



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

بهینه‌سازی فرایند هیبریدی سونوپراکسون کاتالیستی در حضور کاتالیست اکسید روی-اکسید آهن جهت تصفیه فاضلاب نفتی به روش طراحی ترکیب مرکزی

محراب آقازاده^۱، امیر حسام حسنی^{۲*}، مهدی برقی^۳

- ۱- گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران
- ۲- گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
- ۳- گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

اطلاعات مقاله:

چکیده

زمینه و هدف: فاضلاب صنعت نفت براساس ویژگی‌های منحصر بفردی که دارد، باید قبل از تخلیه به محیط زیست تصفیه گردد. هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی فرایند سونوپراکسون کاتالیستی در تصفیه فاضلاب نفتی به روش آماری بود.

روش بررسی: سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ با روش اکسیداسیون هوا و لایه به لایه خود تجمعی انجام شد. تکنیک‌های SEM ، XRD ، EDAX ، FT-IR ، BET ، DRS ، VSM و TGA جهت بررسی ساختار استفاده شد. در این مطالعه از روش طراحی ترکیب مرکزی جهت بهینه‌سازی پارامترهای pH، زمان واکنش، غلظت گاز ازن، غلظت هیدروژن پراکساید و مقدار کاتالیست در فرایند استفاده شد. در شرایط بهینه مقادیر حذف BOD_5 و TPH ، سینتیک واکنش و اثر هم‌افزایی مکانیزیم‌ها مطالعه شدند. COD ، TPH و BOD_5 به ترتیب توسط دستگاه Spectrophotometer (DR6000)، GC-FID و روش انکوباسیون سنجش شدند.

یافته‌ها: نتایج مشخص نمود که ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ به خوبی شکل گرفته است. مدل درجه دوم برای مدل‌سازی فرایند براساس ضریب همبستگی پیشنهاد شد. براساس آنالیز ANOVA و شاخص‌های p و f، مدل پیشنهادی معنی دار گزارش شد. شرایط بهینه شامل pH برابر با ۶/۴، غلظت ازن برابر $1/3 \text{ mg/L.min}$ ، غلظت هیدروژن پراکساید برابر $2/5 \text{ mL/L}$ ، زمان واکنش ۵۱ min و مقدار کاتالیست برابر $0/64 \text{ g/L}$ حاصل شد. در این شرایط میزان کاهش COD به ترتیب $82/3\%$ و 70% درصد بصورت تئوریک و تجربی بدست آمد. همچنین در شرایط بهینه میزان حذف BOD_5 و TPH به ترتیب $90/5\%$ و $85/8\%$ درصد بدست آمد. سینتیک فرایند از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند ($R^2=0/98$) و حضور مکانیزم‌های مختلف در کنار هم، باعث اثر هم‌افزایی شده و کارایی فرایند را افزایش می‌دهد.

نتیجه‌گیری: فرایند مذکور با کارایی مناسب در کاهش COD ، BOD_5 و TPH توانایی تصفیه پساب نفتی را دارا است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۲۵
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۱/۰۸/۱۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۱۸
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۹/۲۹

واژگان کلیدی: فرایند سونوپراکسون، بهینه‌سازی، کاتالیست اکسید روی-اکسید آهن، فاضلاب نفتی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
hassani.amirhesam520@gmail.com

Please cite this article as: Aghazadeh M, Hasani A, Borghei M. Optimization of catalytic sono-praxone hybrid process in the presence of iron oxide-zinc oxide catalyst for the treatment of petroleum wastewater by central composite design. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(3):419-40.

مقدمه

صنعت نفت شامل پالایشگاه‌ها، پتروشیمی‌ها، انبارهای ذخیره نفت و خطوط انتقال نفت است. آلاینده‌های مختلف این صنایع مانند ترکیبات آلی، ترکیبات آلی فرار و فلزات سنگین در صورت راهیابی به محیط زیست باعث بروز پیامدهای ناگوار می‌گردد (۱، ۲). فاضلاب تولیدی در صنایع مرتبط به نفت، معمولاً همراه با مصرف آب و متعاقباً آلوده شدن آب به آلودگی‌های نفتی و روغنی است (۳). فرایندهای متداول بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب نفتی به دلیل خصوصیات فیزیکوشیمیایی منحصر بفردی این فاضلاب، با مشکل مواجه هستند. جهت حل این مشکل، طی سالیان گذشته، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مورد مطالعه قرار گرفته است (۴). این فرایندها به دلیل توانایی تخریب و تجزیه آلاینده‌های مقاوم توسط رادیکال‌های اکسید کننده آزاد (رادیکال هیدروکسیل، سوپر اکسیدها، رادیکال سولفات و غیره) برای پساب‌های صنعتی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این رادیکال‌ها به دلیل عدد اکسیداسیون و احیای بالا و خاصیت غیرانتخابی توانایی تخریب آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر و دیر تجزیه‌پذیر را دارند (۵). برخی از AOPs عبارتند از فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری (۶)، فرایند فوتوفنتون (۷)، فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی و الکترواکسیداسیونی (۸) و غیره. فرایندهای هیبریدی با کاربرد همزمان دو یا بیش از دو مکانیسم اکسیداسیونی باعث ارتقای کارایی فرایند می‌گردد (۹). فرایند ازن‌زنی به دلیل خاصیت انتخابی اکسیداسیون و انجام اکسیداسیون مستقیم برای حذف ترکیبات آلی مقاوم و تجزیه ناپذیر دارای کارایی نسبتاً پایینی است. بنابراین از فرایندهای ترکیبی مانند استفاده توأم از ازن و هیدروژن پراکساید (۱۰)، ازن و اشعه فرابنفش (۱۱) فرایند ازن‌زنی توأم با فرایند فنتون و فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری (۱۲) استفاده شده است که باعث تولید رادیکال‌های اکسید کننده است. فرایند توأم ازن و هیدروژن پراکساید تحت عنوان پراکسون شناخته شده است. کاربرد همزمان این دو ماده باعث افزایش فوق العاده سینرژیستی در معدنی‌سازی ترکیبات آلی

می‌شود. این خاصیت سینرژیستی به دلیل واکنش مولکول ازن با هیدروژن پراکساید و تولید رادیکال‌های قوی هیدروکسیل است (۱۳). از ویژگی‌های استفاده از فرایند پراکسون می‌توان به قابلیت بالای این فرایند در اکسیداسیون و معدنی‌سازی ترکیبات آلی مقاوم اشاره نمود. همچنین ترکیبات حد واسط و ترکیبات جانبی خطرناکی تولید نمی‌کنند و محصولات نهایی این فرایند آب و اکسیژن است و بعنوان فرایند دوستدار محیط زیست تلقی می‌شود (۱۴). جهت ارتقای هرچه بیشتر این فرایند، استفاده از سایر مکانیسم‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. امواج التراسونیک دارای ویژگی‌های مناسب از قبیل هزینه بهره‌برداری مناسب، کارایی بیشتر، کاهش انرژی مصرفی، عدم اضافه نمودن ترکیبات شیمیایی مضر و راهبری در یک پلتفرم کوچک است (۱۵). اکسیداسیون توسط امواج التراسونیک نیازی به افزودن هیچ ماده شیمیایی ندارد و می‌تواند برای تصفیه محلول‌های با کدورت زیاد استفاده شود. در اثر دمای بالا و فشار بالای حاصل از امواج التراسونیک، میکرو حباب‌ها تشکیل می‌شوند. در این شرایط، گونه‌های رادیکال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و اتم‌های هیدروژن از طریق پیرولیز آب در حباب‌های کاویتاسیون در حال فروپاشی تولید می‌شوند و می‌توانند با ترکیبات آلی واکنش نشان دهند و یا با سایر گونه‌های رادیکال نوترکیب شوند و محصولات جدید تولید کنند (۱۶). نیمه‌هادی‌ها بعنوان کاتالیزور در فرایندهای کاتالیستی بکار می‌روند. ZnO با فعالیت کاتالیستی بالا، ویژگی سازگار با محیط زیست و هزینه نسبتاً کم به عنوان یک کاندید عالی برای واکنش کاتالیستی شناخته شده است. حامل‌های مغناطیسی با استفاده از میدان‌های مغناطیسی خارجی یک روش بسیار کارآمد و راحت برای جداسازی و بازیافت کاتالیزورها ارائه می‌دهند. کاتالیست‌های مغناطیسی حداقل دارای دو قسمت عملکردی هستند: یک جز مغناطیسی ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ یا Fe_3O_4) با عملکرد جداسازی از طریق یک میدان مغناطیسی خارجی و قسمت دوم جز کاتالیستی مانند نانوذرات ZnO ، SnO_2 یا TiO_2 است (۱۷). یکی از اعضای مهم خانواده فریت

کارایی تصفیه به شدت به نوع AOP انتخابی، خواص فیزیکی و شیمیایی آلاینده‌های هدف و شرایط عملیاتی بستگی دارد (۲۲). فاضلاب صنایع نفتی جز آلوده‌ترین فاضلاب‌های صنعتی قرار می‌گیرند و فرایندهای بیولوژیکی در تصفیه این‌گونه به دلیل ناتوانی میکروارگانیسم‌ها در تخریب آلاینده‌های آلی تخریب‌ناپذیر یا مقاوم در برابر تصفیه بیولوژیکی دارای عملکرد مطلوبی نیستند. بنابراین AOPs بر پایه رادیکال‌های آزاد یکی از راهکارهای ارتقای عملکرد تصفیه این‌گونه فاضلاب‌ها هستند. در مطالعات پیشین کارایی مناسبی از فرایند سونوپراکسون، به عنوان یک فرایند تلفیقی AOPs، در تخریب آلاینده‌های مختلف گزارش شده است (۲۳، ۲۴). بنابراین هدف از این مطالعه سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ و استفاده از فرایند هیبریدی سونوپراکسون در تصفیه فاضلاب نفتی بود. در این مطالعه ابتدا سنتز کاتالیست و تعیین مشخصات آن انجام شد. در ادامه بهینه‌سازی متغیرهای تاثیرگذار بر کارایی فرایند توسط روش CCD و سایر مطالعات (تعیین سینتیک واکنش، اثر هم‌افزایی و میزان کاهش BOD_5 و TPH) مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

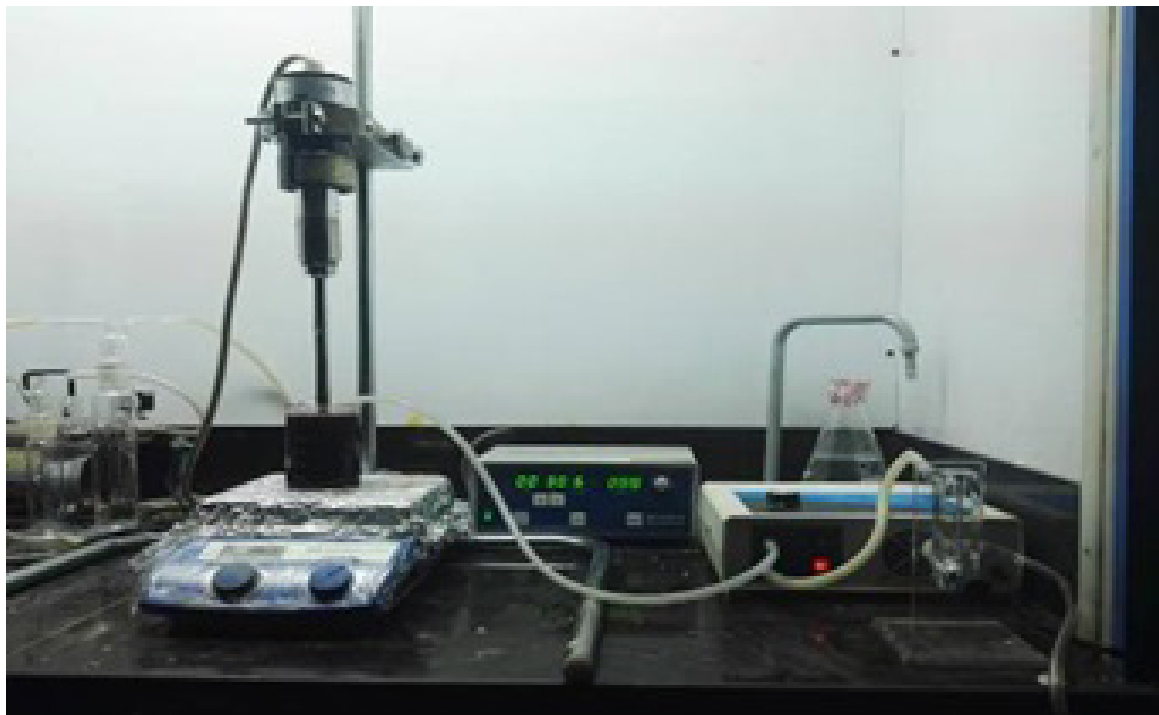
_ مواد و تجهیزات:

تجهیزات شامل اسپکتروفوتومتر (DR6000)، دستگاه هاضم ویال COD، pH متر، ترازوی دیجیتالی، دستگاه ازن ژنراتور، کیپسول اکسیژن، دستگاه ترانسونیک (۴۰ kHz، ۳۵۰ W)، GC-FID، انکوباتور، همزن مغناطیسی، کوره الکتریکی، آون وکیوم، کاغذ صافی و شیشه آلات آزمایشگاهی بوده است. مواد استفاده شده شامل هیدروکسید سدیم (NaOH)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، ویال COD ($15000 \pm 0 \text{ mg/L}$ range)، سولفات آهن ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، آب مقطر دوبار تقطیر شده، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، روی استات ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) بوده است. این مطالعه تجربی در دو بخش انجام شد. در بخش نخست

از نوع اسپینل است و به طور گسترده‌ای در جداسازی مواد معدنی، انتقال حرارت، الکتروفوتوگرافی، هایپرترمی کارآمد برای درمان سرطان و سایر کاربردها استفاده می‌شود (۱۸). بنابراین، توسعه کاتالیست‌های مغناطیسی با قابلیت استفاده مجدد، به یک موضوع مهم تبدیل شد (۱۹). طراحی آزمایشات بصورت کلاسیک دارای ایرادات اساسی از قبیل تعداد بالای آزمایشات، هزینه بالا، عدم بررسی برهم‌کنش بین متغیرها و خطای انسانی است، بنابراین امروزه به دنبال استفاده از روش‌های آماری هستند. طراحی ترکیب مرکزی (CCD) یک مدل آماری است که برای داده‌های کمی حاصل از آزمایشات تجربی جهت تخمین مدل رگرسیونی و شرایط عملیاتی کاربرد دارد. CCD برای بهینه‌سازی شرایط آزمایشگاهی استفاده می‌شود. این مدل آماری کمک می‌کند روابط بین متغیرهای تاثیرگذار در آزمایش تعیین و محاسبه شود. طراحی آزمایشات بصورت آماری می‌تواند تعداد آزمایشات، زمان آزمایشات و هزینه‌ها را کاهش دهد و در نتیجه خروجی بهتر و قابل قبولی ارائه دهد (۲۰). Najem و همکاران طی مطالعه‌ای به بررسی کارایی فرایند انعقاد الکتریکی ترکیبی و فوتوکاتالیستی (EC-PC) برای تصفیه فاضلاب نفتی با استفاده از نانو کاتالیزور پرداخته‌اند. نتایج مطالعه افزایش قابل توجهی را در راندمان تصفیه فاضلاب از نظر حذف کدورت، رنگ و COD در شرایط بهینه نشان داد. حذف COD با استفاده از فرایند EC و فرایندهای ترکیبی EC-PC نشان داد که EC به تنهایی منجر به حذف ۵۸ درصد از COD شد در حالی که EC-PC ۷۰ درصد حذف COD داشت. هر دو فرایند در کاهش روغن ۹۸، رنگ ۹۹/۵، کدورت ۹۹/۹، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) ۶۰ و فنل ۹۵ درصد موثر بودند (۲۱). Elmobarak و همکاران طی مطالعه‌ای به بررسی مروری بر تصفیه پساب پالایشگاه نفت با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته پرداختند. تصفیه فاضلاب نفتی با استفاده از AOPs شامل فنتون و فوتوفنتون، $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ، فوتوکاتالیز، ازن‌زنی و فرایندهای بیولوژیکی انجام شده است. این بررسی گزارش می‌دهد که

تصفیه فاضلاب استفاده شده است، که بصورت نیمه‌پیوسته مورد بهره‌برداری قرار گرفتند (شکل ۱).

سنتر کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ انجام شد و در بخش دوم از یک راکتور سونوشیمیایی استوانه‌ای با حجم ۵۰۰ mL جهت



شکل ۱- تصویر واقعی پایلوت فرایند سونوپراکسون کاتالیستی

فلاسک ۱۰۰ mL مخلوط شد. مخلوط حاصل جهت رسیدن غلظت ZnO به ۰/۲ mol/L یون دو ظرفیتی روی، با آب دی‌آیونایز مخلوط شد. محلول در حمام آب ۸۵ °C بمدت ۵ h قرار داده و سپس جامدات حاصل توسط آب و اتانول شست و شو داده و در دمای اتاق بمدت ۲۴ h خشک شد (۲۵). سنتر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$: توسط روش لایه به لایه خود تجمعی سنتر شد. در این روش ۱۰ g ZnO در ۲۰ mL SDS (۸ mol/L) حل شد. حین همزدن در دمای اتاق بمدت ۱ h، محلول حاصل فیلتر شده و شست و شو داده شد. جامدات حاصل به ۱۰۰ mL Fe_3O_4 اضافه شد و در دمای اتاق بمدت ۵ h همزده شد. جامدات حاصل فیلتر شده و توسط اتانول شست و شو داده و در انتها در آون وکیوم در دمای ۷۰ °C بمدت ۷ h

_ سنتر کاتالیست:

سنتر Fe_3O_4 : نانوذرات Fe_3O_4 توسط روش اکسیداسیون با جریان هوا سنتر شد (۲۵). در این روش ۰/۰۲۷ g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ در ۱۰۰ mL آب دی‌آیونایز حل شد تا غلظت ۰/۰۰۱ mol/L آهن دو ظرفیتی حاصل شود. سپس در دمای اتاق بشدت همزده شد و در ادامه ۶ mol سدیم هیدروکسید به تدریج به محلول فوق اضافه شده تا pH محلول به ۱۱ رسید و بمدت ۱ h در دمای ۲۵ °C در حضور جریان هوا همزده شد. پس از فیلتراسیون و شست و شو، Fe_3O_4 حاصل در دمای ۷۰ °C بمدت ۲۴ h خشک شد (۲۵). سنتر ZnO: جهت سنتر ZnO، ۲۰ mL محلول روی استات (mol/L) و ۳۰ mL سدیم هیدروکسید (۴۰ mol/L) در

براساس دستورالعمل‌های ارائه شده در مرجع آزمون‌های آب و فاضلاب بصورت نمونه برداری لحظه‌ای (به دلیل ثابت بودن مشخصات فیزیکوشیمیایی و جریان ورودی) صورت گرفت اما جهت اطمینان از عدم تغییرات ویژگی فاضلاب در چند نوبت نمونه برداری انجام و نتایج بصورت میانگین گزارش شد (۲۶). جهت انجام مطالعات L ۳۰ نمونه در چند نوبت برداشت شد. نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

۶ خشک شد (۲۵). در خاتمه آزمون‌های SEM، XRD، به‌مراه TGA و VSM، DRS، BET، FT-IR، EDAX جهت بررسی خصوصیات کاتالیست انجام شد (۲۵).
_ نمونه برداری و تعیین مشخصات فیزیکوشیمیایی: جمعیت مورد مطالعه در این مطالعه، فاضلاب نفتی خام وارد شده به تصفیه خانه شهر ری بود. نمونه برداری از ورودی بخش API تصفیه خانه جهت تعیین مشخصات فیزیکوشیمیایی فاضلاب

جدول ۱- مشخصات فیزیکوشیمیایی فاضلاب نفتی

مقدار	فاکتور	مقدار	فاکتور
۱۹۹۰	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) (mg/L)	۵۴۷	هدایت الکتریکی (μs/cm)
۴۷۸	اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD) (mg/L)	۸/۵	pH
۱۸۴۳	کل جامدات (mg/L)	۱۶۵	کدورت (NTU)
۳۲۵	کل جامدات معلق (mg/L)	۳۲/۳۱	شوری (درصد)
۳۹	آمونیم (mg/L)	۱۵۱۸	کل جامدات محلول (mg/L)
۵۸	فسفات (mg/L)	۲۵۱/۳	کلراید (mg/L)
۱۶۲	روغن و گریس (mg/L)	۵/۱۵	سولفات (mg/L)
۱۴۵۹	TOC (mg/L)	۱۲۶/۷	نیتروژن کل (mg/L)
۱۹۸۷	TPH (mg/L)	۱۰۹	فسفر کل (mg/L)

(حد مرکزی، حدود بالا و پایین و حدود بالاتر و پایین‌تر از حدود کناری) مورد بررسی قرار می‌گیرند. همچنین جهت کاهش خطای انسانی برخی از مراحل به انتخاب نرم افزار با دوبار تکرار انجام شدند. جهت تنظیم pH نمونه‌ها از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۰۱ N استفاده شد. محتویات داخل راکتور توسط همزن مکانیکی مخلوط شد و نمونه برداری از ۲ cm سطح انجام شد. قرائت مقادیر COD نمونه‌ها پس از آماده سازی (عبور از فیلتر میکرومتر و سانتریفیوژ و حذف باقیمانده‌ها) توسط روش Close reflex با دستگاه DR6000 قرائت شدند (۲۷).

– بهره‌برداری از پایلوت و بهینه‌سازی متغیرها براساس روش طراحی ترکیب مرکزی (CCD):
پایلوت مورد مطالعه شامل کیسول اکسیژن متصل به ازن ژنراتور (توان ۵ g/h)، راکتور واکنش ۵۰۰ mL مجهز به همزن مکانیکی و دستگاه التراسونیک (با توان ۳۵۰ W و فرکانس ۴۰ kHz). طراحی آزمایشات با استفاده از روش CCD، صورت گرفت (جدول ۲). طراحی انجام شده توسط نرم‌افزار Design Expert.11 و آنالیز آماری انجام شده آنالیز واریانس (ANOVA) است. براساس طراحی، تعداد مراحل آزمایش، ۵۰ عدد است. در این روش هر متغیر در پنج سطح

جدول ۲- پارامترها و محدوده انتخاب شده در فرایندهای مورد مطالعه

فاکتورها	نام	واحد	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار
A	pH	-	۲	۱۰	۶	۱/۸۱
B	زمان واکنش	min	۱۵	۷۵	۴۵	۱۳/۵۵
C	غلظت ازن	mg/L-min	۰/۵	۲/۵	۱/۵	۰/۴۵
D	غلظت هیدروژن پراکساید	mg/L	۱/۵	۳/۵	۲/۵	۰/۴۵
E	مقدار کاتالیست	g/L	۰/۲۵	۱/۲۵	۰/۷۵	۰/۲۲

– مطالعات تکمیلی:

تعیین سینتیک واکنش: سرعت واکنش براساس سینتیک درجه اول در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفتند (معادله ۱).

$$n \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \quad (1)$$

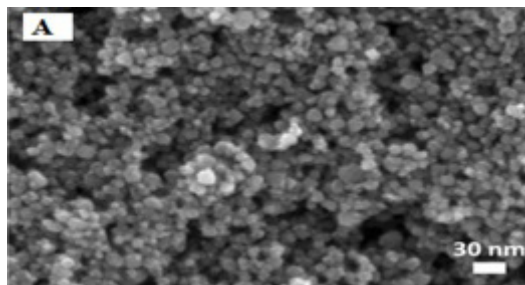
C_0 : غلظت اولیه آلاینده‌ها برحسب ppmv، C_t : غلظت آلاینده‌ها برحسب mg/L در زمان t، t: زمان واکنش برحسب min، K_1 : ثابت سینتیکی واکنش درجه اول. تعیین هم‌افزایی مکانیزم‌های فرایند: چهار مرحله مکانیسم تک جزئی شامل فوتولیز، جذب توسط کاتالیست، ازن‌زنی، حضور

$$\text{Performance}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

C_0 : غلظت در زمان صفر (mg/L)، C_e : غلظت در زمان t (mg/L)، t: زمان (min)

یافته‌ها

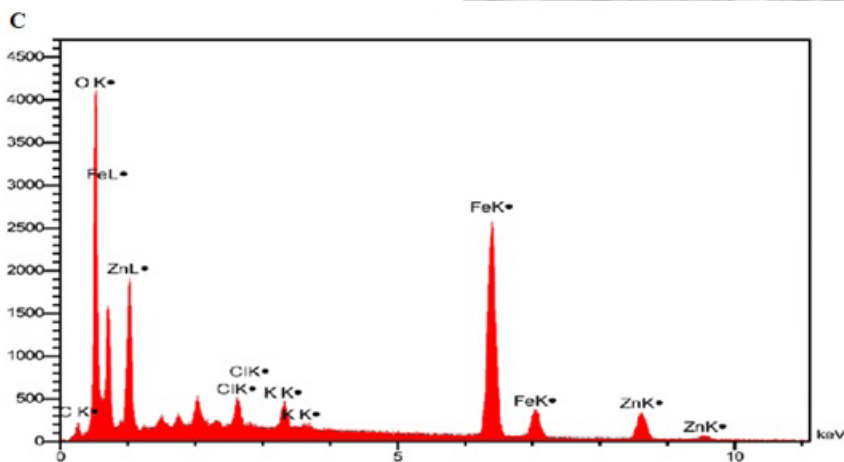
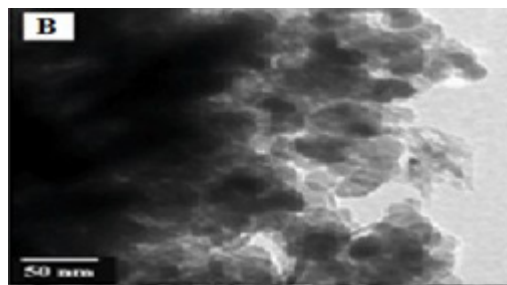
نتایج مربوط به سنتز کاتالیست در شکل ۲، تصاویر FESEM، TEM، EDS از کاتالیست ZnO@Fe₃O₄ ارائه شده است. ساختار Core-shell در تصاویر TEM مشخص است که ذرات اکسید آهن سطح ZnO را پوشانده‌اند. تشکیل این ساختارهای عمدتاً کروی شکل ۲۰۰-۳۰۰ nm مشاهده است. نتایج مطالعه حاضر با مطالعه Fernández و همکاران همخوانی دارد (۲۸). نتایج آنالیز EDS بیانگر حضور عناصر آهن، اکسیژن، روی و کربن در ساختار کاتالیست است. نتایج مطالعه با Ezzatzadeh و همکاران تطابق دارد (۲۹).



هیدروژن پراکساید به تنهایی، در ادامه شش مرحله آزمایش بصورت مکانیزم‌های دوتایی، چهار مرحله بصورت سه جزئی و در نهایت یک مرحله آزمایش در شرایط بهینه انجام شد. معادله ۲، میزان هم‌افزایی سیستم را نمایش می‌دهد.

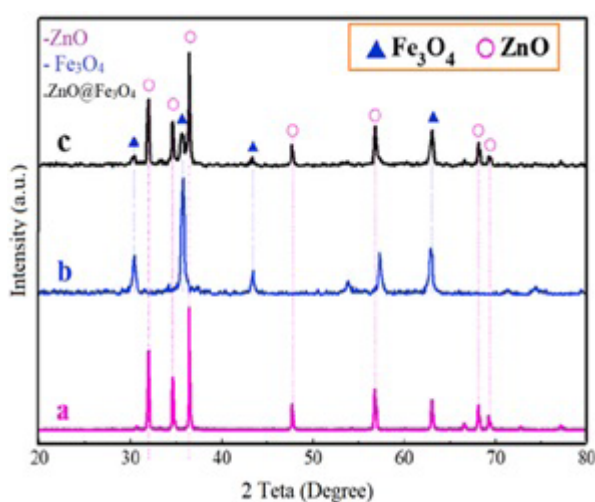
$$\text{Synergistic effect} = \frac{\text{Hybride process}}{\text{sorption+Photolysis+Ozonation+HP}} \quad (2)$$

هدف اصلی این پژوهش، تعیین مقدار کاهش COD بعنوان شاخص بار آلی فاضلاب نفتی بود. همچنین دو پارامتر دیگر شامل BOD₅ و TPH نیز در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفتند. برای دستیابی به این موضوع، مقدار COD براساس روش ارائه شده در منابع معتبر اندازه‌گیری شد (۲۷). جهت سنجش اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی از روش بطری BOD₅ متر استفاده شد. اندازه‌گیری کل هیدروکربن‌های نفتی توسط دستگاه GC یا همان کارماتوگرافی گازی انجام شد. در نهایت میزان کارایی فرایند در حذف COD، BOD₅ و TPH براساس معادله ۳ بدست آمد.



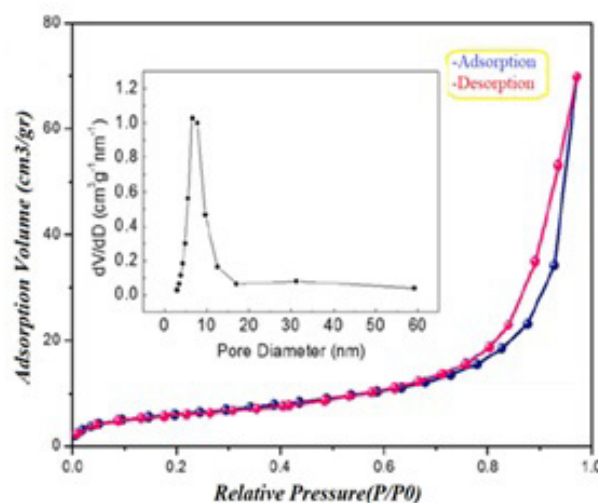
شکل ۲- تصاویر a: FESEM و b: TEM و c: EDS از ساختار ZnO@Fe₃O₄

یافته است. نتایج این مطالعه با مطالعه Zou و همکاران تطابق دارد (۳۲). در شکل ۳ ب، نتایج مربوط به جذب و واجذب گاز نیتروژن (آنالیز BET) مربوط به کاتالیست $ZnO@Fe_3O_4$ ارائه شده است. همانگونه که از نتایج مشخص است الگوی جذب و واجذب گاز نیتروژن کاتالیست از مدل H_3 تبعیت می‌کند. همچنین پیک قطر خلل و فرج نیز در محدوده زیر ۱۰ nm است که بیانگر تشکیل حفرات میکروپور در کاتالیست است. بالاترین میزان سطح فعال کاتالیست $142 \text{ m}^2/\text{g}$ با حجم خلل و فرج $0.26 \text{ m}^3/\text{g}$ است. نتایج مطالعه جاری با مطالعه Rakati و همکاران تطابق دارد (۳۳).



(الف)

در شکل ۳ الف، تصویر آنالیز XRD ارائه شده است. براساس نتایج ارائه شده در این تصویر ساختارهای کریستالی مربوط به جزه‌های Fe_3O_4 و ZnO در کاتالیست $ZnO@Fe_3O_4$ ظاهر شده است. پیک‌های شارپ در موقعیت $32/1$ ، $34/8$ ، $36/4$ ، $47/9$ ، $56/8$ و $62/9$ درجه را می‌توان به صفحات کریستالی (100) ، (002) ، (101) ، (102) ، (110) و (103) زینک اکساید با رفرنس کد (JCPDS 36-1451) نسبت داد (۳۰). سایر پیک‌ها به خوبی با صفحات ساختار مکعبی Fe_3O_4 روبه‌مرکز مطابقت دارند (JCPDS 65-3107) (۳۱). به‌طور قابل توجهی، شدت پیک‌های پراش ZnO به دلیل ساختار هسته-پوسته کاهش



(ب)

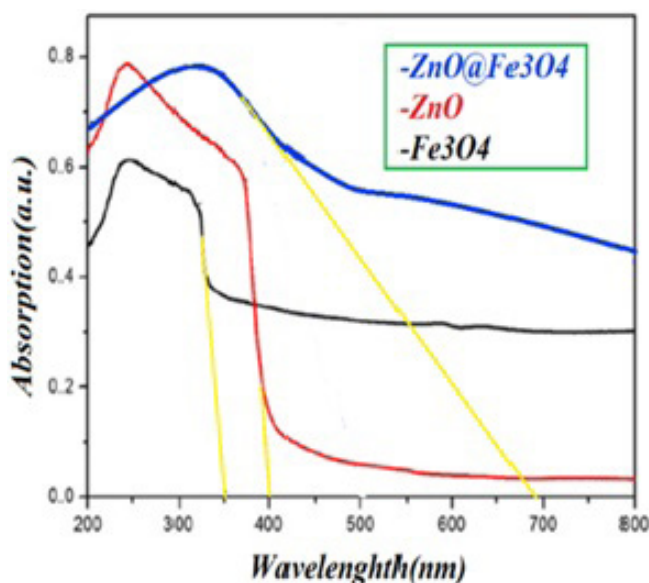
شکل ۳- الف: آنالیز XRD، ب: ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن و پراکنش قطر منافذ کاتالیست $ZnO@Fe_3O_4$

در شکل ۴ الف، نتایج مربوط به طیف UV-Vis ارائه شده است. همانگونه که از نتایج مشخص است، عمده گروه‌های عاملی ZnO و Fe_3O_4 در کاتالیست $ZnO@Fe_3O_4$ ظاهر شده است. نتایج طیف FTIR بیانگر طیف مربوط به نانوذرات ZnO ، Fe_3O_4 و $ZnO@Fe_3O_4$ است. باند فرکانس 585 cm^{-1} در طیف مربوط به Fe_3O_4 به دلیل ارتعاش کششی بین اکسیژن و آهن است (۳۵). باندهای در موقعیت 448 ، 510 و 610 cm^{-1} در طیف مربوط به ZnO به دلیل حالت‌های کشش متفاوت پیوند Zn-O هستند (۳۶). با توجه به غلظت بالای ZnO

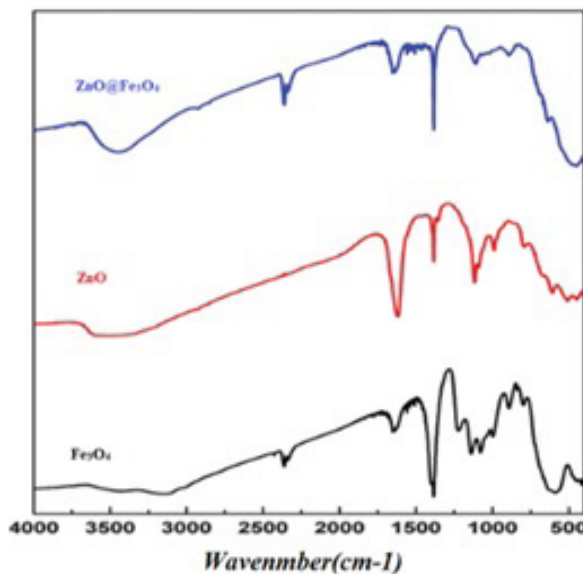
در شکل ۴ الف، نتایج مربوط به طیف UV-Vis ارائه شده است. همانگونه که از نتایج مشخص است، کاتالیست $ZnO@Fe_3O_4$ حتی در طول موج‌های مرئی نیز خاصیت نوری دارد. طیف جذب ZnO یک لبه شیب‌دار در طول موج حدود 325 nm نشان می‌دهد که نشان دهنده جذب اصلی در ناحیه نور فرابنفش است. در حالی که کاتالیست اصلی جذب گسترده‌ای را در طول موج 380 تا 700 nm را نشان می‌دهد. نتایج حاصل با مطالعه Liu و همکاران تطابق دارد (۳۴). در شکل ۴ ب، آنالیز FT-IR کاتالیست

ارتعاشات بین اکسیژن و آهن نسبت داد. قله‌های وسیع در 3447 و 1665 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات کششی و خمشی پیوند OH مولکول آب جذب شده بر روی سطح نانوذرات است (۳۶). نتایج مطالعه جاری با نتایج مطالعه Menon و همکاران تطابق دارد (۳۷).

$\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ ، نوار وسیعی بین 450 و 575 cm^{-1} مشاهده می‌شود که می‌تواند به ارتعاشات Zn-O نسبت داده شود. این غلظت بالای اکسید روی، تفکیک پیک‌های ۱ و ۲ را دشوار می‌کند. با این حال، یک شانه در حدود 585 cm^{-1} مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به دو ارتعاش، یعنی



(الف)

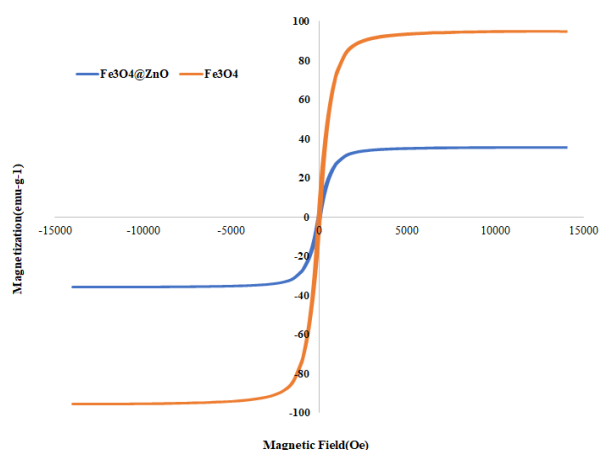


(ب)

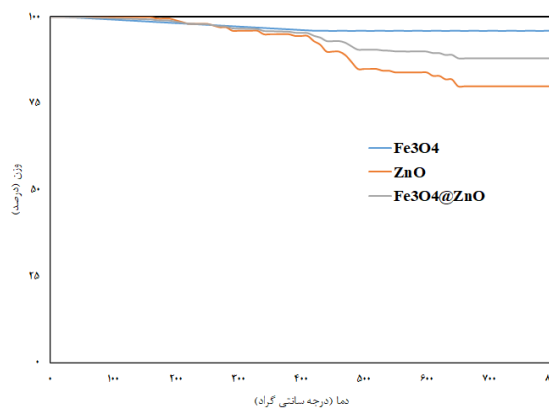
شکل ۴- الف) اسکن طول موج در محدوده UV-Vis، ب) آنالیز FT-IR کاتالیست $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$

مطالعه Abbasi و همکاران همخوانی دارد (۳۸). شکل ۵ ب، نتایج مربوط به آنالیز TGA ارائه شده است. براساس نتایج حاصل، مشخص شد که کاتالیست $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ دارای پایداری حرارتی مناسبی است. براساس نتایج حاصل، مشخص شد که کاتالیست $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ دارای پایداری حرارتی مناسبی است و تغییرات محسوس در وزن کاتالیست‌ها مشاهده نشد. میزان ناچیز کاهش وزن امکان دارد به آزاد شدن مولکول‌های آب ارتباط داشته باشد. نتایج این مطالعه با مطالعه Rakati و همکاران همخوانی دارد (۳۳).

در شکل ۵ الف، نتایج مربوط به آنالیز VSM ارائه شده است. همانگونه که از تصویر مشخص است، Fe_3O_4 خالص دارای خاصیت مغناطیسی بیشتری از کاتالیست $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ است ولی همچنان خاصیت مغناطیسی قابل توجهی دارد که بتوان با میدان مغناطیسی کاتالیست را جمع آوری نمود. همانگونه که از تصویر مشخص است، Fe_3O_4 خالص دارای خاصیت مغناطیسی بیشتری از کاتالیست $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ است ولی همچنان خاصیت مغناطیسی قابل توجهی دارد که بتوان با میدان مغناطیسی کاتالیست را جمع آوری نمود. مغناطیس اشباع کاتالیست $27/7$ emu/g تعیین شد. نتایج مطالعه با



الف



ب

شکل ۵- الف) آنالیز VSM کاتالیست $ZnO@Fe_3O_4$ ، ب) آنالیز TGA کاتالیست $ZnO@Fe_3O_4$

۲)، برای حذف COD، به ترتیب ۴۲/۱، ۷۶/۵ و ۶۵ درصد بود. در جدول ۳، خلاصه فیت کردن مدل ارائه شده است. براساس $Adjusted R^2$ و $Predicted R^2$ ، مدل Quadratic پیشنهاد شده است.

بهینه‌سازی فرایند با روش طراحی ترکیب مرکزی نتایج آنالیزهای آماری حداقل، حداکثر و میانگین کارایی فرایند $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$ در محدوده تعریف شده (جدول

جدول ۳- مقایسه مدل‌های برازش

منابع	ضریب P تقریبی	ضریب P فقدان انطباق	ضریب تعیین تنظیم شده	ضریب تعیین پیش بینی شده
خطی	< ۰/۰۰۰۱	< ۰/۰۰۰۱	۰/۵۶	۰/۵۶
2FI	۱	< ۰/۰۰۰۱	۰/۴۴	۰/۴۱
دوجمله‌ای	< ۰/۰۰۰۱	۰/۰۲	۰/۹۹	۰/۹۹
مکعبی	۰/۱۷	۰/۰۳	۰/۹۹	۰/۹۶

مدل انجام شد و نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است.

براساس مدل Quadratic پیشنهاد شده برای فرایند، آنالیز آماری ANOVA بر روی

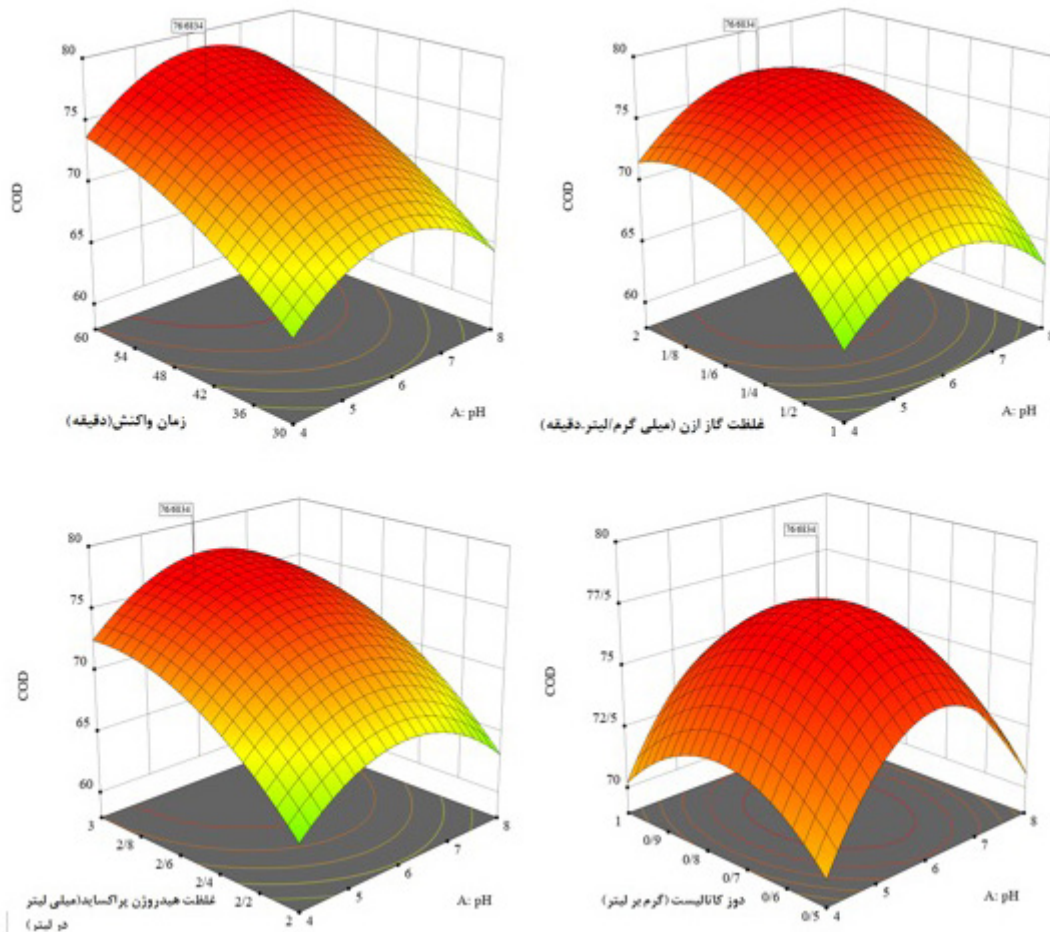
جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) مدل Quadratic فرایند $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ضریب فیشر	ضریب P
مدل	۴۲۸۵/۲۱	۲۰	۲۱۴/۲۶	۸۵۶/۷۸	$\leq 0/0001$
A-pH	۰/۰۰۱	۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴
زمان واکنش-B	۹۹۲/۰۲	۱	۹۹۲/۰۲	۳۹۶۶/۸۶	$\leq 0/0001$
غلظت ازن-C	۷۲۷/۶۱	۱	۷۲۷/۶۱	۲۹۰۹/۵۵	$\leq 0/0001$
غلظت هیدروژن پراکساید-D	۹۱۰/۱۲	۱	۹۱۰/۱۲	۳۶۳۹/۳۶	$\leq 0/0001$
دوز کاتالیست-E	۰/۴۸	۱	۰/۴۸	۱/۹۴	۰/۰۱۴
AB	۰/۹۸	۱	۰/۹۸	۳/۹۲	۰/۰۰۵
AC	۲	۱	۲	۸	۰/۰۰۰۸۴
AD	۰/۷۲	۱	۰/۷۲	۲/۸۸	۰/۰۰۰۰۴
AE	۰/۰۰۱۳	۱	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۰۵	۰/۹۴
BC	۰/۴	۱	۰/۴	۱/۶۲	۰/۰۱
BD	۰/۰۲	۱	۰/۰۲	۰/۰۸	۰/۰۰۹
BE	۰/۲۸	۱	۰/۲۸	۱/۱۲	۰/۰۰۷۷
CD	۲/۴۲	۱	۲/۴۲	۹/۶۸	۰/۰۰۰۴۲
CE	۰/۱	۱	۰/۱	۰/۴	۰/۰۲
DE	۰/۰۶	۱	۰/۰۶	۰/۲۴	۰/۰۲
A ²	۶۴۲/۹۷	۱	۶۴۲/۹۷	۲۵۷۱/۱	$\leq 0/0001$
B ²	۶۴/۵۲	۱	۶۴/۵۲	۲۵۸/۰۲	$\leq 0/0001$
C ²	۴۹۴/۸۷	۱	۴۹۴/۸۷	۱۹۷۸/۸	$\leq 0/0001$
D ²	۲۲۳/۸۷	۱	۲۲۳/۸۷	۸۹۵/۲	$\leq 0/0001$
E ²	۲۲۱/۷۶	۱	۲۲۱/۷۶	۸۸۶/۷	$\leq 0/0001$
باقیمانده	۷/۲۵	۲۹	۰/۲۵	-	-
عدم تناسب	۶/۷۸	۲۲	۰/۳	۱/۵۴	۰/۵۲
خطای محض	۰/۴۷	۷	۰/۰۶	-	-
Cor Total	۴۲۹۲/۴۶	۴۹	-	-	-

$$\begin{aligned} \text{COD Removal (\%)} = & 72/1 - 0/005 A + 4/98 B \\ & + 4/26 C + 4/77 D + 0/11 E + 0/175 AB + 0/2 AC \\ & + 0/15 AD + 0/006 AE - 0/11 BC - 0/02 BD + \\ & 0/09BE + 0/27 CD - 0/05 CE - 0/04 DE - 4/48 A^2 \\ & - 1/42 B^2 - 3/9 C^2 - 2/6 D^2 - 2/6 E^2 \end{aligned}$$

بررسی برهمکنش متغیرها و بهینه‌سازی فرایند
برهمکنش بین متغیرهای مورد بررسی (pH، غلظت گاز ازن،
غلظت هیدروژن پراکساید، مقدار کاتالیست و زمان واکنش) در
فرایند مذکور مورد بررسی قرار گرفتند (نمودار ۱).

مدل انتخاب شده برای فیت کردن فرایند، براساس شاخص‌های
p و f معنی‌دار است. در این مدل شاخص p و f به ترتیب برابر
۸۵۶/۸ و ۰/۰۰۰۱ است که با فرض معنی‌داری کمتر از ۰/۰۵
سنجیده می‌شود. بر این اساس، ضریب تعیین، ضریب تعیین
تطبیق یافته، ضریب تعیین پیش بینی شده مدل به
ترتیب ۰/۹۹، ۰/۹۹ و ۰/۹۹ حاصل شد. در نهایت مدل
ریاضی پیشنهاد شده توسط نرم افزار
برای فرایند $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$ در معادله ۴
ارائه شده است.



نمودار ۱- تاثیر پارامترهای فرایند بر کارایی فرایند $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$

کارایی فرایند ابتدا بصورت افزایشی است و در ادامه، کارایی فرایند نسبتاً ثابت باقی می‌ماند. نتایج تاثیر پارامتر غلظت هیدروژن پراکساید بر کارایی فرایند بصورت افزایشی است. این افزایش ابتدا با شیب تند و در ادامه با شیب کند ادامه پیدا می‌کند و در مقادیر بالاتر نسبتاً ثابت است.

پیش بینی شرایط بهینه فرایند

جدول ۵ شرایط بهینه پیش بینی شده توسط نرم افزار را ارائه می‌دهد.

با افزایش پارامتر pH از حالت اسیدی تا محدوده خنثی، کارایی فرایند افزایش پیدا می‌کند و بالاترین کارایی در pH محدوده خنثی حاصل می‌شود و در ادامه با افزایش pH از محدوده خنثی بسمت محدوده قلیایی، کارایی کاهش پیدا می‌کند. در رابطه با پارامتر زمان واکنش، این پارامتر دارای اثرات افزایشی بر کارایی فرایند است. بگونه‌ای که با افزایش زمان واکنش، کارایی فرایند افزایش پیدا می‌کند و بالاترین کارایی فرایند در مقادیر بالای این پارامتر بدست آمد. تاثیر غلظت گاز ازن بر

جدول ۵- نتایج بهینه سازی فرایند

کد پارامتر	پارامتر	واحد	نقطه بهینه	کارایی تئوریک	کارایی تجربی
A	pH	-	۶/۴		
B	زمان واکنش	min	۵۱		
C	غلظت گاز ازن	mg/L-min	۱/۳	۷۲/۳	۷۰
D	غلظت هیدروژن پراکساید	mg/L	۲/۵		
E	مقدار کاتالیست	g/L	۰/۶۴		

مطالعات تکمیلی

شرایط بهینه فرایند به ترتیب ۹۰/۵ و ۸۵/۸ درصد بود.

سینتیک واکنش‌ها در شرایط بهینه فرایند

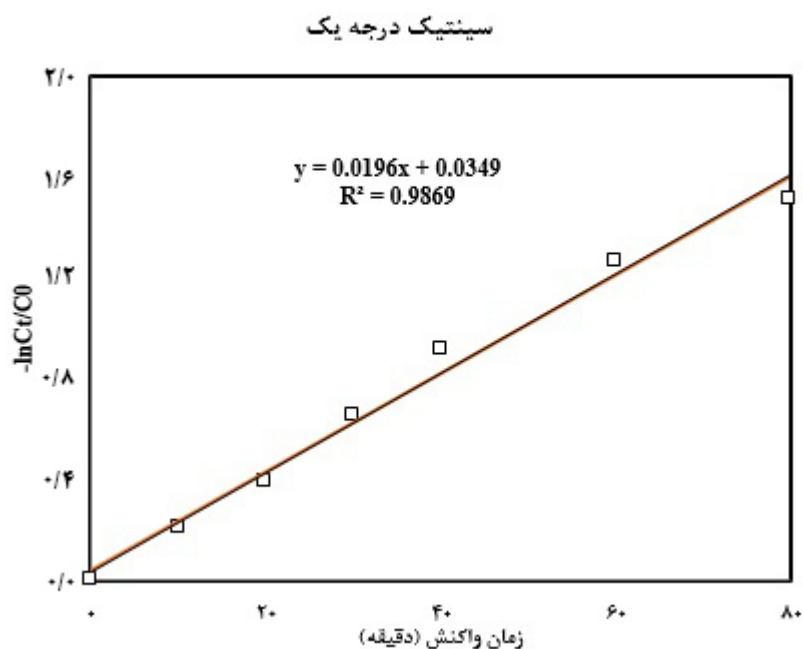
سینتیک واکنش شیمیایی در فرایند

US/O₃/H₂O₂/ZnO@Fe₃O₄ براساس سینتیک یک

مطالعه قرار گرفتند (نمودار ۲).

حذف BOD₅ و TPH در شرایط بهینه

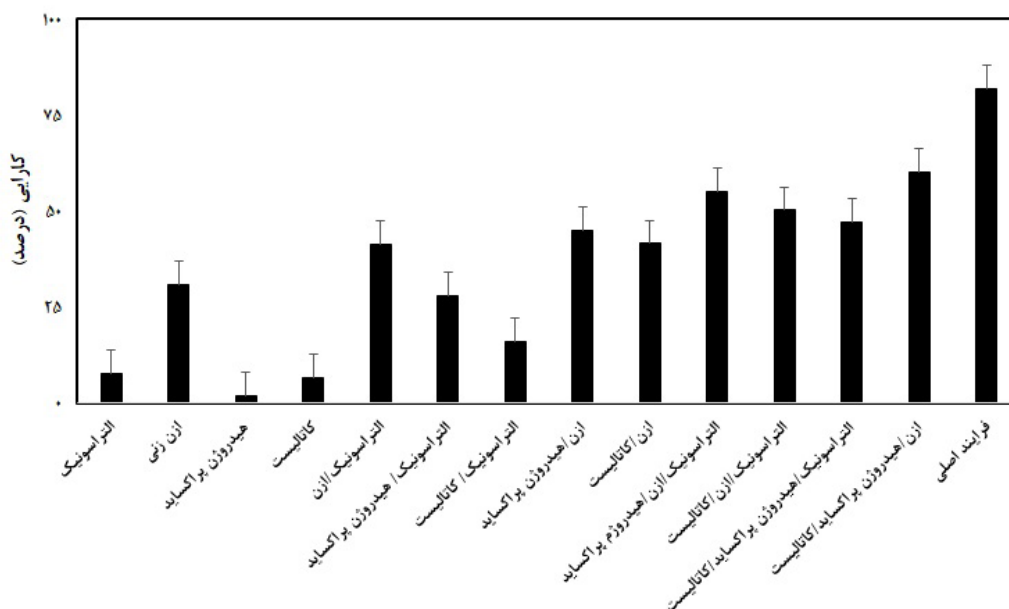
در فرایند US/O₃/H₂O₂/ZnO@Fe₃O₄ حذف همزمان پارامترهای BOD₅ و TPH در کنار پارامتر COD انجام شد. براساس نتایج حاصله، کارایی فرایند مذکور در حذف پارامترهای BOD₅ و TPH در



نمودار ۲- سینتیک درجه اول واکنش شیمیایی در فرایند $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$

اثر هم‌افزایی مکانیزم‌ها بر فرایند
 در فرایند $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$ ، مکانیزم‌های امواج
 التراسونیک، گاز ازن، حضور هیدروژن پراکساید و کاتالیست بعنوان
 مکانیزم‌های تک جزئی، $US/catalyst$ ، US/H_2O_2 ، US/O_3

بعضوان مکانیزم‌های دو جزئی،
 $O_3/catalyst$ ، O_3/H_2O_2 ،
 $US/H_2O_2/catalyst$ ، $US/O_3/catalyst$ ، $US/O_3/H_2O_2$
 بعنوان مکانیزم‌های سه جزئی مورد
 بررسی قرار گرفتند (نمودار ۳).

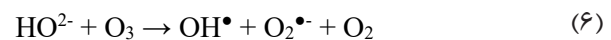


نمودار ۳- اثر هم‌افزایی مکانیزم‌ها در فرایند $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$

بحث

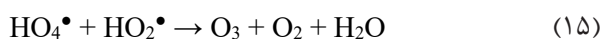
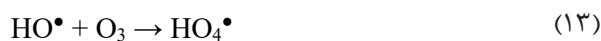
افزایش میزان یون‌های هیدروکسیل، باعث تجزیه بیشتر مولکول ازن شده و باعث تولید مقادیر زیادی ترکیب HO_2^- می‌شود که بعنوان رادیکال اسکاونجر عمل نموده و با ترکیب با مولکول ازن باعث دو عامل منفی کاهش غلظت محلول مولکول ازن و تجزیه هیدروژن پراکساید به ترکیبات غیرفعال و عدم تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد (۴۲). نتایج بدست آمده از این مطالعه با نتایج Popiel و همکاران که کارایی فرایند ازن زنی ساده و فرایند پراکسون در تجزیه دی‌بوتیل‌سولفید مطابقت دارد. در این مطالعه بهترین کارایی فرایند در pH اسیدی بدست آمد (۴۳). همانگونه که بدیهی است با افزایش مدت زمان حضور ازن و سایر عوامل مانند امواج التراسونیک بعنوان اکسیدکننده در داخل راکتور و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل در فرایندها در داخل راکتور و هیدروژن پراکساید بعنوان منبع تولید رادیکال هیدروکسیل، باعث افزایش تجزیه آلاینده‌ها می‌گردد. کارایی فرایند به دلیل کاهش مقدار آلاینده و تجزیه کامل آلاینده ثابت شد. نتایج بدست آمده با نتایج Wang و همکاران در حذف رنگ اسید نارنجی ۲ مطابقت دارد. در این مطالعه حذف رنگ در مدت زمان پنج دقیقه ابتدایی فرایند بصورت صعودی است و پس از آن کارایی ثابت شده است (۲۹). همچنین در مطالعه‌ای دیگر توسط Wang و همکاران، تجزیه ترکیبات آلی مقاوم در شیرابه محل دفن زباله‌های شهری را مورد بررسی و مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که کارایی فرایند در مدت زمان ۱۲۰ min حالت افزایشی داشته است و پس از این مقدار شیب منحنی کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش کارایی فرایند با گذشت زمان است (۳۳). تاثیر غلظت گاز ازن بر کارایی فرایند ابتدا بصورت افزایشی است و در ادامه، کارایی فرایند نسبتاً ثابت باقی می‌ماند. کارایی فرایند رابطه مستقیمی با غلظت گاز ازن ورودی ازن به محفظه واکنش دارد. براساس تئوری انتقال جرم، افزایش میزان غلظت ورودی ازن به محفظه واکنش باعث افزایش غلظت ازن محلول در محیط می‌گردد و از آنجایی که ازن دارای نقش دوگانه بعنوان عامل تولید کننده رادیکال‌های اکسید کننده هیدروکسیل از واکنش

در فرایند اکسیداسیون پیشرفته مانند فرایندهایی بر پایه گاز ازن، که از مولکول ازن در راستای انجام اکسیداسیون مستقیم توسط خود مولکول ازن و تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل و متعاقباً انجام اکسیداسیون با این رادیکال‌های فعال (اکسیداسیون غیرمستقیم) استفاده می‌شود، pH بطور کلی در فرایند اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم نقش تعیین کننده‌ای در میزان واکنش و تشکیل گونه‌های فعال تولیدی دارد (۳۹). در فرایند ازن زنی متداول، با افزایش pH محیط به محدوده قلیایی، مولکول ازن با یون هیدروکسید در محیط واکنش داده و تولید ترکیب HO_2^- می‌نماید (معادله ۵). سپس این ترکیب طبق معادله ۶ با مولکول ازن واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد (۴۰). تشکیل HO_2^- از واکنش بین یون هیدروکسیل با مولکول ازن (معادله ۷) بعنوان یک واکنش جانبی محسوب می‌شود که باعث کاهش غلظت ازن محلول در محیط واکنش شده و میزان واکنش با H_2O_2 و HO_2^- کاهش می‌یابد و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل کمتری تولید می‌شود. از سویی دیگر به دلیل کاهش ازن محلول و افزایش میزان HO_2^- نسبت به ازن در محیط، HO_2^- بعنوان رادیکال اسکاونجر عمل کرده و با آلاینده در مصرف رادیکال هیدروکسیل رقابت می‌نماید (۴۱).



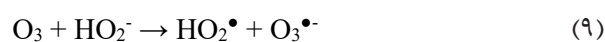
در pH نسبتاً اسیدی یک رابطه متناسب بین یون‌های هیدروکسیل و مولکول ازن وجود دارد و باعث تولید مقادیر مناسبی از رادیکال هیدروکسیل شده و همین امر باعث بالا بردن کارایی فرایند می‌شود اما با افزایش pH محیط به دلیل

که به مانند رادیکال هیدروکسیل فعال نیستند یا کلا ترکیبات غیرفعالی هستند. واکنش‌های سری ثانویه در معادلات ۱۳ تا ۱۵ ارائه شده است (۴۷). Zou و همکاران حذف دی فتیل اتالات را از محیط‌های آبی با فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج بخش مربوط به فرایند ازن/ هیدروژن پراکساید مشخص نمود که کارایی فرایند با افزایش میزان غلظت هیدروژن پراکساید از ۰/۴۵ تا ۱/۸ mmol/L باعث افزایش کارایی شده است که میزان افزایش کارایی در غلظت‌های نزدیک به ۱/۸ mmol/L بسیار ناچیز است (۳۰).



برای غلبه بر معایب کاتالیزورهای همگن، سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن با پایداری و کارایی بالا به طور گسترده در سیستم‌های ازن زنی مورد مطالعه قرار گرفتند (۴۸). فرایند ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن پیچیده و درگیر بسیاری از واکنش‌ها و چندین مرحله است که تحت تاثیر عوامل مختلفی قرار گرفت. کاتالیست ممکن است نقش‌های مختلفی را در این فرایند ایفا کند، مانند ایجاد مکان‌های واکنش برای جذب و کاتالیز (۴۹). جذب مواد آلی به قطبیت ترکیبات و ویژگی سطحی کاتالیزور، مانند بار مواد، که به شدت به pH محلول وابسته است، بستگی دارد. به‌طور کلی، ترکیبات قطبی ممکن است به راحتی بر روی سطح جذب شوند، در حالی که مواد آلی غیرقطبی به سختی بر روی سطح جذب می‌شوند، مگر اینکه برخی از مکان‌های آب‌گریز وجود داشته باشند. علاوه بر این، کاتالیزور تا حدی ظرفیت جذب بالایی برای یون‌های آلی دارد که به بار سطحی کاتالیزور و ثابت تفکیک ترکیبات بستگی

با پراکساید هیدروژن و اکسیداسیون مستقیم توسط خود مولکول ازن است انتظار می‌رود با افزایش غلظت ازن ورودی به راکتور باعث افزایش کارایی فرایند شود (۴۴). مطالعه‌ای که توسط Wang و همکاران بر روی رنگ‌بری رنگ اسید نارنجی صورت گرفته است مشخص نمود که با افزایش دبی ازن از ۳۵ به ۱۱۸ mg/L باعث افزایش کارایی حذف از ۸۰ به ۹۸ درصد شد (۴۵). همچنین نتایج مطالعه Li و همکاران بر روی حذف ایوبروفن با فرایند پراکسون مشخص کرد که افزایش غلظت ازن از ۱۰ به ۴۰ mg/L باعث افزایش کارایی حذف ترکیب شیمیایی و افزایش کارایی حذف TOC شده است (۴۶). نتایج تاثیر پارامتر غلظت هیدروژن پراکساید بر کارایی فرایند بصورت افزایشی است. این افزایش ابتدا با شیب تند و در ادامه با شیب کند ادامه پیدا می‌کند و در مقادیر بالاتر نسبتاً ثابت است. همانگونه که از نتایج مشخص است با تغییر میزان غلظت هیدروژن پراکساید در محیط کارایی فرایند نیز دستخوش تغییر می‌شود. بطور کلی مولکول ازن با هیدروژن پراکساید طبق معادلات ۸ تا ۱۲ واکنش می‌دهد.



با افزایش میزان نسبت بهینه هیدروژن پراکساید نسبت به میزان گاز ازن در داخل محیط انجام واکنش‌های سری ثانویه یا واکنش‌های جانبی شروع به انجام می‌گیرند که در نهایت باعث مصرف رادیکال هیدروکسیل و تولید ترکیباتی می‌شود

(۵۲). نتایج نشان داد که کارایی تمامی مکانیزم‌های تک، دو و سه جزئی از فرایند $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$ کمتر است و این بیانگر اثر هم‌افزایی مکانیزم‌ها در کنار همدیگر است. مطالعه‌ای که Kishimoto و همکاران انجام داده‌اند مشخص نمود که کارایی فرایند ازن‌زنی ساده و فرایند الکترولیز بصورت جداگانه در حذف ۱-۴ دی اکساین بعنوان شاخص ترکیبات آلی بسیار پایین‌تر از هنگامی است که دو فرایند با هم ادغام می‌شوند (۵۳).

نتیجه‌گیری

براساس نتایج مشخص شد که فرایند $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$ دارای کارایی مناسبی در کاهش پارامترهای COD، BOD_5 و TPH دارد و می‌توان این فرایند را برای تصفیه آلاینده‌های محیط‌های آبی بویژه فاضلاب‌های صنعتی پیشنهاد داد. مقادیر خروجی پارامترهای COD، BOD_5 و TPH به ترتیب ۵۹۷، ۴۴/۶ و $282/1 \text{ mg/L}$ بود که می‌توان این پساب را به تصفیه خانه فاضلاب صنعتی تخلیه نمود. از نقاط قوت این فرایند، سادگی آن در راه‌اندازی و راهبری است و در این فرایند آلاینده‌های سخت تجزیه، مانند ترکیبات آلی دیر تجزیه پذیر، معمولاً حذف و تثبیت آلاینده به صورت کامل و مؤثر انجام می‌شود. براساس نتایج مشخص شد امکان استفاده از این فرایند براساس کارایی مطلوب، به عنوان یک فرایند گزینه تصفیه در دسترس است. نکته حائز اهمیت بهره برداری این فرایند در مقیاس واقعی است که در حال حاضر ممکن است به دلیل هزینه بالاتر نسبت به فرایندهای ساده‌تر مانند لجن فعال، با تردید مواجه باشد. اما نتایج در مقیاس آزمایشگاهی حاکی از کارایی مناسب این فرایند است.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

دارد. یکی دیگر از عوامل کلیدی برای تعیین میزان فعالیت کاتالیست، جذب و تجزیه ازن است که اعتقاد بر این است که روی سطح کاتالیست در سیستم ازن زنی کاتالیستی انجام می‌شود. علاوه بر این، جذب ازن و تجزیه بعدی آن معمولاً منجر به رادیکال‌های اکسیدکننده متصل به سطح و هیدروکسیل در سطوح کاتالیست می‌شود که حذف مواد آلی را افزایش می‌دهد (۴۸). در مطالعه Khuntia و همکاران، دوز بهینه کاتالیست بر پایه آلومینیوم در فرایند ازن‌زنی 0.5 g/L گزارش شده است (۴۹). با حضور امواج التراسونیک در حضور گاز ازن باعث ایجاد فرایند US/O_3 می‌گردد. این فرایند به دلیل مزایای غیرانتخابی بودن، عدم آلودگی ثانویه و مؤثر بودن در حذف آلاینده‌های پایدار و مقاوم در برابر آلاینده‌های غیرقابل تخریب در آب، مورد توجه قرار دارد. تخریب آلاینده‌های آلی توسط امواج التراسونیک یک فرایند شیمی فیزیکی است، یعنی تغییرات فیزیکی و شیمیایی ناشی از اثر کاویتاسیون مافوق صوت، شامل سه مسیر: اکسیداسیون رادیکال‌های آزاد، تجزیه آلاینده‌ها در دمای بالا و اکسیداسیون آب فوق بحرانی است. در US/O_3 ، انتقال جرم و فرایند تجزیه ازن را می‌توان با امواج التراسونیک افزایش داد تا تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل برای اثر تخریب بهتر افزایش یابد (۵۰).

بحث دیگر که در طراحی و اجرای فرایندها کمک شایانی در راهبری فرایند دارد مطالعه سینتیک واکنش است. در بخش مطالعه سینتیک؛ به مدلسازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی کمک خواهد نمود (۵۱). براساس نتایج بدست آمده در مطالعه هر کدام از سینتیک‌ها، و تعیین ضریب همبستگی (R^2) مشخص شد که کارایی فرایند از سینتیک درجه اول تبعیت می‌نماید. در سینتیک درجه اول، سرعت واکنش با میزان مواد واکنش دهنده که در این مطالعه، غلظت اولیه آلاینده است رابطه مستقیم و خطی دارد. در اکثر فرایندهای مورد مطالعه در این حیطه سینتیک فرایند از مدل سینتیکی درجه اول پیروی می‌نماید. طبق مطالعه Kermani و همکاران، سینتیک فرایند پراکسون از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان نامه با عنوان "بهبودسازی فرایندهای فوتوناسیون و سونوناسیون در حضور نانوساختارهای هیبریدی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ و هیدروژن پراکساید

جهت ارتقای کیفیت پساب خروجی تصفیه خانه‌های صنعت نفت به روش آماری" در مقطع (دکتر) در سال ۱۳۹۹/۱۱/۰۷ و کد 2284804510671931399162378820 است که با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب اجرا شده است.

References

- Bird K, Boopathy R, Nathaniel R, LaFleur G. Water pollution and observation of acquired antibiotic resistance in Bayou Lafourche, a major drinking water source in Southeast Louisiana, USA. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;1-13.
- Teng Q, Hu X-F, Luo F, Wang J, Zhang D-m. Promotion of rice-duck integrated farming in the water source areas of Shanghai: its positive effects on reducing agricultural diffuse pollution. *Environmental Earth Sciences*. 2019;78(5):171.
- Sun Y, Zhang Y, Quan X. Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure. *Separation and Purification Technology*. 2008;62(3):565-70.
- Monteoliva-García A, Martín-Pascual J, Muñío M, Poyatos J. Effects of carrier addition on water quality and pharmaceutical removal capacity of a membrane bioreactor-Advanced oxidation process combined treatment. *Science of The Total Environment*. 2020;708:135104.
- Garrido-Cardenas JA, Esteban-García B, Agüera A, Sánchez-Pérez JA, Manzano-Agugliaro F. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020;17(1):170.
- Lucas MS, Peres JA, Puma GL. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*. 2010;72(3):235-41.
- Velegraki T, Mantzavinos D. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. *Catalysis Today*. 2015;240:153-59.
- Canizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo M, Sáez C. Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*. 2007;67(4):832-38.
- Zhen G, Wang J, Lu X, Su L, Zhu X, Zhou T, et al. Effective gel-like floc matrix destruction and water seepage for enhancing waste activated sludge dewaterability under hybrid microwave-initiated Fe (II)-persulfate oxidation process. *Chemosphere*. 2019;221:141-53.
- Lucas MS, Peres JA, Puma GL. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*. 2010;72(3):235-41.
- Rosenfeldt EJ, Linden KG, Canonica S, Von Gunten U. Comparison of the efficiency of OH

- radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/ H_2O_2 . *Water Research*. 2006;40(20):3695-704.
12. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;99(1):27-42.
13. Samarghandi M, Rahmani A, Darabi Z, Mehralipour J. Performance evaluation of electroproxone process in degradation of ceftriaxone pharmaceutical compound from synthetic solution. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2020;12(4):515-30.(in Persian)
14. Li Z, Yuan S, Qiu C, Wang Y, Pan X, Wang J, et al. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment. *Electrochimica Acta*. 2013;102:174-82.
15. Tong H, Li H-L, Zhang X-G. Ultrasonic synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles supported on MWCNTs and their electrocatalytic activity towards methanol oxidation. *Carbon*. 2007;45(12):2424-32.
16. Peller J, Wiest O, Kamat PV. Sonolysis of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions. Evidence for $\bullet OH$ -radical-mediated degradation. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001;105(13):3176-81.
17. Kaur M, Sharma C, Sharma N, Jamwal B, Paul S. Pd Nanoparticles Decorated on ZnO/ Fe_3O_4 Cores and Doped with Mn^{2+} and Mn^{3+} for Catalytic C–C Coupling, Nitroaromatics Reduction, and the Oxidation of Alcohols and Hydrocarbons. *ACS Applied Nano Materials*. 2020;3(10):10310-25.
18. Ghoorchibeigi M, Larijani K, Azar PA, Zare K, Mehregan I. ZnO/ Fe_3O_4 nanoparticles promoted green synthesis of pyrazolo pyrimidinones: Study of antioxidant activity. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2020;57(10):3612-21.
19. Wang Y, Gao J, Liu Y, Li M, Zhang M, He G, et al. Facile fabrication of ZnO nanorods modified Fe_3O_4 nanoparticles with enhanced magnetic, photoelectrochemical and photocatalytic properties. *Optical Materials*. 2020:110608.
20. Khoramipour S, Mehralipour J, Hosseini M. Optimisation of ultrasonic-electrocoagulation process efficiency in the landfill leachate treatment: a novel advanced oxidation process. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2021:1-19.
21. Al-Rubaiey NA, Albrazanjy MG, Kadhim WA. Combined electrocoagulation and photocatalytic for oily wastewater treatment using TiO_2 nanocatalysts. *Egyptian Journal of Chemistry*. 2022;65(7):55-64.
22. Elmobarak WF, Hameed BH, Almomani F, Abdullah AZ. A review on the treatment of petroleum refinery wastewater using advanced oxidation processes. *Catalysts*. 2021;11(7):782.
23. Mehralipour J, Kermani M. Optimization of the ultrasonic-electroproxone process via graphene-titanium electrodes in removal of 2, 4 D from synthetic wastewater by RSM. *Journal of Environmental Health Engineering*. 2019;7(1):11-28.
24. Khani MR, Kuhestani H, Kalankesh LR, Kamarehei B, Rodríguez-Couto S, Baneshi MM, et al. Rapid and high purification of olive mill wastewater (OMV) with the combination electrocoagulation-catalytic sonoproxone processes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019;97:47-53.

25. Liu Q, Zhou L, Liu L, Li J, Wang S, Znad H, et al. Magnetic ZnO@Fe₃O₄ composite for self-generated H₂O₂ toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol. *Composites Part B: Engineering*. 2020;200:108345.
26. Rice EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS. *Standard methods for the examination of water and wastewater: American public health association Washington, DC*; 2012.
27. LaPara TM, Alleman JE, Pope PG. Miniaturized closed reflux, colorimetric method for the determination of chemical oxygen demand. *Waste Management*. 2000;20(4):295-98.
28. Fernández L, Gamallo M, González-Gómez M, Vázquez-Vázquez C, Rivas J, Pintado M, et al. Insight into antibiotics removal: Exploring the photocatalytic performance of a Fe₃O₄/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor. *Journal of Environmental Management*. 2019;237:595-608.
29. Ezzatzadeh E, Hossaini Z. 2D ZnO/Fe₃O₄ nanocomposites as a novel catalyst-promoted green synthesis of novel quinazoline phosphonate derivatives. *Applied Organometallic Chemistry*. 2020;34(7):e5596.
30. Hong R, Pan T, Qian J, Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2006;119(2-3):71-81.
31. Feng J, Mao J, Wen X, Tu M. Ultrasonic-assisted in situ synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(37):9093-97.
32. Zou P, Hong X, Chu X, Li Y, Liu Y. Multifunctional Fe₃O₄/ZnO nanocomposites with magnetic and optical properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010;10(3):1992-97.
33. Rakati KK, Mirzaei M, Maghsoodi S, Shahbazi A. Preparation and characterization of poly aniline modified chitosan embedded with ZnO-Fe₃O₄ for Cu (II) removal from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;130:1025-45.
34. Liu Q, Zhou L, Liu L, Li J, Wang S, Znad H, et al. Magnetic ZnO@ Fe₃O₄ composite for self-generated H₂O₂ toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol. *Composites Part B: Engineering*. 2020;200:108345.
35. Du N, Xu Y, Zhang H, Zhai C, Yang D. Selective synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanowires via a single precursor: a general method for metal oxide nanowires. *Nanoscale Research Letters*. 2010;5(8):1295-300.
36. Malhotra R, Chug A. Software maintainability: Systematic literature review and current trends. *International Journal of Software Engineering and Knowledge Engineering*. 2016;26(08):1221-53.
37. Kulkarni SD, Kumbar SM, Menon SG, Choudhari K, Santhosh C. Novel magnetically separable Fe₃O₄@ ZnO core-shell nanocomposite for UV and visible light photocatalysis. *Advanced Science Letters*. 2017;23(3):1724-29.
38. Abbasi S, Ahmadpoor F, Imani M, Ekrami-Kakhki M-S. Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ ZnO@ graphene oxide nanocomposite for photodegradation of organic dye pollutant. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020;100(2):225-40.
39. Heebner A, Abbassi B. Electrolysis catalyzed ozonation for advanced wastewater treatment.

- Journal of Water Process Engineering. 2022;46:102638.
40. Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Research. 2003;37(7):1443-67.
41. De Witte B, Dewulf J, Demeestere K, Van Langenhove H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. Journal of Hazardous Materials. 2009;161(2):701-08.
42. Liu Y, Jiang J, Ma J, Yang Y, Luo C, Huangfu X, et al. Role of the Propagation Reactions on the Hydroxyl Radical Formation in Ozonation and Peroxone (Ozone/Hydrogen Peroxide) Processes. Water Research. 2014.
43. Popiel S, Nalepa T, Dzierżak D, Stankiewicz R, Witkiewicz Z. Rate of dibutylsulfide decomposition by ozonation and the O_3/H_2O_2 advanced oxidation process. Journal of Hazardous Materials. 2009;164(2):1364-71.
44. Cussler EL. Diffusion: mass transfer in fluid systems: Cambridge university press; 2009.
45. Bakheet B, Yuan S, Li Z, Wang H, Zuo J, Komarneni S, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater. Water Research. 2013;47(16):6234-43.
46. Li X, Wang Y, Yuan S, Li Z, Wang B, Huang J, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process. Water Research. 2014;63:81-93.
47. Medellin-Castillo NA, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz JD. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/ H_2O_2 , O_3/H_2O_2 and O_3 /activated carbon). Science of The Total Environment. 2013;442:26-35.
48. Wang J, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective. Science of The Total Environment. 2020;704:135249.
49. Khuntia S, Sinha MK, Singh P. Theoretical and experimental investigation of the mechanism of the catalytic ozonation process by using a manganese-based catalyst. Environmental Technology. 2021;42(4):632-39.
50. Song S, He Z, Chen J. US/O_3 combination degradation of aniline in aqueous solution. Ultrasonics Sonochemistry. 2007;14(1):84-88.
51. Secula MS, Cagnon B, de Oliveira TF, Chedeville O, Fauduet H. Removal of acid dye from aqueous solutions by electrocoagulation/GAC adsorption coupling: Kinetics and electrical operating costs. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2012;43(5):767-75.
52. Kermani M, Shahsavani A, Ghaderi P, Kasaei P, Mehralipour J. Optimization of UV-Electroperoxone procedure for treatment of landfill leachate: the study of energy consumption. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2021;19(1):81-93.
53. Kishimoto N, Nakagawa T, Okada H, Mizutani H. Effect of separation of ozonation and electrolysis on effective use of ozone in ozone-electrolysis process. Ozone: Science & Engineering. 2011;33(6):463-69.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Optimization of catalytic sono-praxone hybrid process in the presence of iron oxide-zinc oxide catalyst for the treatment of petroleum wastewater by central composite design

Mehrab Aghazadeh¹, Amirhesam Hasani^{2*}, Mehdi Borghei³

1- Department of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Art and Architecture, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resource and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3- Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 16 August 2022

Revised: 6 November 2022

Accepted: 9 November 2022

Published: 20 December 2022

ABSTRACT

Background and Objective: Based on its unique characteristics, oil industry wastewater must be treated before discharging into the environment. The study aimed to optimize the catalytic sonopraxone process in the treatment of petroleum wastewater using a statistical method.

Materials and Methods: The synthesis of Iron Oxide-Zinc Oxide was carried out by air oxidation and layer-by-layer self-assembly method. XRD, SEM, EDAX, FT-IR, BET, DRS, VSM and TGA techniques were used to investigate the structure. In this study, applied CCD method optimization of pH parameters, reaction time, ozone gas concentration, hydrogen peroxide concentration and catalyst amount in the process. In optimal conditions, BOD₅ and TPH removal values, reaction kinetics and synergistic effect of mechanisms were studied. COD, TPH and BOD₅ were measured by spectrophotometer (DR6000), GC-FID and incubator, respectively.

Results: The results indicated that the Fe₃O₄@ZnO structure is well formed. A quadratic model was proposed to model the process based on the correlation coefficient. Based on ANOVA analysis and p and f indices, the proposed model was reported to be significant. Optimum conditions include pH 6.4, ozone concentration 1.3 mg/L.min, hydrogen peroxide concentration 2.5 mL/L, reaction time 51 min and catalyst amount equal to 0.64 g/L. In these conditions, the amount of COD reduction was 82.3 and 70% theoretically and experimentally, respectively. Also, in optimal conditions, BOD₅ and TPH removal rates were 90.5% and 85.8%, respectively. The kinetics of the process follows the kinetics of the first order (R²=0.98) and the presence of different mechanisms together causes a synergistic effect and increases the efficiency of the process.

Conclusion: This process can improve the quality of oil effluent based on COD, BOD₅, and TPH removal.

Keywords: Sonoproxon process, Optimization, Iron oxide-zinc oxide catalyst, Petroleum wastewater

*Corresponding Author:

hassani.amirhesam520@gmail.com

Please cite this article as: Aghazadeh M, Hasani A, Borghei M. Optimization of catalytic sono-praxone hybrid process in the presence of iron oxide-zinc oxide catalyst for the treatment of petroleum wastewater by central composite design. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(3):419-40.

