

Optimization of US-Electropersulfate Process for Leachate Treatment by Response Surface Methodology

Majid Kermani¹, Samira Ahmadi², Zahra Shahbazi², Roghayeh Bahadori³,
Zhila Ghavami⁴, Jamal Mehralipour^{*5}

1. Associate Professor of Environmental Health Engineering Department, School of Public Health,
Iran University of Medical Science, Tehran, Iran

2. Graduated of Environmental Health Engineering. Faculty of Public Health, Hamadan University of
Medical Science, Hamadan, Iran

3. MSc Students of Environmental Health Engineering. Faculty of Public Health, Tehran University of
Medical Science, Tehran, Iran

4. MSc students of Environmental Health Engineering. Research Committee (SRC), Faculty of Public Health, Hamadan
University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

5. Ph.D Candidate of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* E-mail: jamalmehralipour@yahoo.com

Received: 14 Oct 2018 ; Accepted: 4 Jan 2019

ABSTRACT

Background and Objectives: Chemical Oxidation Demand (COD) is an important parameter in treatment of leachate. Leachate from solid waste has high pollutants that must be treated before discharge to environment. The aim of this study was optimization of US-Electro/persulfate process, predicate of optimum conditions by RSM for landfill leachate treatment.

Methods: In this experimental study, a sonochemical reactor with one liter volume that equipped with 40 KHz and two Iron electrodes as an anode and two Copper electrodes as a cathode that connected to direct current supply source was used. In the final step of study, pH (2-4), $S_2O_8^{2-}$ (1-2 g/L), direct electrical current (1.5-3 A) and reaction time parameters as an independent parameters were studied. In optimum condition, corrosion of the electrodes in anode and energy consumption were measured. Sludge properties before and after the process were analyzed by SEM/EDAX and FT-IR spectroscopy.

Results: By using this software (design Expert), the optimum condition was done at PH=3.41, $S_2O_8^{2-}$ dose=1.2 g/L, current density=2.41 A, and reaction time were 70 min. In this condition the efficiency of COD removal was 75 %. The R-squared and Adj R-squared process was 0.78 and 0.88 respectively. The electrodes corrosion in optimum condition were 0.77 g and energy consumption was 9.23 kW/kg COD. The results of analysis indicate that changes in sludge during the process has happened and elements structure in leachate has observed, the most obvious oxygen and iron increased in sludge after the process.

Conclusion: The US-Electro/persulfate has a good efficiency in COD removal and with this model can be tested with a few run and high accuracy to optimize the process.

Keywords: Optimization, US-EPS, Leachate treatment, Landfill, Response surface methodology.

بهینه‌سازی فرایند سونوالکتروپرسولفات برای تصفیه

شیرابه لندفیل با استفاده از مدل سطح پاسخ

مجید کرمانی^۱، سمیرا احمدی^۲، زهرا شهبازی^۳، رقیه بهادری^۴، ژیلا قوامی^۵، جمال مهرعلی پور^{۶*}

^۱ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران

^۲ دانش آموخته کارشناسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت؛ دانشگاه علوم پزشکی همدان؛ همدان؛ ایران

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد؛ گروه مهندسی بهداشت محیط؛ دانشکده بهداشت؛ دانشگاه علوم پزشکی تهران؛ تهران؛ ایران

^۴ کارشناس ارشد؛ گروه مهندسی بهداشت محیط؛ دانشکده بهداشت؛ دانشگاه علوم پزشکی همدان؛ همدان؛ ایران

^۵ دانشجوی دکتری تخصصی (Ph.D) مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط؛ دانشکده بهداشت؛ دانشگاه علوم پزشکی ایران؛ تهران؛ ایران.

عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۷/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۲۴

چکیده

مقدمه: COD بعنوان یکی از پارامترهای مهم تصفیه مطرح می‌باشد. شیرابه پسماند دارای آلودگی بسیار بالایی است که بایستی تصفیه شود. هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی فرایند سونوالکتروپرسولفات و پیش‌بینی شرایط بهینه تصفیه شیرابه با مدل رویه پاسخ بود.

روش بررسی: در این مطالعه، از یک محفظه واکنش سونوشیمیایی با حجم یک لیتر مجهز به امواج اولتراسونیک با فرکانس 40KHz و توان ۳۵۰ وات و دو الکترود آهن و دو الکترود مس، متصل به مولد جریان مستقیم استفاده شد. پارامترهای pH (۲-۴)، پرسولفات (۱-۲ گرم در لیتر)، جریان الکتریکی مستقیم (۱/۵-۳ آمپر) و زمان تماس (۴۰-۷۰ دقیقه) در مرحله نهایی مورد مطالعه قرار گرفت. در شرایط بهینه، میزان خوردگی الکترودها و انرژی مصرفی تعیین مقدار گردید. با استفاده از تصاویر SEM همراه EDAX و FT-IR خصوصیات لجن قبل و بعد فرایند بررسی شد.

یافته‌ها: با بهره‌گیری از این نرم افزار، شرایط بهینه فرایند در pH برابر ۳/۴۱، غلظت آنیون پرسولفات برابر ۱/۲ گرم در لیتر، جریان الکتریکی ۲/۴۱ آمپر و زمان انجام واکنش ۷۰ دقیقه تعیین شد. در این شرایط ۷۵ درصد COD حذف شد. R-squared فرایند ۰/۷۸ و Adj R-squared برابر ۰/۸۸ تعیین شد. میزان خوردگی الکترودها در شرایط بهینه ۰/۷۷ گرم و میزان مصرف انرژی ۹/۲۳ کیلووات ساعت بر کیلوگرم COD تعیین شد. نتایج آنالیزها نیز بیانگر تغییرات در لجن پس از فرایند است و تغییر در ساختار عناصری ترکیبات شیرابه می‌باشد. که بارزترین آن افزایش عناصر اکسیژن و آهن در نمونه لجن بعد فرایند بود.

نتیجه‌گیری: فرایند سونوالکتروپرسولفات دارای کارایی مناسبی در حذف COD است و کارایی فرایند در شرایط بهینه به ۷۵ درصد رسیده است. تغییر شرایط فرایند از حالت بهینه باعث کاهش کارایی فرایند می‌شود. با استفاده از این مدل می‌توان با تعداد کم آزمایش، هزینه پایین‌تر و دقت بالا فرایند را بهینه‌سازی نمود.

کلمات کلیدی: فرایند سونو الکترودپرسولفات، تصفیه شیرابه، محل دفن، روش سطح پاسخ

مقدمه

شیرابه حاصل از پسماند، باعث ایجاد آلودگی بسیار بالایی در محیط می‌شود که نیازمند توجه به این موضوع مهم زیست محیطی است. ماهیت، نوع ترکیبات، نوع روش دفن پسماند، شرایط هیدروژئولوژیکی و آب و هوایی و نیز شرایط و خصوصیات داخلی لندفیل از مهمترین عوامل موثر بر کمیت و کیفیت شیرابه می‌باشند^۱. بنابراین توجه به میزان شیرابه تولیدی از محل دفن، شدت آلودگی و اتخاذ روش‌های تصفیه و کاهش بار آلودگی شیرابه از نظر بهداشت محیط امری ضروری به‌نظر می‌رسد. COD میزان اکسیژن جهت تجزیه و اکسیداسیون شیمیایی مواد آلی است^{۲،۳}. فرایندهای اکسیداسیون پیوسته (AOPs) بر پایه تولید رادیکال‌های اکسید کننده قوی با توان اکسیداسیون و احیای بالای ۲/۵ ولت هستند^۴. رادیکال سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) یکی از قویترین اکسیدکننده‌های محیط‌های آبی با پتانسیل اکسیداسیون و احیا برابر ۲/۶ ولت می‌باشد. این رادیکال، سرعت سینتیک بالا، پایداری بیشتر و وابستگی کمتر به رباینده‌های رادیکال دارد که سبب تأثیرگذاری بیشتر بر روی مواد آلی می‌باشد^{۵،۶}. از اشعه ماورابنفش، گرما، امواج التراسونیک و یا یون‌های فلزی جهت فعال‌سازی آنیون پرسولفات استفاده می‌شود^۶. روش فعال‌سازی با Fe^{2+} دارای دو ایراد اساسی است. ابتدا اینکه با اضافه کردن Fe^{2+} به محفظه واکنش؛ فرایند در چند دقیقه‌ای ابتدایی دارای کارایی خواهد بود و در ادامه با تبدیل Fe^{2+} به Fe^{3+} کارایی فرایند متوقف خواهد شد بنابراین باید غلظت بالایی از Fe^{2+} به محیط اضافه نمود که با این اقدام باعث تولید حجم بالایی از لجن خواهد شد. دومین ایراد اضافه کردن بیش از حد Fe^{2+} است که بعنوان رباینده رادیکال سولفات عمل نموده و باعث تولید گونه‌های دیگر سولفات می‌شود که قدرت اکسیداسیون ندارند^{۷،۸}. جریان الکتریکی بصورت مستمر و کنترل شده در بخش آند، Fe^{2+} تولید می‌نماید و همچنین در بخش کاتد علاوه بر احیای Fe^{3+} به Fe^{2+} ،

بصورت الکتریکی هیدروژن پراکساید تولید نمود و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل که بعنوان دیگر اکسید کننده قوی مورد استفاده قرار می‌گیرد^{۹،۱۰}. مکانیسم اصلی امواج مافوق صوت (US) در اکسیداسیون آلاینده‌ها، شامل ایجاد حفره یا میکروحباب‌های بسیار ریزی و به دنبال آن پدیده کاویتاسیون صوتی (Acoustic Cavitation) در آب است. حفره‌های ایجاد شده در آب نقاطی موضعه‌ایی به اصطلاح نقاط داغ (Hot Spot) با دمای ۵۰۰۰ کلوین و فشاری برابر ۱۰۰۰ اتمسفر است، که در نهایت منجر به تشکیل رادیکال‌های $OOH^{\cdot}$ ، $OH^{\cdot}$ و $O^{\cdot}$ در اطراف حباب‌ها خواهد شد^{۱۱،۱۲}. حضور امواج US در فرایند فوق دارای اثر تشدید کنندگی می‌باشد. امواج US در بخشی از فرایند باعث کمک به فعال‌سازی آنیون پرسولفات شده و رادیکال سولفات تولید می‌گردد^{۱۳}. در بخش دیگر، در حضور Fe^{2+} ، امواج التراسونیک باعث تولید هیدروژن پراکساید و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل می‌گردد^{۱۴}. از آنجایی که بهره‌برداری از جریان الکتریکی مستقیم و امواج التراسونیک در مقادیر پایین‌تر از حالتی است که بصورت مجزا بهره‌برداری می‌شوند بنابراین باعث کاهش هزینه‌های بهره‌برداری و مدت زمان واکنش خواهد شد. در طراحی به‌روش رویه پاسخ (RSM)، امکان محاسبه روابط و تأثیرگذاری پارامترها بر روی همدیگر در طی فرایند آزمایش با تعداد آزمایشات کمتری امکان پذیر است. RSM، مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری برای مدل‌سازی و آنالیز با استفاده از چندین متغیر دخیل در هر فرایند است که بطور سودمندی باعث مشخص شدن تأثیر پارامترهای موثر بر فرایند می‌شود^{۱۵،۱۶}. وانگ و همکاران از فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$ برای تجزیه رنگ Acid Orange 7 استفاده کردند^{۱۷}. Jie Wu و همکارانش در سال ۲۰۱۲ حذف رنگزای اسید اورنج ۷ را با بهره‌گیری از فرایند $Electro/Fe^{2+}/PS$ را مورد مطالعه قرار دادند^{۱۸}. Moreira و همکارانش در سال ۲۰۱۶، طی مطالعه‌ای، کاربرد فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی در احیای

شیرابه به بررسی متغیرهای عملیاتی پرداختند^{۱۹}. بر اساس توضیحات ارائه شده و لزوم تصفیه شیرابه با بار آلودگی بسیار بالا، هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی فرایند (US-EPS)، تعیین شرایط مناسب تصفیه شیرابه با مدل رویه پاسخ و بررسی تغییرات لجن بود.

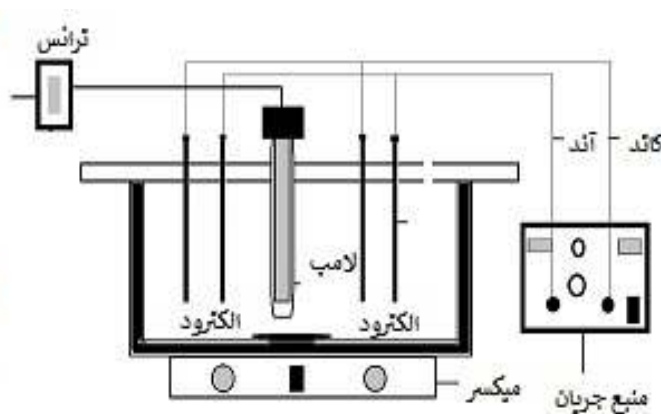
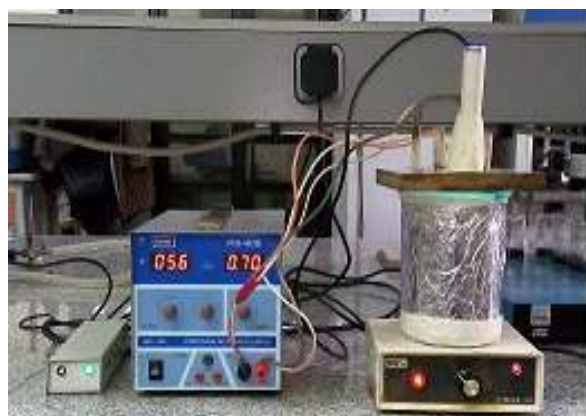
روش بررسی:

در این مطالعه، از شیرابه واقعی در طی مراحل مختلف مطالعه استفاده شد. پتاسیم دی پراکسی سولفات، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، ویال COD ساخت شرکت‌های مرک و سیگما - آلدیج خریداری شد. در این پژوهش، یک واحد پایلوت شامل یک محفظه سونوشیمیایی با جریان ناپیوسته به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر مجهز به ۲ الکتروود آهن (بعنوان آند) و ۲ الکتروود مس (بعنوان کاتد) با مساحت فعال آندی ۱۶۰ سانتی‌متر مربع با فاصله ۲ سانتی‌متر از هم بصورت یک در میان به‌صورت شناور داخل سلول الکتریکی تعبیه شدند، مورد استفاده قرار گرفت. ارتباط الکتروودها با دستگاه تولید جریان مستقیم الکتریکی مدل P405 S ساخت شرکت ADAK بصورت تک قطبی مستقیم بود. نمونه در داخل حمام امواج US با توانایی ایجاد فرکانس و قدرت به ترتیب KHz ۴۰ و ۳۵۰ W مورد تابش قرار گرفت، استفاده شد. جهت

تنظیم pH اولیه از pH متر دیجیتالی مدل Sensoal ساخت شرکت HACH آلمان استفاده شد. میزان COD مطابق دستورالعمل C. 5220 ذکر شده در مرجع روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد^{۱۲}. در این مطالعه از طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) با استفاده از نرم افزار Design Expert ورژن ۱۰ جهت تعیین تعداد آزمایشات، مقادیر پارامترها، سطوح پارامترها، آنالیز داده‌ها و مدل‌سازی فرایند استفاده شد. پارامترهای اصلی تاثیرگذار بر فرایند پس از مطالعات اولیه که بصورت سیمپلکس انجام شد و سه سطح تعیین شد شامل pH اولیه محیط در محدوده‌ی (۲-۴)، میزان جریان الکتریکی ورودی به محفظه واکنش (۳-۱/۵ آمپر)، غلظت آنیون پرسولفات (۱-۲ گرم در لیتر)، زمان انجام واکنش (۴۰-۷۰ دقیقه) در حضور امواج US مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه ۳۰ نمونه توسط این نرم افزار طراحی شد که شامل ۱۶ آزمایش با ۷ بار تکرار آزمایشات به همراه ۷ نقطه محوری تعیین شد. پس از تعیین شرایط بهینه و مدل‌سازی فرایند، میزان حذف COD، مورد بررسی قرار گرفت. تصویر شماتیک و واقعی از راکتور مورد استفاده در مطالعه در شکل ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: پارامترهای مورد استفاده در طراحی به همراه مقادیر و محدوده‌ی در نظر گرفته شده

خلاصه آزمایش						
نوع مطالعه:	رویه پاسخ	تعداد مراحل:	۳۰	طراحی اولیه:	طراحی ترکیبی مرکزی	مدل درجه دوم
پارامترهای اصلی	واحد	نوع پارامتر	کمترین مقدار هر پارامتر (سطح پایین)	بالاترین مقدار پارامتر (سطح بالا)	میانگین (سطح مرکزی)	میزان انحراف معیار
pH	-	عددی	۲	۴	۳	۰/۸۹۴
جریان الکتریسته مستقیم	آمپر	عددی	۱/۵	۳	۲/۲۵	۰/۶۷۱
پراکسی دی سولفات	گرم در لیتر در ساعت	عددی	۱	۲	۱/۵	۰/۴۴۷
زمان واکنش	دقیقه	عددی	۴۰	۷۰	۵۵	۱۳/۴۱



شکل ۱: تصویر شماتیک و واقعی راکتور مورد استفاده

یافته‌ها

ویژگی‌های شیرابه

در ابتدای مطالعه، مشخصات فیزیکی و شیمیایی شیرابه اندازه‌گیری شد که در جدول ۲ ارائه شده است.

آزمایشات طراحی شده

نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی در مرحله بهینه‌سازی در جدول ۳ ارائه شده است.

بر اساس نتایج بدست آمده، بازده فرآیند در حذف COD با توجه به تغییرات ایجاد شده در شرایط تجربی از ۴۴ تا ۷۴ درصد متغیر می‌باشد. به‌منظور یافتن بهترین مدل، پس از بررسی و ارزیابی نقص برازش و آنالیز واریانس مربوط به مدل‌های مختلف، یک مدل درجه‌ی دوم توسط نرم افزار برای توصیف فرآیند پیشنهاد شد. مدل پیشنهادی توسط آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوطه در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۲: مشخصات فیزیکی و شیمیایی شیرابه

۵۸۰۵۰	۶۱۴۰۰-۵۴۷۰۰	mg/L	COD	۱
۲۸۷۸۰	۳۰۷۸۰-۲۶۷۸۰	mg/L	BOD5	۲
۲۵/۹	۳۱-۲۰/۸	mg/L	فسفر	۳
۵۷/۵	۷۰-۴۵	mg/L	پتاسیم	۴
۶۷/۳۵	۷۸/۷-۵۶	mg/L	نیترات	۵
۰/۲۳	۰/۳۱-۰/۱۵	mg/L	DO	۶
۶/۹۵	۷/۱-۶/۸	-	pH	۷
۵۲	۵۹-۴۵	Ms/cm	EC	۸

جدول ۳: آزمایشات طراحی شده با روش CCD و نتایج حاصل از آن

مراحل آزمایش	pH	پارامترها غلظت پراکسی دی سولفات (gr/L)	کارایی تجربی		کارایی تنوری فرایند (%)	فرایند (%)
			جریان الکتریکی (A)	زمان واکنش (min)		
۱	۳	۰/۵	۲/۲۵	۵۵	۶۳	۶۷
۲	۴	۱	۱/۵	۷۰	۵۳	۵۹
۳	۳	۱/۵	۳/۷۵	۵۵	۷۵	۷۹
۴	۲	۱	۱/۵	۴۰	۵۵	۵۹
۵	۴	۲	۱/۵	۴۰	۵۸	۵۹
۶	۲	۱	۱/۵	۷۰	۶۵	۶۲
۷	۴	۱	۳	۴۰	۵۶	۵۷
۸	۳	۱/۵	۲/۲۵	۸۵	۷۴	۷۹
۹	۳	۱/۵	۲/۲۵	۵۵	۶۱	۶۲
۱۰	۳	۱/۵	۲/۲۵	۵۳	۶۰	۵۸
۱۱	۳	۱/۵	۲/۲۵	۵۵	۶۱	۶۳
۱۲	۴	۲	۳	۴۰	۵۷	۶۰
۱۳	۴	۱	۱/۵	۴۰	۴۸	۵۱
۱۴	۳	۱/۵	۲/۲۵	۲۵	۴۷	۴۷
۱۵	۳	۱/۵	۲/۲۵	۵۵	۶۳	۶۵
۱۶	۳	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۵۰	۵۲
۱۷	۳	۲/۵	۲/۲۵	۵۵	۶۷	۷۰
۱۸	۳	۱/۵	۲/۲۵	۵۵	۵۹	۶۲
۱۹	۲	۲	۱/۵	۷۰	۶۴	۶۵
۲۰	۲	۱	۳	۷۰	۶۴	۶۷
۲۱	۳	۱/۵	۲/۲۵	۵۵	۶۲	۶۵
۲۲	۵	۱/۵	۲/۲۵	۵۵	۵۷	۵۸
۲۳	۴	۲	۱/۵	۷۰	۶۱	۶۳
۲۴	۲	۲	۱/۵	۴۰	۴۴	۴۶
۲۵	۴	۲	۳	۷۰	۶۸	۷۰
۲۶	۲	۲	۳	۷۰	۶۵	۶۶
۲۷	۲	۱	۳	۴۰	۵۰	۵۴
۲۸	۱	۱/۵	۲/۲۵	۵۵	۴۷	۴۸
۲۹	۲	۲	۳	۴۰	۵۸	۵۸
۳۰	۴	۱	۳	۷۰	۶۳	۶۷

جدول ۴: نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم در فرایند سونوالکتروپرسولفات در حذف COD

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F – VFEUE	P-VFEUE PROB > F	
MODEL	1354.78	14	96.77	4.53	0.0031	significant
A: PH	9.37	1	9.37	0.44	0.04177	
B: PS	45.37	1	45.37	2.12	0.01656	
C: CURRENT	260.04	1	260.04	12.17	0.0033	
D: TIME	737.04	1	737.04	34.50	< 0.0001	
AB	33.06	1	33.06	1.55	0.2326	
AC	22.56	1	22.56	1.06	0.3204	
AD	27.56	1	27.56	1.29	0.2738	
BC	1.56	1	1.56	0.073	0.7905	
BD	0.063	1	0.063	2.926E-003	0.9576	
CD	1.56	1	1.56	0.073	0.7905	
A^2	184.53	1	184.53	8.64	0.0032	
B^2	11.81	1	11.81	0.55	0.0014	
C^2	0.027	1	0.027	1.254E-003	0.9722	
D^2	0.24	1	0.24	0.011	0.9168	
RESIDUFE	320.42	15	21.36			
LACK OF FIT	310.42	10	31.04	15.52	0.37	Not significant
PURE ERROR	10.00	5	2.00			
COR TOTFE	1675.20	29				

مقدار "F-value" برای مدل برگزیده برابر ۴/۵۳ و مقدار "P-value" کوچکتر از ۰/۰۵ برای مدل به دست آمد، که نشان می‌دهد مدل پیشنهادی برای شبیه‌سازی مقدار حذف COD توسط فرایند US-EPS دارای اهمیت می‌باشد. مدل ارائه شده برای سیستم شامل چهار ترم اثرات تک جزئی یا خطی، شش ترم مربوط به اثرات دوگانه یا برهمکنشی و چهار ترم مربوط به اثرات انحنای درجه دوم است. اما همه این پارامترها در مدل تاثیر معنی‌دار و مهم نداشته و با حذف برخی از این پارامترها مدل ساده‌تر می‌شود. همچنین میزان "F-value" برابر ۱۵/۵۲ برای پارامتر "فقدان انطباق (Lack-of-fit)"، نشانگر این است که نقص در برازش داده‌ها توسط مدل، نسبت به خطای خالص دارای اهمیت می‌باشد. مقدار مجموع مربعات $R^2=0/92$ نشان می‌دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی می‌باشد. از طرف دیگر مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده (Predicted R-squared) برابر با ۰/۹۶، در

توافق منطقی با مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده برابر با ۰/۸۹ می‌باشد. همچنین پارامتر دقت مناسب (Adequate Precision) نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگتر از ۴ قابل قبول است که در این مورد این پارامتر برابر ۵/۸۶ بوده که مقدار مطلوبی است. پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم بر حسب پارامترهای واقعی توسط نرم افزار ارائه شد که در رابطه ۱ نشان داده شده است. این معادله ریاضی میزان حذف COD در اثر عملکرد فرایند US-EPS را به صورت تابعی از مقدار پارامترهای عملیاتی مختلف ارائه می‌کند. بر اساس P-Value تنها پارامترهای pH محیط، غلظت آنیون پرسولفات، میزان جریان الکتریکی، زمان واکنش، انحنا pH محیط و انحنا غلظت آنیون پرسولفات تاثیر گذار هستند و بقیه پارامترها را جهت سادگی رابطه می‌توان حذف نمود.

رابطه ۱:

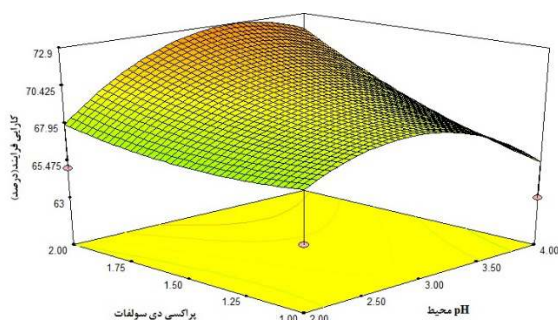
$$R_1 = 86.67 + (5.12 \times A) + (5.21 \times B) + (3.96 \times C) + (4.71 \times D) - (9.30 \times A^2) - (5.05 \times B^2)$$

نحوه‌ی اثر متغیرها در فرآیند

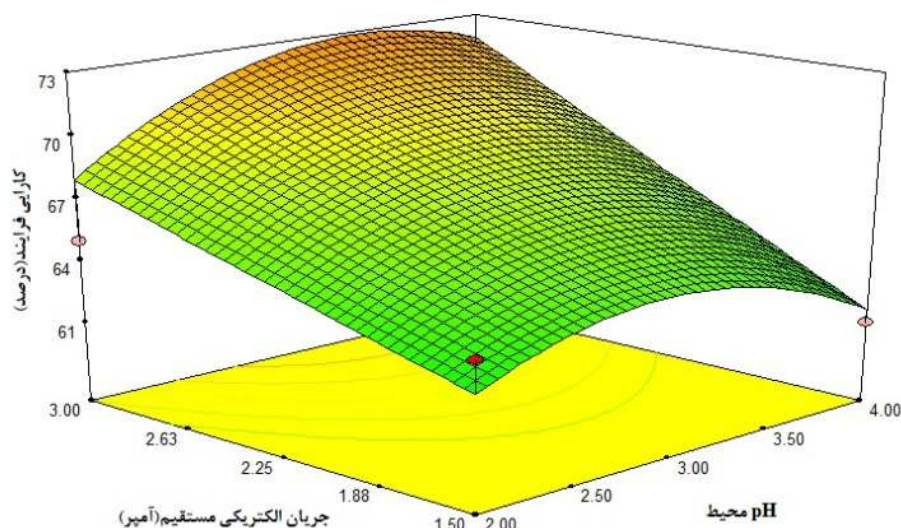
به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ تولید شده، گراف‌های سه بعدی بر اساس تابع چند جمله‌ای تهیه گردیدند. تصویر ۲ تا ۴ نمودارهای سطح پاسخ به صورت تابعی از pH اولیه محیط، جریان الکتریکی مستقیم، غلظت آنیون پرسولفات و زمان واکنش را و امواج US ۴۰ کیلوهرتز نشان می‌دهد. همان طور که در تصویر ۲ مشاهده می‌شود، دو پارامتر pH محیط و غلظت آنیون پرسولفات بعنوان پارامترهای انتخابی مقابل هم هستند که در محدوده‌ی پارامترهای تعریف شده، تاثیر pH محیط نسبت به زمان واکنش بیشتر است و با تغییر pH محیط فرایند بیشتر دستخوش تغییرات قرار می‌گیرد و پارامتر غلظت آنیون پرسولفات تاثیرگذاری نسبی کمتر اما پیوسته نسبت به pH محیط دارد.

در تصویر ۳ پارامترهای pH محیط و میزان جریان

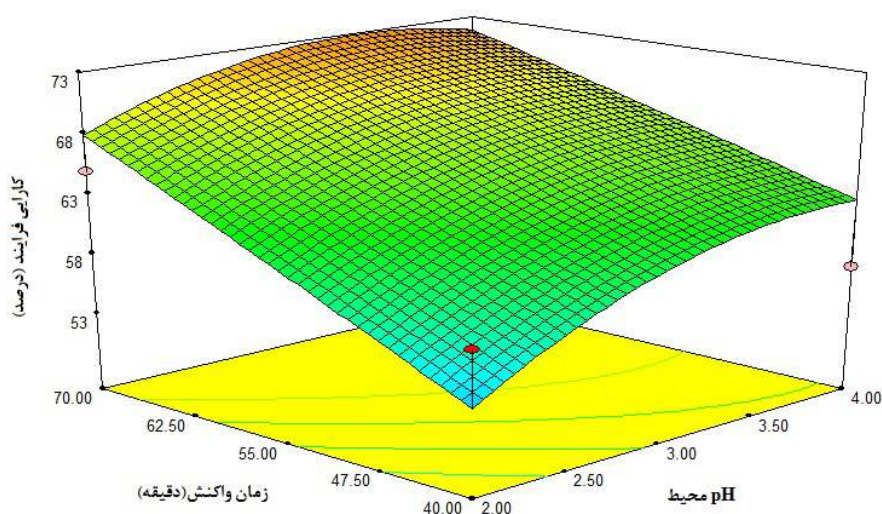
الکتریکی پارامترهای انتخابی مقابل هم هستند که در این تصویر نیز تاثیر جریان الکتریکی نسبت به pH محیط بیشتر می‌باشد.



تصویر ۲: گراف سه بعدی مربوط به بازده حذف COD به عنوان تابعی از pH اولیه محیط و غلظت آنیون پرسولفات



تصویر ۳: گراف سه بعدی مربوط به بازده حذف COD به عنوان تابعی از pH اولیه محیط و میزان جریان الکتریکی



تصویر ۴: گراف سه‌بعدی مربوط به بازده حذف COD به عنوان تابعی از pH محیط و زمان واکنش

در نمودار ۴، pH محیط و زمان واکنش، پارامترهای انتخابی مقابل هم هستند که پارامتر زمان واکنش تاثیر گذارتری نسبت به پارامتر pH محیط می‌باشد.

بهینه‌سازی مدل

بهینه‌سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها بر اساس تابع مطلوبیت توسط نرم افزار انجام شد. به این منظور در نرم افزار شرایط بهینه‌سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ‌ها و میزان اهمیت هر یک از آنها تعیین شد. همه پارامترها در رنج مربوط به طراحی تنظیم شدند. همچنین بازده تجزیه در مقدار مطلوب تئوریک ۷۸ درصد بدست آمد. در این شرایط بازده، ۳/۴۱ pH=، جریان مستقیم الکتریکی برابر ۲/۴۱ آمپر، غلظت آنیون پرسولفات برابر ۱/۲ گرم بر لیتر و زمان واکنش برابر ۷۰ دقیقه توسط مدل پیش‌بینی شد که بازده تجربی بر اساس نتایج آزمایشگاهی ۷۵ درصد بدست آمد.

جهت تعیین میزان خوردگی تئوریک الکترودها از قانون فارادی که بصورت رابطه‌ی ۲ ارایه شده است بدست آمد^{۲۰}.

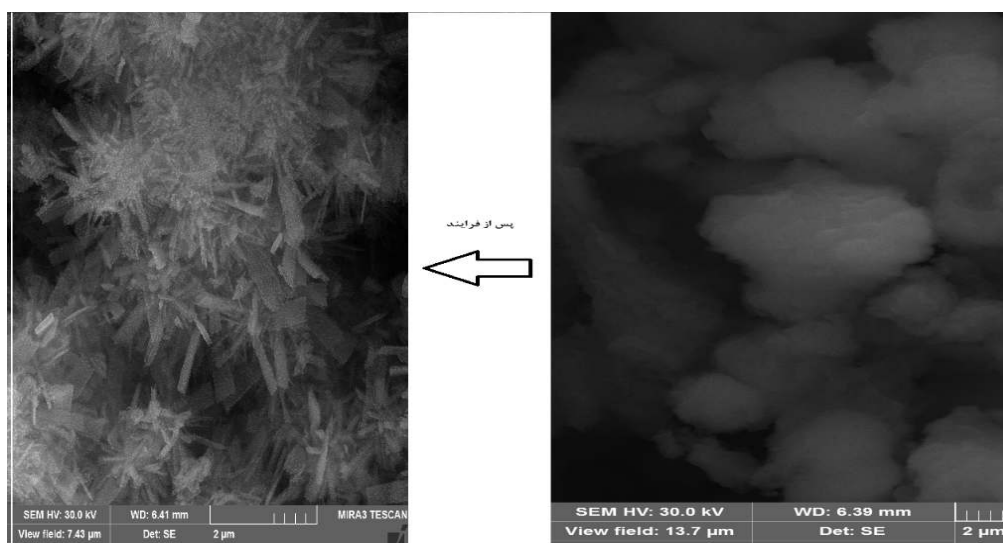
$$\Delta M_{\text{theo}} = (M \times I \times \Delta t) / (N \times F) \quad \text{رابطه ۲}$$

ΔM = میزان خوردگی تئوریک الکترودها بر حسب (gr)
در بخش آند M = جرم مولکولی آهن برابر ۵۶ گرم بر مول / I
= آمپر بر حسب $(A) / T \Delta$ = زمان واکنش بر حسب $(hr) / N$
تعداد الکترودها در بخش آند F = ثابت فارادی برابر ۹۶۴۸۷
بر اساس این معادله در طول مدت زمان ۷۰ دقیقه، میزان ۰/۷۷ گرم آهن در بخش آند خورده می‌شود. در گام بعد میزان انرژی مصرفی در طول فرایند تخمین زده شد. برای بدست آوردن میزان انرژی مصرفی از رابطه‌ی ۳ استفاده شد^{۱۰}.

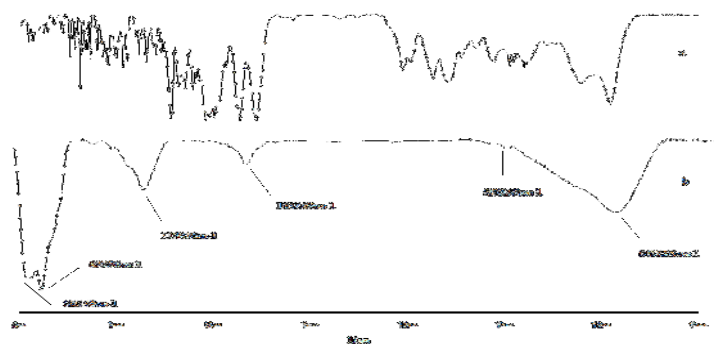
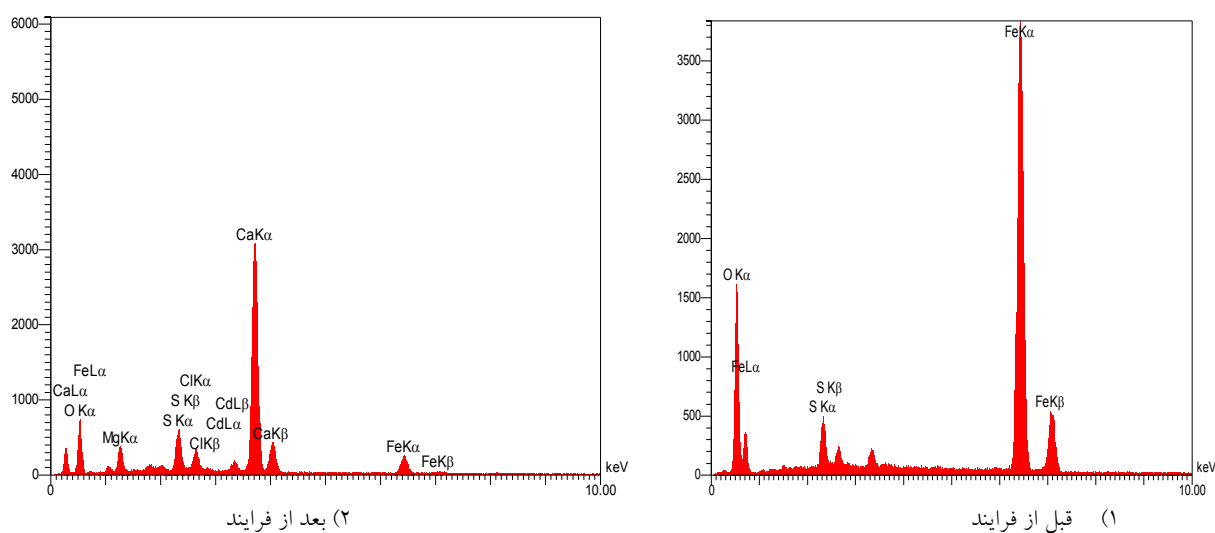
$$UED = (I \times U \times T) / (1000 \times V \times Co \times \eta) \quad \text{رابطه ۳}$$

UED = میزان انرژی مصرفی (کیلووات ساعت بر کیلوگرم) / U = ولتاژ $(V) / I$ = آمپر $(A) / T$ = زمان واکنش
 C_0 / (hr) = غلظت اولیه COD $(Kg/m^3) / V$ = حجم راکتور
 Y_t / (m^3) = کارایی فرایند (%)

همچنین به ازای حمام مافوق صوت ۳/۵ کیلووات در ساعت مصرف انرژی خواهیم داشت که در نهایت ۹/۲۳ کیلووات بر ساعت بر کیلوگرم COD حذف شده تعیین شد. نتایج تصاویر SEM به همراه EDAX و آنالیز FT-IR در تصاویر زیر ارایه شده است.



تصویر ۵: نتایج مربوط به تصویر برداری SEM و گراف مربوط به EDAX نمونه لجن قبل و بعد از فرایند

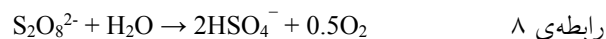


تصویر ۶: نمودار FT-IR از نمونه لجن قبل و بعد از فرایند

بحث

بطور کلی فرایند US-EPS می‌تواند تقریباً ۷۵ درصد از COD اولیه را در شرایط بهینه حذف نماید. کارایی فرایند دستخوش تاثیر پارامترهای pH محیط، جریان الکتریکی مستقیم، زمان واکنش و غلظت آنیون پرسولفات است. میزان خوردگی الکترودها ۰/۷۷ گرم و انرژی مصرفی ۹/۲۳ کیلووات در ساعت به ازای هر کیلوگرم COD است. میزان ضریب همبستگی برابر ۰/۹۲ و میزان ضریب همبستگی پیش بینی شده ۰/۹۶ بود. در بسیاری از پژوهش‌ها، با استفاده از طراحی کلاسیک (One Factor At Time) OFAT، یک شکاف در مطالعات به وجود می‌آید و آن عدم تعیین رابطه و اثرات متقابل متغیرهای مورد بررسی است. جهت پر کردن این شکاف از DOE (Design Of Expert) استفاده می‌شود. DOE مطالعه و بررسی توام چندین متغیر فرایند بطوری که در هر آزمایش بطور آگاهانه در برخی متغیرهای فرایند تغییراتی ایجاد می‌شود و با تحلیل میزان تغییرات خروجی فرایند به اثر هریک از متغیرها و نیز بر همکنش و تاثیر متقابل آنها بر روی یکدیگر پی برده می‌شود.^{۱۳} همچنین استفاده از مدل آماری در فرایندهای تصفیه، روشی مناسب در راستای جلوگیری از بروز اشتباهات انسانی و به حداقل رساندن این خطاها می‌باشد. از ویژگی‌های برتر این مدل آماری می‌توان به کاهش بسیار زیاد در تعداد نمونه‌های آزمایشگاهی که منجر به کاهش هزینه‌های اقتصادی و زمانی می‌شود، اشاره نمود. از ویژگی‌های جذاب کار با این مدل آماری ارایه نمودن گراف‌های سه بعدی، منحنی‌های برجسته و طیف گسترده‌ای از تصاویر گرافیکی می‌باشد. یافتن شرایط بهینه آزمایش توسط آنالیز واریانس ANOVA و مدل سازی و ارایه یک شبیه‌سازی و پیش بینی دقیق نیز از جمله مزایای این مدل آماری می‌باشد.^{۱۳، ۱۴} در مطالعه حاضر چهار پارامتر زمان واکنش، غلظت آنیون پرسولفات، جریان الکتریکی مستقیم و pH اولیه محیط بعنوان پارامترهای اصلی تاثیر گذار بر فرایند تشخیص داده شد.

بنابراین بهینه سازی پارامترها بر اساس این چهار پارامتر صورت گرفت و در نهایت اطلاعات مربوط به بهینه‌سازی حذف COD در فرایند سونوالکتروپرسولفات ارایه شد. در این مطالعه طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) جهت طراحی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت از ویژگی‌های این مدل طراحی می‌توان به ارایه اطلاعات بیشتر از فاکتورهای چند عاملی، نیازمند تعداد کمتری از تعداد آزمایشات و توصیف بهتر از اکثریت پاسخ در حالت پایدار اشاره نمود. این روش به شکل خطی معادله درجه دوم فاکتورهای تاثیر گذار بر فرایند، مورد مطالعه قرار گرفت^{۱۵}. Zeng و همکارانش در سال ۲۰۱۲ طی مطالعه‌ای تحت عنوان بهینه‌سازی حذف آلایندگی فنل از محیط‌های آبی با استفاده از مدل آماری رویه پاسخ در راکتور چرخشی، بهینه سازی پارامترهای دخیل در فرایند را انجام دادند. در این مطالعه پارامترهای سرعت بازگردش، سرعت ورود پساب به راکتور، دوز ذرات آهن و جریان دبی ورودی ازن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که کارایی فرایند در شرایط بهینه تحت تاثیر پارامترها هستند^{۱۶}. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و فرایندهای الکتروشیمیایی، تاثیرگذارترین پارامتر در راهبری و کارایی فرایند، بدون شک pH محیط انجام واکنش است. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته با آنیون پرسولفات که از آهن دو ظرفیتی برای فعال‌سازی و تولید رادیکال سولفات استفاده می‌شود، pH بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و همچنین بر واکنش‌های آنیون پرسولفات با آلایندها تاثیر می‌گذارد^{۱۷} با افزایش تدریجی pH از حدود اسیدی به محدوده قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم اکسیداسیون الکترو/پرسولفات به صورت گونه‌های سه ظرفیتی آهن تغییر می‌کنند و از آنجایی که تنها آهن دو ظرفیتی قادر به فعال‌سازی آنیون پرسولفات است، با کاهش نسبت آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرایند افت پیدا می‌کند. همچنین در pH های بالای ۴، حلالیت یون‌های دو ظرفیتی باقی مانده در محلول کاهش و به

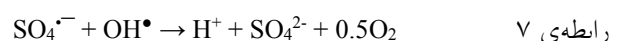
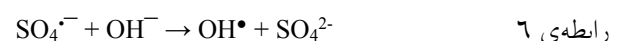
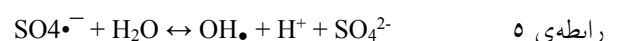


Rao و همکاران با فرآیند آهن دوظرفیتی / آنیون پرسولفات به بررسی تجزیه carbamazepine پرداختند، pH بهینه در فرآیند برابر ۳ بدست آمد و همچنین مشخص شد فرآیند مذکور باعث کاهش pH نمونه ها می شود^{۳۳}. Romero و همکاران در مطالعه ای به حذف Diuron با آنیون پرسولفات فعال شده با آهن دو ظرفیتی در سه محدوده pH برابر ۳، ۵ و ۸ پرداختند، افزایش pH کارایی فرآیند در حذف آلاینده را کاهش یافت^{۲۴}. میزان جریان الکتریکی مستقیم (آمپراژ) اعمال شده به سلول فوتوالکتریکی یکی دیگر از پارامترهای اساسی در بهره برداری فرایندهای الکتروشیمیایی می باشد. در این فرآیند جریان الکتریکی اعمال شده به راکتور، در تعیین نرخ تولید یون های دو ظرفیتی آهن در بخش آند و به طبع آن فعال سازی آنیون پرسولفات توسط یون های دو ظرفیتی آهن و تولید رادیکال های اکسید کننده سولفات و در بخش کاتد نرخ تولید هیدروژن پراکساید و متعاقباً تولید رادیکال هیدروکسیل تاثیر گذار است، با افزایش آمپراژ اعمال شده به راکتور، عوامل یاد شده افزایش می یابند، افزایش مقدار این دو ماده با افزایش کارایی فرآیند همراه است. این فاکتور از طریق تاثیر بر واکنش های سطح الکترود و میزان یون هایی که از سطح الکترود آزاد می شوند بر سرعت واکنش های الکتروشیمیایی تأثیرگذار است. بنابراین تعیین آمپراژ بهینه در فرایندهای الکتریکی امری ضروری است. با افزایش آمپراژ جریان اعمال شده بر فرایند، راندمان تجزیه رنگزا افزایش یافته است که دلیل افزایش راندمان را می توان تحت تاثیر واکنش هایی که ضمن انجام فرایند در کاتد و آند به وقوع می پیوندد، تفسیر نمود. از آنجایی که در فرآیند الکترو/پرسولفات، تنها منبع حضور یون های دو ظرفیتی برای فعال سازی آنیون پرسولفات، الکترود آند آهن بود، تعیین میزان و غلظت یون های آهن آزاد شده از الکترود آند آهن (واکنش ۱۰) و انجام فرآیند دوباره -

شکل کلونیدینی در می آید، این پدیده نیز به نوبه خود کارایی را کاهش می دهد (رابطه ی ۴)^{۱۰}.

رابطه ی ۴ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$

محصول فعال سازی آنیون پرسولفات با آهن دو ظرفیتی که به تولید رادیکال سولفات منجر می شود، می تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند و رادیکال هیدروکسیل تولید شود. این که رادیکال غالب در فرآیند چه خواهد بود، کاملاً به pH مرتبط است. در pH های زیر ۷، به خصوص ۳ تا ۵، برتری با رادیکال سولفات است. در pH بین ۷ تا ۹، حضور هر دو رادیکال را می توان مشاهده کرد (رابطه ۵) و در شرایط بسیار قلیایی به خصوص، pH های بالای ۱۲، رادیکال هیدروکسیل برتری دارد (رابطه ۶) و از آنجایی که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل به شدت کاهش پیدا می کند، کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می کند^{۱۸}. همچنین در pH های بالا، رادیکال های سولفات و هیدروکسیل با هم واکنش ربایشی دارند، و این واکنش نیز به نوبه خود کارایی فرآیند را دچار کاهش بیشتری می کند، چرا که سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می شود (رابطه ۷)^{۱۹}.



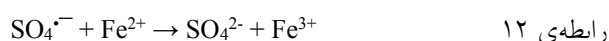
فعال سازی آنیون پرسولفات با یون های دو ظرفیتی آهن که در نهایت به تولید رادیکال سولفات در شرایط اسیدی می انجامد، می تواند باعث کاهش بیشتر pH سیستم اکسیداسیون شود، رادیکال ها تمایل به تولید یون هیدروژن و مصرف رادیکال هیدروکسیل دارد، که نتیجه این دو واکنش، کاهش pH محیط آبی است، همچنین از طریق واکنش های زنجیره ایی تفکیک HSO_4^- در آب، یون های هیدروژن ایجاد می گردد، که این واکنش ها نیز باعث کاهش بیشتر pH می گردد (روابط ۹ و ۲۰، ۲۱).

سازی یون‌های دو ظرفیتی از طریق احیاء مداوم یون‌های سه ظرفیتی در سطح کاتد (واکنش ۱۱) با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل شد ۲۰، ۲۶.

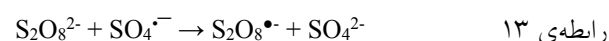


بعد از فعال‌سازی آنیون پرسولفات با یون‌های دو ظرفیتی آهن، آهن اکسید و به فرم سه ظرفیتی در می‌آید، لذا به دلیل فقدان فعال ساز اصلی، مجبور به استفاده زیاد و دائمی یون-های دو ظرفیتی خواهد بود، این امر تولید لجن را افزایش و از نظر هزینه روشی گران محسوب می‌گردد. یکی از روش‌های کاهش هزینه‌های مربوط به تولید و احیاء مجدد آهن، تلفیق فرآیند آنیون پرسولفات با روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آند آهن است، به این ترتیب آهن به طور مداوم از طریق الکترودهای آند آهن تولید و بعد از اکسید شدن به سه ظرفیتی از طریق احیاء کاتدی در سطح الکتروکاتد به فرم دو ظرفیتی تبدیل می‌شود، این احیاء در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد ۲۷. همچنین با افزایش میزان جریان ورودی، بدیهی است که کارایی فرایند به دلیل افزایش میزان تولید آهن دو ظرفیتی در بخش آند و احیای بیشتر آهن سه ظرفیتی در بخش کاتد بعنوان عامل اصلی فعال کننده آنیون پرسولفات، افزایش پیدا می‌کند. همچنین در pHهای اسیدی بحث کواگولاسیون آلاینده توسط فرایند الکتروکواگولاسیون به دلیل حضور گونه-های دو ظرفیتی آهن و عدم حضور طولانی مدت یون‌های آهن سه ظرفیتی مطرح نمی‌باشد ۱۹. Wang و همکاران در فرایند Electro-Fe(II)/Oxone، از ورقه‌های آند آهن برای فعال سازی Oxone و اکسیداسیون ۲ و ۴ و ۵-تری کلرو فنوکسی استیک استفاده کردند، هر یک مول از ترکیب Oxone قادر به تولید ۲ مول از HSO_5^- است، که بعد از فعال سازی، رادیکال سولفات تولید می‌شود، در این مطالعه از الکتروکاتد $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ به عنوان کاتد استفاده شد ۲۸. البته افزایش غلظت یون‌های دو ظرفیتی آهن از مقادیر مشخص نه

تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه از معایب این افزایش غلظت می‌توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرآیند با پدیده جذب رادیکال‌های رادیکال سولفات با آهن دو ظرفیتی اشاره کرد (رابطه ۱۲) ۲۹.



در رابطه با غلظت مصرفی آنیون پرسولفات، تاثیر بر کارایی حذف آلاینده مورد نظر می‌تواند به صورت دوگانه ظهور کند، افزایش غلظت این ماده اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی‌دهد، بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال‌های $\text{SO}_4^{\bullet-}$ موجود در محلول آبی، باعث کاهش کارایی فرآیند خواهد شد؛ رابطه ۱۳ این موضوع را بهتر نشان می‌دهد ۲۶، ۲۸.



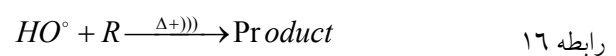
لذا در این مطالعه بر اساس پیش بینی انجام شده، غلظت ۷/۵ میلی مول بر لیتر آنیون پرسولفات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. در مطالعات پیشین صورت گرفته در این زمینه، تاثیر غلظت آنیون پرسولفات بر کارایی فرایند سنجیده شده است. Yong-Qing کارایی فرایند آهن دو ظرفیتی / پرسولفات را در حذف آنیلین را در غلظت یک میلی مول بر لیتر بالاترین مقدار ممکن گزارش کرده اند ۳۰. در بحث بکارگیری فرایندها در مقیاس محیطی علاوه بر حذف آلاینده مد نظر، کارایی فرایند در کاهش میزان بار آلودگی آلی نیز مطرح است. آزمایشات مختلفی در این راستا وجود دارد که تعیین کننده میزان معدنی‌سازی فرایند می‌باشد. علی‌رغم محاسن و کاربردهایی که امواج US در بحث تصفیه آلاینده‌ها در منابع آبی دارند، نتایج مطالعات متعدد در چند سال اخیر نشان داد که کاربرد این امواج به تنهایی و به صورت مجزا به دلیل کارایی کم، نیاز به زمان و انرژی زیاد، محدود و قابلیت استفاده در مقیاس‌های بزرگ را ندارد، برای غلبه بر این مشکل فرآیند سونوشیمیایی به صورت ترکیبی با فرآیندهای دیگر نظیر $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، US/O_3 ، ترکیب با فرآیندهای الکتروشیمیایی مانند

امواج US همچنین قادر است، آهن مورد نیاز فرایند الکتروفتون و الکتروپرسولفات را بعد از تبدیل به یون‌های Fe^{3+} با سرعت بیشتری به یون‌های Fe^{2+} تغییر دهد (رابطه ۱۸) ^{۲۶}.



طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیک‌های ماکسیمم و مینیمم دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. نتایج آنالیز FT-IR (قسمت a تصویر ۵) بیانگر حضور پیک و دره بسیاری در ترکیب لجن خشک شده قبل فرایند می‌باشد که هریک نشانگر گروه‌های عاملی خاص می‌باشد. پس از انجام فرایند، نتایج آنالیز لجن حاصل (قسمت b تصویر ۵) نشان می‌دهد که بسیاری از این ترکیبات در طی فرایند از بین رفته‌اند و تنها چند گروه عاملی مانند آلدهیدها (585cm^{-1} و 635)، اترها (1128cm^{-1})، آمیدها و آلکن‌ها (1627cm^{-1})، کربوکسیلیک اسید و آلکان‌ها (2925cm^{-1}) و الکل‌ها، آمید (3438cm^{-1}) باقی‌مانده‌اند ^{۲۷}. همچنین نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی نشان می‌دهد که ساختار ابر مانند شیرابه قبل از فرایند به حالت لخته‌های سر سوزنی با نوک‌های براق تبدیل شده است که نشان دهنده حضور آهن در این نقاط است. همچنین نتایج نمودار EDAX نشان دهنده تغییر در ساختار عنصری نمونه لجن حاصل از فرایند سونوالکتروپرسولفات است. بدین شکل که عناصر آهن و اکسیژن در نمونه بشدت افزایش پیدا کرده‌اند. بر همین اساس برخی فرایندهای نوین که در راستای تصفیه شیرابه انجام گرفته است جهت مقایسه با این فرایند ارائه شده است (جدول ۵).

US/Electro Fenton، ترکیب با فرایند فنتون، ترکیب با فرایندهای نوری و فوتوکاتالستی، انجام می‌شود ^{۲۱}. حضور امواج US از چندین جهت، خاصیت هم‌افزایی بر فرایند دارد. ابتدا به ساکن، حضور US به تنهایی با ایجاد استرس باعث تخریب حلقه‌ها و پیوندهای موجود در ترکیبات آلی می‌شود. از سوی دیگر در حضور مولکول آب و اکسیژن، به دلیل فروپاشی میکرو حباب‌های حاصل از کاویتاسیون باعث ایجاد نقاط موضعی پرفشار و حرارتی می‌شود که باعث تسریع تولید گونه‌های اکسید کننده مانند رادیکال هیدروکسیل ($OH^\bullet$)، سوپراکساید ($O_2^{\bullet-}$) و هیدروژن پراکساید (H_2O_2) می‌گردد که در نهایت منتج به انجام اکسیداسیون آندی می‌شود. همچنین امواج US باعث تسهیل در کنده شدن یون‌های تجمع یافته بر سطح الکترودها و تاثیر بر جلوگیری از افت جریان الکتریکی و افزایش قطبیت الکتریکی در محفظه واکنش خواهد داشت ^{۲۲}. دو مکانیسم عمده مسئول تخریب آلاینده‌ها در خلال سونولیز عبارتند از واکنش پیرولیز در حباب‌های کاویتاسیون، واکنش‌های رادیکالی توسط رادیکال‌های هیدروکسیل و هیدروژن شکل گرفته از طریق سونولیز آب این دو مکانیسم به طور کلی به صورت ذیل قابل ارائه است ^{۲۳} (روابط ۱۴-۱۶).



عامل دیگر که برای افزایش کارایی فرایند در حضور امواج US می‌توان اشاره نمود این موضوع است که یکی از راهکارهای فعال سازی آنیون پرسولفات و تولید رادیکال سولفات، استفاده از امواج US است. بر اساس رابطه ۱۷، حضور امواج US می‌تواند باعث تولید رادیکال سولفات شود ^{۲۴، ۲۵}.



جدول ۵: مقایسه برخی فرایندهای تصفیه شیرابه

عنوان	نویسنده	درصد کارایی	رفرنس
Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes	Gandhimathi	۸۸/۶ در فنتون و ۸۷/۵ در الکتروفنتون	۲۸
Insights into sludge granulation during anaerobic treatment of high-strength leachate <i>via</i> a full-scale IC reactor with external circulation system	Wang	۷۸	۲۹
Treatment of landfill leachate using different configurations of ultrasonic reactors combined with advanced oxidation processes	Gogate	US=۶ US+O ₃ =۲۴/۵ US+H ₂ O ₂ =۴۲ US/Fenton=۷۳	۳۰
Assessment of dynamic membrane filtration for biological treatment of old landfill leachate	Spagni	۶۰-۵۰	۳۱
Hybrid process, electrocoagulation-biofiltration for landfill leachate treatment	Oumar Dia	۸۲	۳۲

نتیجه‌گیری

نتایج ارایه شده در این مطالعه بیانگر این موضوع می‌باشد که استفاده از مدل‌های آماری در طراحی، اجرا و آنالیز فرایند دارای نتایج بسیار مطلوب می‌باشد و بهره‌گیری از این روش باعث کاهش خطاهای انسانی و دستگاهی در تمامی سطوح می‌گردد. همچنین نتایج ارایه شده مشخص نمود که کارایی فرایند سونوالکتروپرسولفات در حذف COD حاصل از شیرابه بسیار مناسب است و می‌توان با استفاده از این روش، با کارایی بالایی آلاینده‌ها را حذف نمود. این فرایند با تولید لجن

اندک بعنوان فرایندی پاک و دوستدار محیط شناخته شده است.

تشکر و قدردانی

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان تحت عنوان طرح تحقیقاتی به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

References

1. Słomczyńska B, Słomczyński T. Physico-chemical and toxicological characteristics of leachates from MSW landfills. *Pol J Environ Stud* 2004;13:627-37.
2. Panizza M, Delucchi M, Sirés I. Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. *J Appl Electrochem* 2010;40(10):1721-7.
3. Silveira JE, Zazo JA, Pliego G, Bidóia ED, Moraes PB. Electrochemical oxidation of landfill leachate in a flow reactor: optimization using response surface methodology. *Environ Sci Pollut Res* 2014;1-11.
4. Amor C, De Torres-Socias E, Peres JA, Maldonado MI, Oller I, Malato S, et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *J Hazard Mater* 2014.
5. Lutze HV, Bakkour R, Kerlin N, von Sonntag C, Schmidt TC. Formation of bromate in sulfate radical based oxidation: Mechanistic aspects and suppression by dissolved organic matter. *Water Res* 2014;53:370-7.
6. Samarghandi M, Shabanlo A, Mehrilipour J. Efficiency of Electro/Persulfate (EPS) Process in Degrading High Concentrations of Ceftriaxone in Pharmaceutical Effluents. *Water Wastewater J* 2016;27(4):15-25. [In Persian]
7. Lin H, Zhang H, Hou L. Degradation of CI Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS

- process. *J Hazard Mater.* 2014;276:182-91.
8. Rahmani A, Mehralipor J, Shabanloo N, Zaheri F, Poreshgh Y, Shabanloo A. Performance Evaluation of Advanced Electrochemical Oxidation Process With the Using Persulfate in Degradation of Acid Blue 113 from Aqueous Solutions. *Jondi Shapour Univ Med Sci* 1970;21(5):797-807. [In Persian]
9. Samarghandi M, Mehralipour J, Azarin G, Godini K, Shabanloo A. Decomposition of sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant by electro/Fe²⁺-activated persulfate process from aqueous solutions. *Global Nest J* 2017;19(1):115-21.
10. Samarghandi MR, Leili M, Godini K, Mehralipour J, Harati R. Furfural removal from synthetic wastewater by persulfate anion activated with electrical current: energy consumption and operating costs optimization. *Der Pharma Chemica* 2015;7(7):48-57.
11. Li Y, Hsieh W-P, Mahmudov R, Wei X, Huang C. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *J Hazard Mater* 2012;224:403-411.
12. Ioan I, Wilson S, Lundanes E, Neculai A. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *J Hazard Mater* 2007;142(1):559-63.
13. Cai C, Zhang H, Zhong X, Hou L. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water. *Water Res* 2014;66:473-85.
14. Moghaddam SK, Rasoulifard M, Vahedpour M, Eskandarian M. Removal of tylosin from aqueous solution by UV/nano Ag/S2O 8 2- process: Influence of operational parameters and kinetic study. *Korean J Chem Eng* 2014;1-5.
15. Singh B, Chakkal SK, Ahuja N. Formulation and optimization of controlled release mucoadhesive tablets of atenolol using response surface methodology. *AAPS Pharm Sci Tech* 2006;7(1):E19-E28.
16. Azevedo AN, Buarque PR, Cruz EMO, Blank AF, Alves PB, Nunes ML, et al. Response surface methodology for optimisation of edible chitosan coating formulations incorporating essential oil against several foodborne pathogenic bacteria. *Food Control* 2014;43:1-9.
17. Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Sep Purif Technol* 2013;122:41-6.
18. Li G, Wong K, Zhang X, Hu C, Yu JC, Chan R, et al. Degradation of Acid Orange 7 using magnetic AgBr under visible light: the roles of oxidizing species. *Chemosphere* 2009;76(9):1185-91.
19. Moreira FC, Soler J, Fonseca A, Saraiva I, Boaventura RA, Brillas E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of operational variables. *Appl Catal B Environ* 2016;182:161-71.
20. Xu H-y, Yang Z-h, Zeng G-m, Luo Y-l, Huang J, Wang L-k, et al. Investigation of pH evolution with Cr (VI) removal in electrocoagulation process: Proposing a real-time control strategy. *Chem Eng J* 2014;239:132-40.
21. Li Y, Hsieh W-P, Mahmudov R, Wei X, Huang C. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *J Hazard Mater* 2012;244-245:403-11.
22. Kovatcheva VK, Parlapanski MD. Sono-electrocoagulation of iron hydroxides. *Colloids and Surfaces A* 1999;149(1):603-8.
23. Lakshmi PM, Sivashanmugam P. Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: Influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal. *Sep Purif Technol* 2013;116:378-84.
24. Li J, Song C, Su Y, Long H, Huang T, Yeabah TO, et al. A study on influential factors of high-phosphorus wastewater treated by electrocoagulation-ultrasound. *Environ Sci Pollut Res* 2013;20(8):5397-404.
25. Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep Purif Technol* 2012;84:147-52.
26. Pang YL, Abdullah AZ, Bhatia S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* 2011;277(1):1-14.
27. Ahmed MG, Harish N, Charyulu RN, Prabhu P. Formulation of chitosan-based ciprofloxacin and diclofenac film for periodontitis therapy. *Trop J Pharm Res* 2009;8(1):33-41.
28. Sruthi T, Gandhimathi R, Ramesh S, Nidheesh P. Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. *Chemosphere* 2018;210:38-43.
29. Wang T, Huang Z, Ruan W, Zhao M, Shao Y, Miao H. Insights into sludge granulation during anaerobic treatment of high-strength leachate via a full-scale IC reactor with external circulation system. *J Environ Sci* 2018;64:227-34.
30. Joshi SM, Gogate PR. Treatment of landfill leachate using different configurations of ultrasonic reactors combined with advanced oxidation processes. *Sep Purif Technol* 2019;211:10-8.
31. Saleem M, Spagni A, Alibardi L, Bertucco A, Lavagnolo MC. Assessment of dynamic membrane filtration for biological treatment of old landfill leachate. *J Environ Manage* 2018;213:27-35.
32. Dia O, Drogui P, Buelna G, Dubé R. Hybrid process, electrocoagulation-biofiltration for landfill leachate treatment. *Waste Manage* 2018;75:391-9.