲۸/۱۲	۲۸/۱۲	۱/۲۷	۰/۲۸۶
۱۲	$Fe_2O_3 * Time$	۱	۱۰/۱۲	۱۰/۱۲	۱۰/۱۲	۰/۴۶	۰/۵۱۴
۱۳	$H_2O_2 * Time$	۱	۱/۱۲	۱/۱۲	۱/۱۲	۰/۰۵	۰/۸۲۶
۱۴	Residual Error	۱۰	۲۲۱/۱۳	۲۲۱/۱۳	۲۲/۱۱		
۱۵	Lack-of-Fit	۵	۲۱۹/۱۳	۲۱۹/۱۳	۴۳/۸۳	۱۰۹/۵۷	۰/۰۰۰
۱۶	Pure Error	۵	۲/۰۰	۲/۰۰	۰/۴۰		
۱۷	Total	۱۹	۵۴۲۴/۲۰				

حذف مقایسه‌ای مواد آلی فرار از محیط آبی با استفاده از آهن، آهن/پراکسید هیدروژن و ماورای بنفش/آهن/پراکسید هیدروژن

جدول (۳) آنالیز واریانس فرایند

P	F	Adj MS	Adj SS	Seq SS	DF	منبع	ردیف
۰/۰۰۰	۲۶/۱۴	۵۳۱/۷۸	۴۷۸۶/۰۰	۴۷۸۶/۰۰	۹	Regression	۱
۰/۰۰۱	۱۴/۴۷	۲۸۸/۱۷	۸۶۴/۵۲	۱۷۸۹/۲۵	۳	Linear	۲
۰/۰۰۰	۳۳/۱۶	۶۶۰/۶۵	۶۶۰/۶۵	۱۰۵۶/۲۵	۱	Fe_2O_3	۳
۰/۰۰۰	۲۷/۱۲	۵۴۰/۲۱	۵۴۰/۲۱	۴/۰۰	۱	H_2O_2	۴
۰/۰۱۳	۹/۰۹	۱۸۱/۱۷	۱۸۱/۱۷	۷۲۹/۰۰	۱	Time	۵
۰/۰۰۰	۴۹/۲۰	۹۸۰/۰۸	۲۹۴۰/۲۵	۲۹۴۰/۲۵	۳	Square	۶
۰/۰۰۰	۱۱۲/۲۸	۲۲۳۶/۶۹	۲۲۳۶/۶۹	۱۵۷۹/۲۹	۱	Fe_2O_3 * Fe_2O_3	۷
۰/۰۰۰	۶۵/۱۰	۱۲۹۶/۸۳	۱۲۹۶/۸۳	۱۱۱۳/۴۱	۱	H_2O_2 * H_2O_2	۸
۰/۰۰۵	۱۲/۷۸	۲۵۴/۵۵	۲۵۴/۵۵	۲۵۴/۵۵	۱	Time * Time	۹
۰/۴۵۵	۰/۹۵	۱۸/۸۳	۵۶/۵۰	۵۶/۵۰	۳	Interaction	۱۰
۰/۱۴۴	۲/۵۱	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۱	Fe_2O_3 * H_2O_2	۱۱
۰/۷۵۸	۰/۱۰	۲/۰۰	۲/۰۰	۲/۰۰	۱	Fe_2O_3 * Time	۱۲
۰/۶۴۵	۰/۲۳	۴/۵۰	۴/۵۰	۴/۵۰	۱	H_2O_2 * Time	۱۳
		۱۹۹/۲	۱۹۹/۲۰	۱۹۹/۲۰	۱۰	Residual Error	۱۴
۰/۰۰۰	۶۹/۳۱	۳۹/۲۷	۱۹۶/۳۷	۱۹۶/۳۷	۵	Lack-of-Fit	۱۵
		۰/۵۷	۲/۸۳	۲/۸۳	۵	Pure Error	۱۶
				۴۹۸۵/۲۰	۱۹	Total	۱۷

جدول (۴) آنالیز واریانس فرایند ازناسیون

P	F	Adj MS	Adj SS	Seq SS	DF	منبع	ردیف
۰/۰۰۰	۲۵/۲۳	۵۸۸/۰۲	۵۲۹۲/۱۸	۵۲۹۲/۱۸	۹	Regression	۱
۰/۰۰۲	۱۰/۵۹	۲۴۶/۷۷	۷۴۰۸۶۴/۳۱	۳۴۶۲/۲۵	۳	Linear	۲
۰/۵۷۷	۰/۳۳	۷/۷۶	۷/۷۶	۸۴۱/۰۰	۱	Ozone	۳
۰/۰۰۱	۲۳/۲۳	۵۴۱/۲۰	۵۴۱/۲۰	۱۸۹۲/۲۵	۱	pH	۴
۰/۴۴۹	۰/۶۲	۱۴/۴۶	۱۴/۴۶	۷۲۹/۰۰	۱	Time	۵
۰/۰۰۰	۲۱/۶۱	۵۰۳/۶۴	۱۵۱۰/۹۳	۱۵۱۰/۹۳	۳	Square	۶
۰/۰۸۳	۳/۷۰	۸۶/۲۶	۸۶/۲۶	۶/۰۲	۱	Ozone * Ozone	۷
۰/۰۰۰	۶۲/۳۶	۱۴۵۳/۱۲	۱۴۵۳/۱۲	۱۵۰۳/۶۱	۱	pH * pH	۸
۰/۸۱۸	۰/۰۶	۱/۳۰	۱/۳۰	۱/۳۰	۱	Time * Time	۹
۰/۰۲۹	۴/۵۶	۱۰۶/۳۳	۳۱۹/۰۰	۳۱۹/۰۰	۳	Interaction	۱۰
۰/۰۰۴	۱۳/۴۱	۳۱۲/۵۰	۳۱۲/۵۰	۳۱۲/۵۰	۱	Ozone * pH	۱۱
۰/۶۷۰	۰/۱۹	۴/۵۰	۴/۵۰	۴/۵۰	۱	Ozone * Time	۱۲
۰/۷۷۶	۰/۰۹	۲/۰۰	۲/۰۰	۲/۰۰	۱	pH * Time	۱۳
		۲۳/۳۰	۲۳۳/۰۲	۲۳۳/۰۲	۱۰	Residual Error	۱۴
۰/۰۰۰	۴۲/۶۹	۴۵/۵۴	۲۲۷/۶۹	۲۲۷/۶۹	۵	Lack-of-Fit	۱۵
		۱/۰۷	۵/۳۳	۵/۳۳	۵	Pure Error	۱۶
				۵۵۲۵/۲۰	۱۹	Total	۱۷

۳-۴- معادله مرتبه دوم پیش‌بینی شده برای حذف فنول

ضرایب معادله (۹) یا همان معادله مرتبه دوم پیش‌بینی

شده توسط نرم‌افزار مینی‌تب برای حذف فنول در جدول (۵)

تا (۷) ارائه شده است. همچنین مقادیر P برای کلیه پارامترها نیز در این جداول مشاهده می‌شود. طبق نتایج به دست آمده

هیدروژن پراکسید (ردیف ۳) بیشترین تأثیر را بر میزان حذف فنول تحت فرآیند UV/Fe/H₂O₂ به همراه داشته است. در میان تأثیر متقابل پارامترها بر میزان حذف نیز پارامتر Fe₂O₃*H₂O₂ (ردیف ۸) بیشترین تأثیر را داشته است. بر اساس نتایج جدول (۷)، از میان پارامترها، pH (ردیف ۳) بیشترین تأثیر را بر میزان حذف فنول تحت فرآیند ازناسیون به همراه داشته است. در میان تأثیر متقابل پارامترها بر میزان حذف نیز پارامتر Ozone*pH (ردیف ۸) بیشترین تأثیر را داشته است.

در جدول (۵)، از میان پارامترها، اکسید آهن (ردیف ۲) بیشترین تأثیر را بر میزان حذف فنول تحت فرآیند Fe/H₂O₂ به همراه داشته است. در میان تأثیر متقابل پارامترها بر میزان حذف نیز پارامتر Fe₂O₃*H₂O₂ (ردیف ۸) بیشترین تأثیر را داشته است.

طبق نتایج به دست آمده در جدول (۵)، از میان پارامترها، اکسید آهن (ردیف ۲) بیشترین تأثیر را بر میزان حذف فنول تحت فرآیند Fe/H₂O₂ به همراه داشته است. در میان تأثیر متقابل پارامترها بر میزان حذف نیز پارامتر Fe₂O₃*H₂O₂ (ردیف ۸) بیشترین تأثیر را داشته است. طبق نتایج جدول (۶)،

جدول (۵) ضرایب معادله مرتبه دوم پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار مینی‌تب برای حذف فنول تحت فرآیند Fe/H₂O₂

ردیف	Term	Coef	SE Coef	T	P
۱	Constant	-۱۰۲/۲۲۱	۲۸/۵۶۸۸	-۳/۵۷۸	۰/۰۰۵
۲	Fe ₂ O ₃	۱۰/۰۹۴	۱/۷۳۸۲	۵/۸۰۷	۰/۰۰۰
۳	H ₂ O ₂	۱/۵۶۳	۰/۲۹۵۹	۵/۲۸۲	۰/۰۰۰
۴	Time	۰/۷۴۱	۰/۲۹۰۲	۲/۵۵۴	۰/۰۲۹
۵	Fe ₂ O ₃ * Fe ₂ O ₃	-۰/۳۹۵	۰/۰۳۷۵	-۱۰/۵۴۲	۰/۰۰۰
۶	H ₂ O ₂ * H ₂ O ₂	-۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۱۰	-۸/۰۰۹	۰/۰۰۰
۷	Time * Time	-۰/۰۰۳	۰/۰۰۱۰	-۳/۳۴۴	۰/۰۰۷
۸	Fe ₂ O ₃ * H ₂ O ₂	۰/۰۱۲	۰/۰۱۱۱	۱/۱۲۸	۰/۲۸۶
۹	Fe ₂ O ₃ * Time	۰/۰۰۷	۰/۰۱۱۱	۰/۶۶۷	۰/۵۱۴
۱۰	H ₂ O ₂ * Time	-۰/۰۰۰	۰/۰۰۱۸	-۰/۲۲۶	۰/۸۲۶

جدول (۶) ضرایب معادله مرتبه دوم پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار مینی‌تب برای حذف فنول تحت فرآیند UV/Fe/H₂O₂

ردیف	Term	Coef	SE Coef	T	P
۱	Constant	-۹۲/۸۷۲۰	۲۷/۱۱۵۴	-۳/۴۲۵	۰/۰۰۶
۲	Fe ₂ O ₃	۹/۵۰۰۸	۱/۶۴۹۸	۵/۷۵۹	۰/۰۰۰
۳	H ₂ O ₂	۱/۴۶۲۶	۰/۲۸۰۹	۵/۲۰۸	۰/۰۰۰
۴	Time	۰/۸۳۰۷	۰/۲۷۵۴	۳/۰۱۶	۰/۰۱۳
۵	Fe ₂ O ₃ * Fe ₂ O ₃	-۰/۳۷۷۳	۰/۰۳۵۶	-۱۰/۵۹۶	۰/۰۰۰
۶	H ₂ O ₂ * H ₂ O ₂	-۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۱۰	-۸/۰۶۸	۰/۰۰۰
۷	Time * Time	-۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۱۰	-۳/۵۷۵	۰/۰۰۵
۸	Fe ₂ O ₃ * H ₂ O ₂	۰/۰۱۶۷	۰/۰۱۰۵	۱/۵۸۴	۰/۱۴۴
۹	Fe ₂ O ₃ * Time	۰/۰۰۳۳	۰/۰۱۰۵	۰/۳۱۷	۰/۷۵۸
۱۰	H ₂ O ₂ * Time	-۰/۰۰۸	۰/۰۰۱۸	-۰/۴۷۵	۰/۶۴۵

جدول (۷) ضرایب معادله مرتبه دوم پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار مینی‌تب برای حذف فنول تحت فرایند از ناسیون

ردیف	Term	Coef	SE Coef	T	P
۱	Constant	-۴۱/۷۲۳۲	۳۳/۳۳۲۴	-۱/۲۵۲	۰/۲۳۹
۲	Ozone	-۱۸/۳۷۱۲	۳۱/۸۳۵۶	-۰/۵۷۷	۰/۵۷۷
۳	pH	۲۳/۳۳۷۱	۴/۸۴۲۵	۴/۸۱۹	۰/۰۰۱
۴	Time	۰/۴۹۷۵	۰/۶۳۱۵	۰/۷۸۸	۰/۴۴۹
۵	Ozone * Ozone	-۲۰/۵۸۰۸	۱۰/۶۹۶۷	-۱/۹۲۴	۰/۰۸۳
۶	pH * pH	-۱/۹۰۰۶	۰/۲۴۰۷	-۷/۸۹۷	۰/۰۰۰
۷	Time * Time	-۰/۰۰۱۰	۰/۰۰۴۳	-۰/۲۳۶	۰/۸۱۸
۸	Ozone * pH	۱۰/۴۱۶۷	۲/۸۴۴۵	۳/۶۶۲	۰/۰۰۴
۹	Ozone * Time	۰/۱۶۶۷	۰/۳۷۹۳	۰/۴۳۹	۰/۶۷۰
۱۰	pH * Time	-۰/۰۱۶۷	۰/۰۵۶۹	-۰/۲۹۳	۰/۷۷۶

۴-۴- تأثیر متقابل پارامترهای مؤثر بر حذف فنول

شکل‌های (۲) تا (۴) به ترتیب تأثیر متقابل پارامترهای مؤثر بر حذف فنول برای فرآیندهای $UV/Fe/H_2O_2$ و Fe/H_2O_2 و از ناسیون را نشان می‌دهد. در زمان‌های کمتر از ۵۰ دقیقه با افزایش میزان هیدروژن پراکسید، میزان بازده حذف فنول همچنان نامطلوب بوده و این مسئله بیان‌گر این است که برای حذف فنول تحت فرآیند Fe/H_2O_2 با بازده بالا به زمان واکنش بیشتر از ۵۰ دقیقه نیاز می‌باشد.

همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان غلظت هیدروژن پراکسید تا ۱۳۵ میلی مولار، بازده حذف نیز افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر هیدروژن پراکسید، بازده حذف افزایش اندکی داشته و تقریباً ثابت می‌ماند. با افزایش هیدروژن پراکسید میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش یافته و بازده حذف افزایش می‌یابد. هنگامی که میزان هیدروژن پراکسید در محلول زیاد باشد، طبق معادله (۴) خود هیدروژن پراکسید اضافی با رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل واکنش می‌دهد و موجب مصرف این رادیکال‌ها می‌شود. این مسئله بیانگر این است که وجود هیدروژن پراکسید اضافی در محلول موجب افزایش بازده حذف فنول نخواهد بود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار Fe_2O_3 دارای یک مقدار بهینه می‌باشد. با افزایش مقدار Fe_2O_3 تا مقدار بهینه، بازده حذف فنول نیز افزایش می‌یابد اما پس از مقدار بهینه با افزایش Fe_2O_3 ، بازده حذف کاهش می‌یابد. تا قبل از مقدار بهینه هر چه مقدار Fe_2O_3 افزایش یابد، مطابق با معادله (۱) میزان تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل نیز افزایش می‌یابد اما مقدار اضافی Fe_2O_3 موجب می‌شود که این رادیکال‌ها طبق

معادله (۳) خود با یون‌های Fe^{2+} واکنش داده و مصرف می‌شوند که منجر به کاهش بازده حذف می‌گردد.

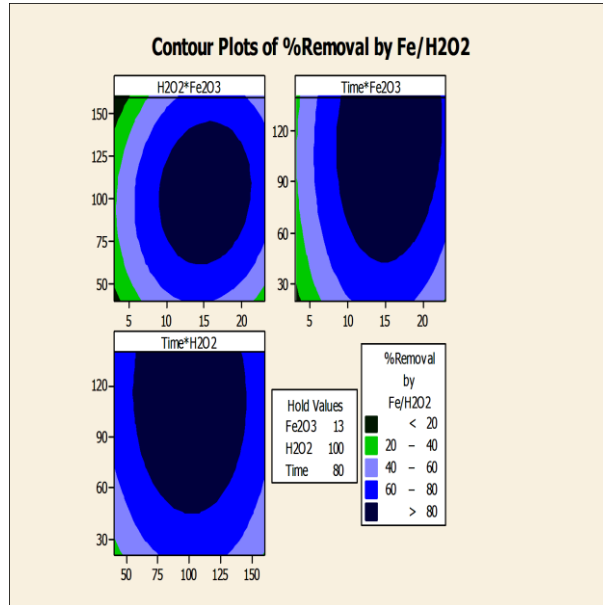
در زمان‌های پایین با افزایش میزان هیدروژن پراکسید، میزان بازده حذف فنول همچنان مناسب نمی‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان غلظت هیدروژن پراکسید بازده حذف نیز افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر از ۱۳۵ میلی مولار هیدروژن پراکسید، بازده حذف افزایش اندکی داشته و تقریباً ثابت می‌ماند. با افزایش هیدروژن پراکسید میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش یافته و بازده حذف افزایش می‌یابد.

هنگامی که میزان هیدروژن پراکسید در محلول زیاد باشد، طبق معادله (۴) خود هیدروژن پراکسید اضافی با رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل واکنش می‌دهد و موجب مصرف این رادیکال‌ها می‌شود. این مسئله بیان‌گر این است که وجود هیدروژن پراکسید اضافی در محلول موجب افزایش بازده حذف فنول نخواهد بود. در فرآیند $UV/Fe/H_2O_2$ با افزایش مقدار کاتالیست، میزان سایت‌های فعال موجود در سطح کاتالیست برای تجزیه هیدروژن پراکسید افزایش یافته و منجر به تولید بیشتر رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل می‌گردد. به همین دلیل میزان بازده فرآیند $UV/Fe/H_2O_2$ بیشتر از فرآیند Fe/H_2O_2 می‌باشد.

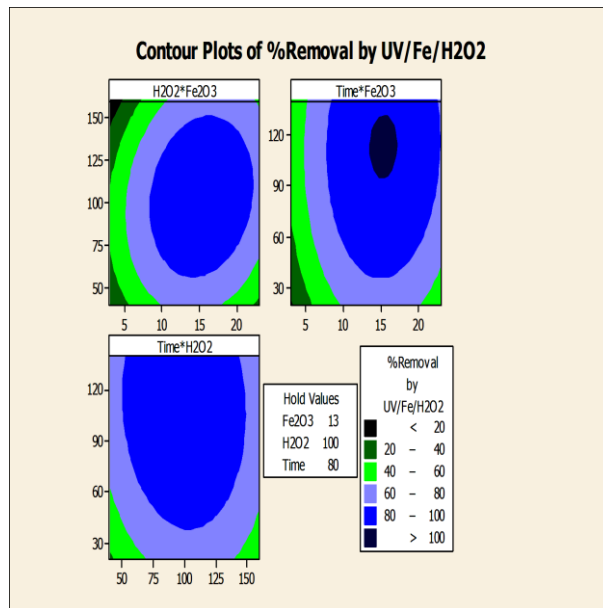
سایر پژوهش‌های انجام شده نیز این مسئله را تأیید می‌نمایند. به عنوان مثال، کاپیتا و پالانیولو در سال ۲۰۰۴ میلادی برای حذف فنول و یوون و همکاران در سال ۲۰۰۰ برای حذف ۴-کلروفنول از فرآیندهای Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ استفاده کردند که در نهایت در آن پژوهش، بازده فرآیند $UV/Fe/H_2O_2$ بیشتر از فرآیند Fe/H_2O_2 گزارش شده بود [۴۹، ۴۶].

بسیار زیادی دارد. اگرچه سایر پارامترها در مقادیر بهینه باشند، اما در صورتی که pH محیط پایین باشد، بازده حذف همچنان پایین خواهد بود.

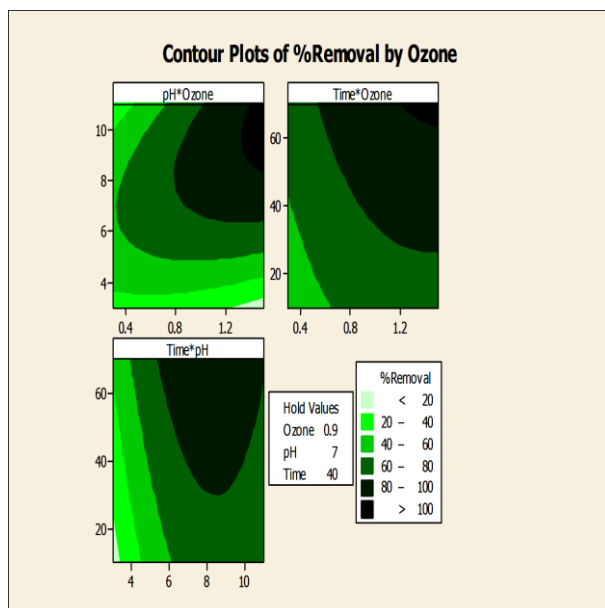
در زمان‌های پایین با افزایش میزان ازن، میزان بازده حذف فنول همچنان مناسب نمی‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH بازده حذف نیز افزایش می‌یابد و در محیط‌های بازی بازده حذف نسبت به محیط‌های اسیدی بیشتر است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پارامتر pH بر بازده حذف تأثیر



شکل (۲) تأثیر متقابل پارامترهای مؤثر بر حذف فنول برای فرایند Fe/H_2O_2



شکل (۳) تأثیر متقابل پارامترهای مؤثر بر حذف فنول برای فرایند $UV/Fe/H_2O_2$



شکل (۴) تأثیر متقابل پارامترهای مؤثر بر حذف فنول برای فرایند ازناسیون

۵- نتیجه‌گیری

اهم نتایج حاصل از این پژوهش را می‌توان به صورت زیر ارائه نمود:

* $[H_2O_2]$ ، Fe_2O_3 و زمان برای فرآیندهای Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ پارامترهای گاز ازن، pH و زمان واکنش برای فرآیند ازناسیون به عنوان پارامترهای با اثرگذاری بالا بر درصد حذف شناخته شدند و با استفاده از طراحی آزمایش به روش RSM مشخص شد که این پارامترها دارای اثر متقابل بر هم هستند. اثرات متقابل این پارامترها نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

* در شرایط یکسان، بازده حذف VOCها در فرآیند $UV/Fe/H_2O_2$ به علت تولید رادیکال هیدروکسیل‌های بیشتر، بیش از فرآیند Fe/H_2O_2 است.

* با استفاده از نرم‌افزار مینی تب و با روش RSM مدل مرتبه دوم برای حذف فنول از محلول‌های آبی توسط فرآیندهای Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ و ازناسیون به صورت مجزا پیش‌بینی شد. نتایج نشان داد که مدل ارائه شده با ضریب همبستگی بسیار بالایی نتایج تجربی را برازش نموده و می‌تواند در شرایط دیگر نیز به کار گرفته شود.

* مقادیر R^2 و $R^2(\text{adj})$ مدل پیش‌بینی شده برای حذف فنول در فرآیند Fe/H_2O_2 به ترتیب ۹۵/۹۲٪ و ۹۲/۲۵٪ و در فرآیند $UV/Fe/H_2O_2$ به ترتیب ۹۶/۰۰٪ و ۹۲/۴۱٪ و در فرآیند ازناسیون به ترتیب ۹۵/۷۸٪ و ۹۱/۹۹٪ به دست آمد.

* مقادیر بهینه پارامترهای $[H_2O_2]$ ، Fe_2O_3 ، زمان واکنش (دقیقه) در حذف فنول به روش Fe/H_2O_2 به ترتیب برابر با

۱۰/۱/۸۱، ۱۵/۴۷ و ۱۱۶/۹۶ و به روش $UV/Fe/H_2O_2$ به ترتیب ۱۰۰، ۱۳/۵۱، ۱۱۲/۱۲ به دست آمد. همچنین مقادیر بهینه پارامترهای pH، گاز ازن و زمان واکنش برای فرآیند ازناسیون به ترتیب ۷/۷۴، ۱/۵ و ۴۸/۹۵ به دست آمد.

* در شرایط بهینه پارامترها با روش Fe/H_2O_2 حذف ۹۹ درصدی فنول از محلول‌های آبی و با روش فنتون $UV/Fe/H_2O_2$ حذف ۹۹/۳ و با فرآیند ازناسیون حذف ۹۹/۵ درصدی فنول حاصل گردید.

* مقایسه فرآیندهای Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ و ازناسیون نشان می‌دهد که هر سه فرآیند قابلیت حذف ترکیبات آلی فرار از پساب با بازده بالا را دارا می‌باشند، اما فرآیند ازناسیون در مدت زمان کمتری نسبت به فرآیندهای دیگر قادر به حذف آلاینده‌ها از پساب خواهد بود. از طرفی فرآیند ازناسیون در محیط خنثی و بازی عملکرد بهتری داشته در صورتی که فرآیندهای Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ در محیط اسیدی عملکرد بهتری دارند. علاوه بر این‌ها فرآیند ازناسیون هزینه بیشتری نسبت به فرآیندهای Fe/H_2O_2 و $UV/Fe/H_2O_2$ دارد.

مراجع

- [13] L. Škodič, S. Vajnhandl, J. Volmajer Valh, T. Željko, B. Vončina, A. Lobnik (2017) "Comparative study of reactive dyes oxidation by H₂O₂/UV, H₂O₂/UV/Fe²⁺ and H₂O₂/UV/Fe Processes", *Ozone: Science & Engineering*, 39, no. 1, 14-23.
- [14] Y.-H. Chuang, K. M. Parker, W. A. Mitch (2016) "Development of predictive models for the degradation of halogenated disinfection byproducts during the UV/H₂O₂ advanced oxidation process", *Environmental science & technology*, 50, no. 20, 11209-11217.
- [15] J. P. Hunt, H. Taube (1952) "The photochemical decomposition of hydrogen peroxide. Quantum yields, tracer and fractionation effects", *Journal of the American Chemical Society*, 74, no. 23, 5999-6002.
- [16] J. Yoon, Y. Lee, S. Kim (2001) "Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment", *Water Science and Technology*, 44, no. 5, 15-15.
- [17] M. M. Arimi, Y. Zhang, S. S. Namango, S.-U. Geißen (2016) "Reuse of recalcitrant-rich anaerobic effluent as dilution water after enhancement of biodegradability by Fenton processes", *Journal of environmental management*, 168, 10-15.
- [18] S. Giannakis, M. I. P. López, D. Spuhler, J. A. S. Pérez, P. F. Ibáñez, C. Pulgarin (2016) "Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process", *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 199-223.
- [19] Y. Yuan, B. Lai, P. Yang, Y. Zhou (2016) "Treatment of ammunition wastewater by the combined Fe⁰/air and Fenton process (1st Fe⁰/air-Fenton-2nd Fe⁰/air)", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 286-294.
- [20] L. A. G. Mora-Tovar, F. J. R. Valadez, O. Garcia, D. Fernandez, A. I. Zarate, "(Science for Solving Society's Problems Challenge Grant Winner) In-Situ Electrochemical Generation of the Fenton Reagent for the Treatment of Human Wastewater," in *229th ECS Meeting (May 29-June 2, 2016)*, 2016: ECS.
- [21] A. J. Dos Santos, M. D. De Lima, D. R. Da Silva, S. Garcia-Segura, C. A. Martínez-Huitle (2016) "Influence of the water hardness on the performance of electro-Fenton approach: decolorization and mineralization of Eriochrome Black T", *Electrochimica Acta*, 208, 156-163.
- [22] M. S. Johnson, E. J. Nilsson, E. A. Svensson, S. Langer (2014) "Gas-phase advanced oxidation for effective, efficient in situ control of pollution", *Environmental science & technology*, 48, no. 15, 8768-8776.
- [23] Z. Pengyi, L. Fuyan, Y. Gang, C. Qing, Z. Wanpeng (2003) "A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, no. 1-3, 189-194.
- [24] M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain (2016) "Catalytic oxidation of volatile organic compounds
- [1] M. Kampa, E. Castanas (2008) "Human health effects of air pollution", *Environmental pollution*, 151, no. 2, 362-367.
- [2] W. Miekisch, J. K. Schubert, G. F. Noeldge-Schomburg (2004) "Diagnostic potential of breath analysis—focus on volatile organic compounds", *Clinica chimica acta*, 347, no. 1-2, 25-39.
- [3] R.-J. Huang, Y. Zhang, C. Bozzetti, K.-F. Ho, J.-J. Cao, Y. Han, K. R. Daellenbach, J. G. Slowik, S. M. Platt, F. Canonaco (2014) "High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China", *Nature*, 514, no. 7521, 218-222.
- [4] I. A. f. R. o. Cancer, Agents classified by the IARC monographs, volumes 1-129, 2021, " ed.
- [5] T. K. Poddar, K. K. Sirkar (1997) "A hybrid of vapor permeation and membrane-based absorption-stripping for VOC removal and recovery from gaseous emissions", *Journal of membrane science*, 132, no. 2, 229-233.
- [6] W. Li, J. Wang, H. Gong (2009) "Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts", *Catalysis today*, 148, no. 1-2, 81-87.
- [7] B. Liu, J. Ji, B. Zhang, W. Huang, Y. Gan, D. Y. Leung, H. Huang (2022) "Catalytic ozonation of VOCs at low temperature: A comprehensive review", *Journal of Hazardous Materials*, 442, p. 126847.
- [8] M. Handa, Y. Lee, M. Shibusawa, M. Tokumura, Y. Kawase (2013) "Removal of VOCs in waste gas by the photo-Fenton reaction: effects of dosage of Fenton reagents on degradation of toluene gas in a bubble column", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88, no. 1, 88-97.
- [9] Y. Lee, D. Gerrity, M. Lee, S. Gamage, A. Pisarenko, R. A. Trenholm, S. Canonica, S. A. Snyder, U. Von Gunten (2016) "Organic contaminant abatement in reclaimed water by UV/H₂O₂ and a combined process consisting of O₃/H₂O₂ followed by UV/H₂O₂: prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct formation", *Environmental science & technology*, 50, no. 7, 3809-3819.
- [10] L. Chen, J. Ma, X. Li, J. Zhang, J. Fang, Y. Guan, P. Xie (2011) "Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles", *Environmental Science & Technology*, 45, no. 9, 3925-3930.
- [11] J. J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, C. V. Gómez-Pacheco, J. Rivera-Utrilla (2010) "Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85, no. 10, 1325-1333.
- [12] M. Li, Z. Qiang, C. Pulgarin, J. Kiwi (2016) "Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor", *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 83-89.

- MnOx loaded spherical alumina catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 100-111.
- [37] H. Wang, Z. Zhuang, C. Sun, N. Zhao, Y. Liu, Z. Wu (2016) "Numerical evaluation of the effectiveness of NO₂ and N₂O₅ generation during the NO ozonation process", *Journal of Environmental Sciences*, 41, 51-58.
- [38] L.-Z. Deng, A. S. Mujumdar, Z. Pan, S. K. Vidyarthi, J. Xu, M. Zielinska, H.-W. Xiao (2020) "Emerging chemical and physical disinfection technologies of fruits and vegetables: a comprehensive review", *Critical reviews in food science and nutrition*, 60, no. 15, 2481-2508.
- [39] K. Li, J. Ji, M. He, H. Huang (2020) "Complete oxidation of formaldehyde over a Pd/CeO₂ catalyst at room temperature: tunable active oxygen species content by non-thermal plasma activation", *Catalysis Science & Technology*, 10, no. 18, 6257-6265.
- [40] D. LI, J. QU (2009) "The progress of catalytic technologies in water purification: A review", *Journal of Environmental Sciences*, 21, no. 6, 713-719.
- [41] A. Pintar (2003) "Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents", *Catalysis today*, 77, no. 4, 451-465.
- [42] J. Ji, Y. Fang, L. He, H. Huang (2019) "Efficient catalytic removal of airborne ozone under ambient conditions over manganese oxides immobilized on carbon nanotubes", *Catalysis Science & Technology*, 9, no. 15, 4036-4046.
- [43] Y. Yu, J. Ji, K. Li, H. Huang, R. P. Shrestha, N. T. K. Oanh, E. Winijkul, J. Deng (2020) "Activated carbon supported MnO nanoparticles for efficient ozone decomposition at room temperature", *Catalysis Today*, 355, 573-579.
- [44] Y. Yu, S. Liu, J. Ji, H. Huang (2019) "Amorphous MnO₂ surviving calcination: an efficient catalyst for ozone decomposition", *Catalysis Science & Technology*, 9, no. 18, 5090-5099.
- [45] A. Cabrol, A. Lejeune, R. Lebullenger, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, A. Couvert, P.-F. Biard (2021) "Simulation and optimization of the removal of toluene in air by ozonation with a catalytic open-cell foam", *Chemical Engineering Research and Design*, 168, 453-464.
- [46] J. Yoon, S. Kim, D. Lee, J. Huh (2000) "Characteristics of p-chlorophenol degradation by Photo Fenton oxidation", *Water science and technology*, 42, no. 3-4, 219-224.
- [47] G. E. Box, K. Wilson (1951) "On the experimental attainment of optimum conditions", *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 13, no. 1, 1-45.
- [48] G. E. Box, K. B. Wilson (1992) "On the experimental attainment of optimum conditions", *Breakthroughs in statistics: methodology and distribution*, 270-310.
- [49] V. Kavitha, K. Palanivelu (2004) "The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol", *Chemosphere*, 55, no. 9, 1235-1243.
- (VOCs)—A review", *Atmospheric Environment*, 140, 117-134.
- [25] H. Huang, H. Huang, Q. Feng, G. Liu, Y. Zhan, M. Wu, H. Lu, Y. Shu, D. Y. Leung (2017) "Catalytic oxidation of benzene over Mn modified TiO₂/ZSM-5 under vacuum UV irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 870-878.
- [26] H. Huang, H. Huang, Y. Zhan, G. Liu, X. Wang, H. Lu, L. Xiao, Q. Feng, D. Y. Leung (2016) "Efficient degradation of gaseous benzene by VUV photolysis combined with ozone-assisted catalytic oxidation: Performance and mechanism", *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 62-68.
- [27] H. Huang, G. Liu, Y. Zhan, Y. Xu, H. Lu, H. Huang, Q. Feng, M. Wu (2017) "Photocatalytic oxidation of gaseous benzene under VUV irradiation over TiO₂/zeolites catalysts", *Catalysis Today*, 281, 649-655.
- [28] H. Huang, X. Ye, W. Huang, J. Chen, Y. Xu, M. Wu, Q. Shao, Z. Peng, G. Ou, J. Shi (2015) "Ozone-catalytic oxidation of gaseous benzene over MnO₂/ZSM-5 at ambient temperature: Catalytic deactivation and its suppression", *Chemical Engineering Journal*, 264, 24-31.
- [29] H. HAZRATI, J. SHYAEGAN (2015) "STUDY OF MEMBRANE BIOREACTOR SYSTEM IN BIOLOGICAL SEPARATION OF VOLATILE ORGANIC COMPONENTS FROM PETROCHEMICAL WASTEWATER".
- [30] M. Rahimi, M. Soleiman (2013) "Mass Transfer Modeling for Volatile Organic Compounds Absorption in Rotating Packed Beds", *Journal of separation science and engineering*, 5, 1-10.
- [31] J. Cui, S. Liu, H. Xue, X. Wang, Z. Hao, R. Liu, W. Shang, D. Zhao, H. Ding (2021) "Catalytic ozonation of volatile organic compounds (ethyl acetate) at normal temperature", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32, 159-167.
- [32] U. H. Dahiru, F. Saleem, K. Zhang, A. P. Harvey (2021) "Removal of cyclohexane as a toxic pollutant from air using a non-thermal plasma: influence of different parameters", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, no. 1, p. 105023.
- [33] S. Tian, S. Zhan, Z. Lou, J. Zhu, J. Feng, Y. Xiong (2021) "Electrodeposition synthesis of 3D-NiO_{1-δ} flowers grown on Ni foam monolithic catalysts for efficient catalytic ozonation of VOCs", *Journal of Catalysis*, 398, 1-13.
- [34] J. Xu, J. Tang, S. A. Baig, X. Lv, X. Xu (2013) "Enhanced dechlorination of 2, 4-dichlorophenol by Pd/FeFe₃O₄ nanocomposites", *Journal of hazardous materials*, 244, 628-636.
- [35] B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink (2019) *Ozone in water treatment: application and engineering*. Routledge.
- [36] F. Lin, Z. Wang, Q. Ma, Y. Yang, R. Whiddon, Y. Zhu, K. Cen (2016) "Catalytic deep oxidation of NO by ozone over

Comparative Removal of Volatile Organic Compounds from Aqueous Environment Using Ozonation, Fe/H₂O₂ and UV/Fe/H₂O₂ Processes

Parizad Rezaei Behbehani Vafa*, Mohammad Yousefi, Shahram Arzani

Department of Chemical Engineering, Abadan Branch, Islamic Azad University, Abadan, Iran

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) are among of the most important and dangerous pollutants in aquatic environments, which should be removed effectively from aquatic environments due to their high toxicity and adverse effects on human health and other organisms. Among the methods studied on the removal of VOCs, ozonation, Fe/H₂O₂ and UV/Fe/H₂O₂ processes have high removal efficiency. In this research, the removal of phenol from the aqueous environment was done by ozonation, Fe/H₂O₂ and UV/Fe/H₂O₂ processes on an experimental scale. In order to conduct research on experiments and the effect of interaction between parameters and to determine the optimal conditions, the design of the experiments was carried out using the RSM method. All tests were performed at ambient temperature. Fe₂O₃ and H₂O₂ parameters in millimolar and reaction time (minutes) on Fe/H₂O₂ and UV/Fe/H₂O₂ processes and pH, ozone gas flow and reaction time parameters for ozonation process were identified as parameters with high effect on removal percentage. Under optimal conditions of the parameters, 99% of phenol was removed from aqueous solutions by the Fe/H₂O₂ method, 99.3% was removed by the Fenton UV/Fe/H₂O₂ method, and 99.5% of phenol was removed by the ozonation process. The comparison of Fe/H₂O₂ and UV/Fe/H₂O₂ and ozonation processes show that all three processes have the ability to remove volatile organic compounds from wastewater with high efficiency, but the ozonation process will be able to remove pollutants from wastewater in less time than other processes. Using the RSM method, a quadratic equation with a very high correlation coefficient was fitted. The R² and R²(adj) values of the predicted model for phenol removal in the Fe/H₂O₂ process were 95.92% and 92.25% respectively, and in the UV/Fe/H₂O₂ process, 96% and 92.41% and in the ozonation process, 95.78% and 91.99% respectively.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: April 16, 2023

Received in revised form: July 30, 2023

Accepted: August 15, 2023

Key words:

VOCs

Phenol

Fe/H₂O₂

UV/Fe/H₂O₂

Ozonation

RSM

* Corresponding author

parizad_re2005@yahoo.com

All right reserved.