مجله علمی – پژوهشی مهندسی عمران مدرس دوره نوزدهم، شماره ۲، سال ۱۳۹۸



حذف رنگ از پساب با استفاده از فرآیند شبهالکتروفنتون ناهمگن کاتالیز شده با کاتالیست زئولیتی

محمد رستمیزاده'*، سورنا قریبیان'، حسین حضرتی'

۱- استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

*Rostamizadeh@sut.ac.ir

تاریخ پذیرش ۹۷/۱۲/۲۲

تاریخ دریافت ۹۷/۰٤/۲۵

چکیدہ

کمبود منابع آبی و تخلیه فاضلاب به محیط زیست منجر به پژوهش های وسیعی در این حوزه به منظور توسعه فرآیندهای تصفیه فاضلاب پربازده، سریع و ارزان شده است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بخاطر عملکرد بالا و آسان بودن فرآیند برای تصفیه فاضلاب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش کاتالیست Ir-ZSM-5 به روش هیدروترمال و تلقیح مرطوب سنتز و ویژگیهای آن با استفاده از روشهای مختلف آنالیز مانند Ard کنه کتابیت FT-IR ، BET ، FE-SEM، کمک می مطوب سنتز و ویژگیهای آن با استفاده از روشهای مختلف آنالیز مانند در این پژوهش کاتالیست FT-IR ، BET ، و Tr-ZSM-5 می مطوب سنتز و ویژگیهای آن با استفاده از روشهای مختلف آنالیز توزیع یکنواخت فاز فعال بوده است. عملکرد کاتالیست Ir-ZSM-5 در واکنش ناهمگن شبهالکتروفنتون برای حذف رنگ متیلنبلو به عنوان پساب مدل مورد ارزیابی قرار گرفت. تاثیر کمیتهای مختلف عملیاتی مانند غلظت کاتالیست در محیط واکنش، H محلول و شدت جریان بین دو الکترو بررسی شد. نتایج نشان داد که بهترین شرایط عملیاتی شامل سطح HP برابر با ۳، غلظت کاتالیست برابر با ۲۰ گرمبرلیتر و جریان ۱۰۰ میلی آمپر بود که منجر به بالاترین بازده حذف (۲۰۰۱) گردید. عملکرد کاتالیست در سه آزمایش پی درپی افت چندانی نشان نداد که بیانگر قابلیت استفاده مود که منجر به بالاترین بازده حذف (۲۰۰۱) گردید. عملکرد کاتالیست در سه آزمایش پی درپی افت چندانی نشان نداد که بیانگر قابلیت استفاده بود که منجر به درک بهتر از عملکرد کاتالیست ناهمگن زئولیتی در واکنش شبهالکتروفنتون می قولی با تتایج تجربی نشان داد. نتایج این پژوهش منجر به درک بهتر از عملکرد کاتالیست ناهمگن زئولیتی در واکنش شبهالکتروفنتون می شود و همچنین حاکی از پتانسیل بالای روش نوین

واژگان كليدى: حذف رنگ- اكسيداسيون پيشرفته - شبهالكتروفنتون - ناهمگن- زئوليت- كاتاليست

۱- مقدمه

امروزه، پسابهای حاصل از فعالیتهای صنعتی مانند پسابهای آلوده به مواد رنگی، داروئی و پسابهای شهری

منجر به مشکلات زیستمحیطی بسیاری از جمله آلودگی آب شدهاند. بنابراین، پژوهش در زمینهی روشهای جدید و کمهزینه برای تصفیه و پالایش آب امری حیاتی است.

روشهای فعلی تصفیه پساب بسیار هزینهبر بوده و تجهیزات

مخصوصی نیاز دارند و همچنین برای تصفیهی پسابهای

میلی گرم و غلظت پرسولفات برابر با ۰/۰ گرمدرلیتر و مدت زمان ۲۸ دقیقه حاصل شده است. شن⁶ و همکاران در کار خود [9] به بررسی حذف MB از طریق فرآیندهای ناهمگن فنتون و الکتروفنتون با استفاده از کاتالیست دارای ساختاری پرداخته اند. نتایج آنها نشان داد که کاتالیست دارای ساختاری متخلخل، خاصیت اشباع مغناطیسی بالا و فعالیت بالای کاتالیستی (حذف بالای ۹۰ درصد) در شرایط H برابر با ۲، غلظت 20 برابر با ٤/٤ میلی مولار، غلظت کاتالیست ۲/۰ قرم برلیتر و غلظت اولیه ی MB برابر با mp بود. همچنین آنها از این ماده به عنوان کاتد در فرآیند الکتروفنتون فلظت اولیه برابر با ۳۰ در سطح H برابر با ۲ در ۵۵ غلظت اولیه برابر با ۲۰ و ما در سطح H برابر با ۲ در ۵۵

مطابق با مقالات گزارش شده، تا به حال گزارشی مبنی بر استفاده از فلزی غیر از آهن برروی پایه یناهمگن زئولیت ZSM-5 در فرآیند شبهالکتروفنتون گزارش نشده است. پس به منظور فهم کامل سازوکار فرآیند شبهالکتروفنتون و تاثیر فاز فعال ایریدیم بر کارایی فرآیند، در این پژوهش، به سنتز و ارزیابی کاتالیست ایریدیوم روی پایه زئولیتی به منظور ارزیابی در فرآیند الکتروفنتون پرداخته شده است.

۲- مواد و روشها

۲-۱ مواد

مواد استفاده شده برای ساخت کاتالیست شامل میلیسیکاسید (SiO₂.xH₂O, >99 wt.%)، سدیم آلومینات IrCl₄.2H₂O, سدیم (NaAlO₂, Al₂O₃ wt.% = 55) (TPABr, کلرید ایریدیم (NaHar, , wt.%) (NH₄NO₃, 99 مونیومبروماید NuOH, 99.6 wt.%)) (NH₄NO₃, 99 wt.%)، مونیومنیترات NaOH, 99.6 wt.%) (NaOH, 99.6 wt.%)، سولفوریک-(Na₂SO₄, 98 wt.%) و سدیم سولفات (Na₂SO₄) بوده است که همگی از مرک (آلمان) خریداری شدند. رنگ MB به عنوان مادهی آلاینده مدل برای استفاده در فرآیند شبه-الکتروفنتون از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد.

خاص، كارايي لازم را ندارند [1]. فرآيندهاي اكسايش پیشرفته ('AOP)، تکنیکهایی جدید با پتانسیل بالا برای تصفيهي يسابهاي مخصوص هستند كه امكان حذف و تجزیهی آنها با تکنیکهای معمولی تصفیه آب ممکن نیست [2]. یکی از موثرترین روشهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند الكتروفنتون است. در اين فرآيند جريان الكتريكي منجر به توليد پيوسته هيدروژنپراکسيد در سطح الکترود میشود بطوریکه در داخل محلول و با کمک کاتالیست به رادیکال هیدروکسیل تجزیه میشود. واکنش الکتروفنتون را میتوان با استفاده از انواع مختلفی از فلزات انجام داد، بطوریکه نرخ توليد هيدروكسيل بالايي حاصل شود [3]. كارهاي زيادي براي بهينهسازي فرآيند الكتروفنتون ناهمكن بهمنظور حصول بهرهوری رنگزدایی بالا با هزینه کم و در شرایط عملیاتی مناسب صورت گرفتهاست. طراحی و ساخت کاتالیست مناسب؛ یکی از موضوعات مهم در این رابطه است بطوریکه توسعه یک کاتالیست با بهرهوری بالا و قابلیت استفاده مجدد موجب كاهش هزينههاي عملياتي براي كاربردهاي نيمه صنعتی و صنعتی خواهد شد [4]. نیهال ٔ و همکاران [5] در کار خود به بررسی تاثیر ماهیت و غلظت فلزات گذار کبالت، نقره، مس و آهن بهعنوان كاتاليست فرآيند الكتروفنتون پرداختند. نتایج نشان داد که آهن کاراترین فاز فعال کاتالیستی است و سینتیک تخریب متومیل از مدل شبه درجه اول تبعیت میکند. تا بهحال کاتالیستهایی با پایههای متفاوت و فازهای فعال گوناگون در فرآیندهای فنتون و شبهفنتون استفاده شدهاند مانند Fe/Al₂O₃ [6]، Fe/ZSM-5 [7]. ژو^۳و همکاران [8] در پژوهش خود به استفاده از ترکیب کربنی- مغناطیسی بدست آمده از یوست بادام به عنوان کاتالیست ناهمگن در فرآیند فنتون برای حذف متیلن بلو (MB^t) پرداختهاند. بیشترین درصد

حذف برابر با ۹۰ درصد در شرایط مقدار کاتالیست برابر با ٦٠

¹ Advanced oxidation process

² Nihal

³ Zhou

⁴ Methylene blue

کاتالیست مادر (HZM-5) با نسبت Si/Al=۲۰۰ بهروش هيدروترمال سنتز شد [10, 11]. محلول سنتز شامل مقادير محاسبه شدهای از سیلیسیلیکاسید، سدیمهیدروکسید، TPABr و آب مقطر بود. با استفاده از همزن مکانیکی محلول بهمدت ۳ ساعت همزده شد و با استفاده از مقدار مناسب سولفوریکاسید، سطح pH محلول (۱۰/۵) تنظیم شد. ترکیب درصد مولى محلول سنتز بصورت Na₂O: ۲۰۰H₂O ۰/۰ ۵Al₂O₃: ۳TPABr: ۱/۵ بود. بلورسازی در دمای ۱۸۰ درجهی سانتی گراد بهمدت ۲۸ ساعت تحت فشار خودمحلول در اتوکلاو از جنس استیل ضد زنگ و دارای لایه تفلون صورت گرفت. بعد از فیلتراسیون و شستن، کاتالیست در دمای ۱۰۵ درجهی سانتیگراد به مدت یک شبانهروز خشک شد. فرآیند کلسیناسیون در ۵۳۰ درجهی سانتی گراد بهمدت ۱۲ ساعت با شدت دمایی ۳ درجهی سانتیگراد بر دقیقه در کوره الکتریکی انجام شد. کاتالیست Na-ZSM-5 تحت فرآیند تبادل یونی با محلول ۱ مولار NH4NO₃ در دمای ۹۰ درجهی سانتی گراد بهمدت ۱۰ ساعت تحت شرایط همزدن پیوسته قرار گرفت و سپس سهبار شستوشو و فیلتر شد. این فرآیند سه بار تکرار شد. پودر NH₄-ZSM-5 در دمای ۱۰۵ درجهی سانتی گراد بهمدت ۱۲ ساعت خشک شد و سپس در دمای ۵۳۰ درجهی سانتی گراد بهمدت ۱۲ ساعت با شیب دمایی ۳ درجه سانتی گراد بر دقیقه کلسینه شد تا HZSM-5 حاصل شود. كاتاليست اصلاحشده از طريق تلقيح مرطوب كاتاليست مادر با تقويتكننده ايريديم تهيه شد. تلقيح مرطوب در تبخیرکنندهی تحت خلاء و در طی ۵ مرحله زیر صورت گرفت: ۱) دمای ٦٥ درجهی سانتی گراد و فشار ۳۰۰ میلیمتر جیوه بهمدت ۲۰ دقیقه. ۲) دمای ۷۰ درجهی سانتی گراد و فشار ۲۵۰ میلی متر جیوه به مدت ۳۰ دقیقه. ۳) دمای ۷۰ درجهی سانتیگراد و فشار ۲۰۰ میلیمتر جیوه بهمدت ۳۰ دقیقه ٤) ۷۵ درجهی سانتیگراد و فشار ۲۰۰ میلیمتر جیوه بهمدت ۳۰ دقیقه و ۵) ۷۵ درجهی سانتی گراد و فشار ۱۸۰ میلیمتر جیوه بهمدت ۳۰ دقیقه. در فرآیند تلقیح، مقدار معین از منبع ایریدیوم در ۷۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به کاتالیست مادر در مرحلهی اول اضافه شد. پس از

دوره نوزدهم / شماره ۲ / سال ۱۳۹۸

پایان عملیات تلقیح، کاتالیست تلقیح شده در دمای ۱۰۵ درجهی سانتی گراد در طول یک شبانه روز خشک شد و در دمای ۵۳۰ درجهی سانتی گراد بهمدت ۱۲ ساعت با شیب دمایی ۳ درجه بر دقیقه تحت جریان هوا کلسینه شد. کاتالیست اصلاح شده شامل ۰/۵ درصد وزنی تقویت کننده ایریدیم (براساس وزن کاتالیست) بود.

۲-۳ مشخصەيابى كاتالىست

کاتالیست مادر و اصلاح شده توسط آنالیزهای FE- ،XRD کاتالیست مادر و اصلاح شده توسط آنالیزهای MH3-TPD و FT-IR ،BET ،SEM تعیین مشخص شد. جزئیات آنالیزها در مراجع گزارش شده است [7].

۲-۴ فر آیند شبهالکتروفنتون

عملكرد كاتاليست سنتز شده براي حذف آلاينده زيست محيطي در طي يک فرآيند ناپيوسته شبهالکتروفنتون بررسي شد. آزمایش،ها با استفاده از روش طراحی آزمایش -box pH تعیین شد. پارامترهای مورد بررسی شامل behnken (۳،٤ و ٥)، شدت جریان (۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰میلی آمپر) و غلظت كاتاليست (٠/٢، ٠/٢ و ١ گرم بر ليتر) بود. حجم ظرف فرآيند ٥٠ ميلى ليتر و غلظت محلول الكتروليت سديم سولفات در محیط واکنش ۰/۰۵ مولار بود. الکترودهای گرافیتی به لبهى ظرف واكنش متصل شده و جريان لازم براي واكنش شبهالكتروفنتون را فرآهم كردند. جريان الكتريكي بر حسب شرايط عملياتي، توسط منبع تغذيه بطور ثابت بين دو الكترود اعمال شد. سطح pH محلول توسط سولفوريکاسيد مطابق با شرايط عملياتي تنظيم شد. محيط واكنش بصورت پيوسته توسط همزن مغناطیسی همزده شد. اکسیژن لازم برای واکنش از طریق تزریق هوای محیط تامین شد. قبل از اعمال کردن جريان، محيط واكنش به مدت ٥ دقيقه از اكسيژن اشباع شد. سپس جریان الکتریکی بین الکترود برقرار شد که منجر به تولید هیدروژنپراکسید در سطح کاتد میشود. نمونههای آبی هر ۱۵ دقیقه برداشته شده و توسط طیفسنجی اسپکترومتری (طول موج بیشینه برابر با ۲٦٥ نانومتر) آنالیز شدند. میزان جذب نور بدست آمده برای هر نمونه با استفاده از نمودار كاليبراسيون به غلظت تبديل شد. درصد حذف آلاينده بر اساس معادلەي زير بدست مىآيد:

نمودارهای جذب و واجذب گاز نیتروژن برای کاتالیست ها در شکل (۳) آورده شده است. ایزوترمهای جـذب-واجـذب کاتالیستها ترکیبی از ایزوترمهای نوع اول و چهارم است. حلقههای هیسترسیس از نوع H4 در فشارهای نسبی بالا P/P--۱/۹۵ بیانگر ساختار مزومتخلخل است. ساختار مزومتخلخل از بههم پیوستگی کریستالها و در نتیجه فضای بین ذرهای تشکیل شده است. حجم بالای جذب در فشارهای نسبی بسیار پائین یعنی P/P₀=۰/۱ نشان دهندهی ساختارهای ميكرومتخلخل است [13]. توزيع اندازه حفرات كاتاليست هـا در شکل (۳) تاییدکننده تشکیل ساختار مزوحفره است. داده های ساختاری در جدول (۱)، نشان دهنده سطح ویژه بالا و تشکیل حفرات مزو هستند [14، 15]. کاهش سطح ویژه BET برای کاتالیست Ir-ZSM-5 ناشی از تخریب میکرو حفرات و یا گرفته شدن حفرات است. کاتالیست -Ir ZSM-5 دارای بیشترین حجم حفرات است که بهدلیل تشکیل حفرات مزو حين فرآيند تلقيح است.

شكل ۲. تصاویر FE-SEM كاتالیست های الف) مادر ب) Ir-ZSM-5 .



Fig. 2. FE-SEM images of the catalysts a) Parent and b) Ir-ZSM-5

$$\%D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$
 (1)

که در آن D درصد حذف است. C₀ و C_t بهترتیب غلظت اولیه آلاینده در پساب و غلظت نهایی آلاینده در نمونه است.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ ویژگی های کاتالیست

شكل (۱) الگوهای XRD كاتالیستها را نشان میدهد. همانطور كه مشاهده میشود، كاتالیستها شامل ساختار MFI از نوع 5-XSM هستند (JCPDS 00-044-0002) كه مطابق با الگوی XRD مرجع است [12]. عدم وجود پیكهای اضافی؛ تشكیل نشدن 2Si2 آمورف در ساختار كاتالیست مادر را تایید میكند. طبق جدول (۱)، بلورینگی نسبی^۱ كاتالیستها بالا است. عدم وجود پیكهای اضافی (مربوط به تقویتكننده) توزیع یكسان فاز فعال را تایید میكند. شكل (۲) تصاویر -FE توزیع یكسان فاز فعال را تایید میكند. شكل (۲) تصاویر -FE توجهاست كه مورفولوژی سطحی و توزیع اندازه ذرات مشابه توجهاست كه مورفولوژی سطحی و توزیع اندازه ذرات مشابه مورفولوژی و تخریب ساختار در طول تلقیح است كه مطابق با نتایج XRD است.

شكل ١. الكو XRD كاتاليستها.



Fig. 1. The XRD patterns of the catalysts

1 Realtive crsytallinity

کاربال دی منزس^۱ و همکارانش [16] نیز آلومینیومزدایی و تولید حفرات مزو را از طریق تلقیح 5-ZSM گزارش کردهاند. طیف FT-IR کاتالیستها در محدودهی ۲۰۰۰–۲۰۰۰ معکوس سانتیمتر اندازه گیری شده است (شکل ٤). محدودهی ۲۵۰۰–۳۸۰۰ معکوس سانتیمتر مربوط به گروههای عاملی سطحی هیدروکسیلی است. باندها در اعداد موج ۲۹۲۰ معکوس سانتیمتر و ۲۹۸۰ معکوس سانتیمتر ناشی از ارتعاش گروه عاملی IA-OH معکوس سانتیمتر آلومینیومی خارج از شبکه (AI-OH) منجر به باند در عدد موج ۲۹۸۰ معکوس سانتیمتر شدهاست [10, 18]. آنالیز موج ۲۹۸۰ معکوس سانتیمتر شدهاست [10, 18]. آنالیز موج ۲۹۸۰ معکوس سانتیمتر شدهاست [10, 18]. آنالیز موج ۲۹۸۰ معکوس سانتیمتر شدهاست از ۲۹ ماد. موج ۲۹۸۰ معکوس سانتیمتر شدهاست از ۲۰

شکل ۳. ایزوترمهای جذب و واجذب و توزیع اندازه حفرات کاتالیست-



Fig. 3. N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of the catalysts

1 Carbal de Menezes

2 Extra-framework

دوره نوزدهم / شماره ۲ / سال ۱۳۹۸

سایتهای اسیدی ضعیف و قوی در کاتالیستها بهترتیب با دو پیک در محدودههای دمایی ۱۳۰ تا ۲۸۰ درجهی سانتی گراد و ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجهی سانتی گراد تعیین می شوند. غلظت سایتهای اسیدی با مساحت پیکها و شدت آنها با دمای پیک آنها مشخص می شود. کاتالیست 5-ZSM شامل مقادیر یکسانی از سایتهای اسیدی قوی و ضعیف است (۰۵۳میلی مول آمونیاک به ازای هر گرم).

شکل ٤. طیف FTIR کاتالیستها در محدودهی ۱۰۰۰ تا ٤٠٠٠





Fig. 4. FTIR spectra of the catalysts in the range of $1000-4000 \text{ cm}^{-1}$.

شكل ٥. نمودار NH₃-TPD كاتاليستها.



Fig. 5. NH₃-TPD curves for the catalysts

Sample	Crystallinity	S_{BET}	V_{total}	V_{micro}	V _{meso}	S_{micro}	Sexternal
	(%)	(m^2g^{-1})	$(cm^{3}g^{-1})$	$(cm^{3}g^{-1})$	$(cm^{3}g^{-1})$	(m^2g^{-1})	(m^2g^{-1})
Parent	100	321.10	0.19	0.13	0.06	281.69	39.41
Ir-ZSM-5	92.20	327.36	0.19	0.12	0.07	288.14	39.22

جدول ۱.

سهموی با دقت خوبی نتایج را مدل می کند به طوری که مقدار p Value آن برابر با ۲/۰ است. بیشترین تاثیر مربوط به غلظت کاتالیست و شدت جریان بوده که به ترتیب دارای Value F Value برابر با ۲۵/۵ و ۱/۷۹ است. نتایج نشان داد که برهمکنش های دوگانه پارامترهای PH و غلظت کاتالیست، شدت جریان و غلظت کاتالیست و همچنین برهمکنش های دوگانه خودی هریک از پارامترها نیز بر میزان حذف موثر است. شایان ذکر است که میزان خطای نتایج بسیار کم و قابل صرفنظر کردن است.

جدول ۳. آنالیز واریانس نتایج تجربی

Sum of	Mean	F	p-value
Squares	Square	Value	Prob> F
1229 11	147.57	8.77	0.0257
1528.11			(significant)
3.37	3.37	0.20	0.6777
94.89	94.89	5.64	0.0764
30.09	30.09	1.79	0.2521
0.95	0.95	0.056	0.8241
204.68	204.68	12.17	0.0252
90.22	90.22	5.36	0.0815
598.21	598.21	35.55	0.0040
397.86	397.86	23.65	0.0083
220.05	239.05	14.21	0.0196
259.05			(not significant)
67.30	16.83		
64.52	21.51	7.72	0.2572
2.78	2.78		
1395.41			
	Sum of Squares 1328.11 3.37 94.89 30.09 0.95 204.68 90.22 598.21 397.86 239.05 67.30 64.52 2.78 1395.41	Sum of SquaresMean Square1328.11147.573.373.3794.8994.8930.0930.090.950.95204.68204.6890.2290.22598.21598.21397.86397.86239.0567.3064.5221.512.782.781395.41	Sum of SquaresMean SquareF Value1328.11147.578.773.373.370.2094.8994.895.6430.0930.091.790.950.950.056204.68204.6812.1790.2290.225.36598.21598.2135.55397.86397.8623.65239.05239.0514.2167.3016.8364.5221.517.722.782.781395.4150.41

Table 3. Analysis of variance of experimental data.

۳−۲−۲ تاثیر pH محلول

سطح pH محلول واکنش به صورت چشمگیری فعالیت کاتالیستی (نوع سازوکار جذب و تخریب) و در نهایت درصد حذف آلاینده را تحت تاثیر قرار میدهد. از اینرو انتخاب شرایط بهینه برای این پارامتر باتوجه به نوع مادهی آلاینده و ساختار کاتالیست از اهمیت ویژهای برخوردار است. تاثیر سطح pH بر واکنش، بهعنوان یک پارامتر عملیاتی در سه نتایج نشان داد که تلقیح منجر به افزایش اسیدیته یکاتالیست شده است که بدلیل برهم کنش گونه های Ir با ساختار زئولیت است. این پدیده را می توان با مسدود شدن حفرات و خنثی سازی سایت های اسیدی درون حفرات توجیه کرد [19]. قطر سینیتیکی کوچکتر یون Ir (نزدیک به ۸۸٬۲ آنگستروم) مکان وارد شدن آن به کانال های 5-ZSM (به اندازهی ۰/۵ امکان وارد شدن آن به کانال های 5-ZSM (به اندازهی ۰/۵ آنگستروم) را فرآهم می سازد که منجر به برهم کنش با سایت های اسیدی درونی می شود. تیتر اسیون اسیدی –بازی برای هر دو کاتالیست های مادر و به بود یافته با Ir نشان واله می این با ۲/۳ و ۳/۹ بود. افزایش می با تائید کننده ی نتایج آنالیز NH₃-TPD بود که تلقیح منجر به کاهش اسیدیته می شود. در واقع، تلقیح ارتقاء دهنده ی Ir بعضی از سایت های اسیدی را می پوشاند.

جدول ۲. دادههای اسیدیته برای کاتالیستها

Sample	Acio	Strong/					
	Weak	Strong	Total	Weak			
Parent	0.51	0.57	1.08	1.11			
Ir-ZSM-5	0.52	0.69	1.21	1.32			
Table 2 Acidity data of the catalysts							

 Table 2. Acidity data of the catalysts

گروههای هیدروکسیل سطحی که بهعنوان سایت اسیدی برونشتد عمل میکنند در شرایط pH < pH_{pzc} دارای بار مثبت و در شرایط pH > pH_{pzc} دارای بار منفی هستند، بنابراین می-توانند قابلیت جذب در کاتالیستهای سنتز شده را در pH های مختلف تحت تاثیر قرار دهند.

۲-۳ عملکرد کاتالیست

نتایج تجربی آزمایشها با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA)، مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند (جدول۳). همانطور که مشاهده می شود، مدل درجه۲

قرار میگیرند. همچنین، به دلیل نزدیک شدن به pH خنثی، مولکولهای H₂O₂ به آستانهی ناپایداری میرسند و قبل از رسیدن به سایتهای فعال برای تولید •*HO* از طریق واکنش ۲ تجزیه میشوند. درنتیجه احتمال میرود که تاثیر منفی تجزیه 20₂ برروی تاثیر نسبی جذب غلبه میکند [24, 25].

$$H_2 O_2 \to H_2 O + O_2 \tag{(Y)}$$

شکل٦. تاثیر سطح pH محلول واکنش برروی درصد حذف MB، غلظت کاتالیست برابر با ۰/٦ گرمبرلیتر، میزان جریان عبوری برابر با ۱۰۰ میلی-



Fig. 6. MB removal efficiency at different pH levels. Reaction conditions: Ir-ZSM-5 concentration of 0.6 gL⁻¹, applied current of 100 mA.

۳-۲-۲ تاثیر میزان غلظت کاتالیست

غلظت کاتالیست در فرآیند شبهالکتروفنتون یک پارامتر عملیاتی محسوب شده و تاثیر سطوح مختلف آن باید مشخص شود. بهعنوان یک پارامتر عملیاتی در واکنش شبه-الکتروفنتون باید در انتخاب سطح بهینه بدلیل کاهش هزینهها و جلوگیری از تاثیر مخرب واکنشهای جانبی دقت کرد. بهمنظور مشخص کردن تاثیر کاتالیست در فرآیند شبهالکتروفنتون برای حذف مادهی MB، فرآیند حذف با شبهالکتروفنتون برای حذف مادهی MB، فرآیند حذف با شبکال (۷) نشان داده شدهاند. از نمودار می توان مشاهده کرد که بدون حضور کاتالیست میزان حذف MB برابر با ۷۷ درصد است. این مقدار حذف را می توان مربوط به واکنش اکسایش آندی در سطح آند دانست [26]. بهمنظور بهبود مجله علمي – پژوهشي مهندسي عمران مدرس

سطح ۲، ٤ و ٥ بررسی شده است که نتایج در شکل (٦) ارائه شدهاند. درصد حذف در pH برابر با ۳ در مدت زمان ۲۰ دقیقه تقریباً به ۱۰۰ درصد رسیده است. با توجه به مقدار pK_a برای ماده ی MB که برابر با ۳/۸ است [20]، می توان گفت که در سطح pH برابر با ۳، مولکولهای MB بهصورت خنثی در آب حضور دارند. مطابق با نتایج بهدست آمده از تعیین مشخصه کاتالیست و مطابق با مقدار بدست آمده pH_{pzc} برای کاتالیست Ir-ZSM-5 که برابر با ۳/۹ است، می توان انتظار داشت که حول ذرات کاتالیستی حالهای از بارهای مثبت در pH برابر با ۳ وجود داشته باشد. در نتیجه، در این سطح از pH می توان گفت که به دلیل خنثی بودن مولکول های MB و بار مثبت سطح ذرات، عملاً جذب الكترواستاتيكي صورت نگرفته و برهمکنشهای وندروالسی، آبگریزی و پیوند هیدروژنی وجود دارد [20]. از اینرو، کاهش غلظت MB را مي توان كاملاً بهدليل رخ دادن واكنش شبهالكتروفنتون و اکسایش آندی مرتبط دانست. در این حالت، مولکولهای H₂O₂ تولید شده به روش الکتروشیمیایی در محلول به داخل شبکهی کاتالیست نفوذ کرده و بعد از واکنش دادن با اجزاء Ir بهعنوان سایت فعال به •OH تبدیل شده و دوباره از شبکهی زئولیتی خارج میشوند به طوریکه با مولکولهای MB واكنش داده و منجر به تخريب ساختار آنها می شوند [21]. عموماً سطح pH برابر با ۳ بهینهترین سطح در واکنش الكتروفنتون در نظر گرفته می شود [22]. این امر بدلیل مسائل مختلفی از جمله پایداری H₂O₂، پایداری فاز فعال کاتالیست روی پایه و همچنین عدم تشکیل کمپلکسهای نامطلوب است که معمولاً در pH نزدیک به خنثی تشکیل می شوند [23]. با توجه به شکل (٦)، با افزایش pH از ۳ به ٤ مشاهده می شود که شدت حذف MB افت پیدا کردهاست. با توجه به اینکه مولکولهای MB در سطح pH برابر با ٤ بار مثبت دارند و ذرات کاتالیستی نیز دارای بار منفی (pH>pH_{pzc}) هستن*د*، می توان انتظار داشت که جذب الکترواستاتیکی رخ داده و مولکولهای MB جذب شوند [20]. انتظار میرود که مولکولهای MB روی سطح کاتالیست و یا احتمالاً درون حفرات جذب شوند. در این حالت، مقداری از سایتهای فعال به دلیل جذب مولکولهای MB خارج از دسترس H₂O₂

۳-۲-۳ تاثیر جریان بین کاتد و آند

جریان گذرنده بین دو الکترود یکی از پارامترهای اصلی عملیاتی در فرآیند الکتروفنتون و فرآیندهای شبه-الکتروفنتون است. در این فرآیند، الکترونها با هوا و مولکول آب واکنش داده و هیدروژن پراکسید تولید می کنند. در نهایت هیدروژن پراکسید تولید شده توسط فاز فعال کاتالیست به هیدروکسیل تجزیه شده و فرآیند اکسیداسیون مادهی آلاینده صورت می گیرد. تاثیر جریان الکتریکی عبوری از دو الکترود MB صورت می گیرد. تاثیر جریان الکتریکی عبوری از دو الکترود در سه سطح ۱۰۰، ۲۰۰ و ۲۰۰ میلی آمپر بر میزان حذف MB اr-ZSM-5 در فرآیند شبه الکتروفنتون با استفاده از کاتالیست 5-Ir-ZSM بررسی شد (شکل ۸). با افزایش جریان از ۱۰۰ به ۲۰۰ میلی-زمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی کند. دلیل آن کمبود آمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی کند. دلیل آن کمبود آمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی کند. دلیل آن کمبود آمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی کند. دلیل آن کمبود آمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی کند. دلیل آن کمبود آمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی کند. دلیل آن کمبود آمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی کند. دلیل آن کمبود آمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی کند. دلیل آن کمبود آمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی کند. دلیل آن کمبود محلول توسط الکترودها در مقادیر بالای جریان (واکنش ۳)

$$H_2O_2 + OH^\bullet \to HO_2^\bullet + H_2O \tag{(7)}$$

اما با افزایش بیشتر جریان از ۲۰۰ به ۳۰۰ میلی آمپر طبق شکل (۸) مشاهده می شود که بازده حذف بهبود یافته است. این امر به دلایل افزایش احیای فاز فعال کاتالیست با افزایش جریان و در نتیجه افزایش الکترون موجود در محلول است[31]. همچنین با افزایش شدت جریان عبوری، مقدار بیشتری از MB توسط اکسایش آندی در سطح آند تجزیه می شود [32]. هو و همکاران [27] در کار خود به بررسی تاثیر میزان جریان عبوری بر میزان حذف پرداخته اند.

آنها بهاین نتیجه رسیدهاند که با افزایش جریان، در ابتدا تاثیر مثبتی روند افزایش حذف مشاهده شد. اما بیان نمودهاند که بعد از میرزان مشخصی، هرگونه افزایش در جریان الکتریکی منجر به کاهش درصد حذف مادهی آلاینده از پساب میشود. شایان ذکر است که به دلیل مقاومت الکترود و ماهیت فرسایشی بودن آند، استفاده از جریان بسیار زیاد منجر به تخریب سریع آند میشود. درصد حذف، از كاتاليست Ir-ZSM-5، بهعنوان كاتاليست ناهمگن استفاده شد. با افزودن غلظت ۰/۲ گرمبرلیتر از کاتالیست Ir-ZSM-5 افزایش ۲۲ درصدی در مدت زمان ۲۰ دقيقه نسبت به حالت بدون كاتاليست مشاهده مي شود. اين امر بدلیل انجام واکنش شبهالکتروفنتون در محلول واکنش و در حضور كاتاليست است. با افزايش غلظت كاتاليست از ۲/۰ به ۲/۰ گرمبرلیتر میزان حذف کاهش مییابد. این امر را مي توان با آثار مخرب حضور مازاد فاز فعال كاتاليست بر •*OH* در محيط واكنش توجيه كرد [27, 28]. همچنين، به هم چسبیدن ذرات کاتالیست در غلظت بالای کاتالیست نیز منجر به کاهش دسترسی به سایتهای فعال کاتالیست می شود. با افزایش بیشتر غلظت کاتالیست به ۱ گرمبرلیتر، میزان حذف كمى بهبود مىيابد كه اين امر را مىتوان با توجه به جذب الكترواستاتيكي بين مولكولهاي كاتيوني MB و سطح کاتالیست در pH برابر با ٤ توجیه کرد [29]. با افزایش غلظت كاتاليست از ٦/٠ به ١ گرمبرليتر، اثر مثبت افزايش سطح در دسترس، بدلیل برهمکنشهای الکترواستاتیکی و یا غیر الکترواستاتیکی مانند وندروالسی یا هیدروژنی، به تاثیر مخرب حضور مازاد سایتهای فعال کاتالیستی غلبه میکند. بنابر نتایج بدست آمده در این بخش می توان گفت که كاتاليست Ir-ZSM-5 تاثير قابل ملاحظهاي در بهبود حذف MB داشته است.

mH شکل ۷. تاثیر غلظت کاتالیست برروی درصد حذف MB، سطح pH محلول واکنش برابر با ۳، میزان جریان عبوری برابر با ۲۰۰ میلی آمپر.



Fig. 7. MB removal efficiency using different amount of Ir-ZSM-5 catalyst. Reaction conditions: pH=3, applied current of 200mA.

دوره نوزدهم / شماره ۲ / سال ۱۳۹۸

M غلظت قبول كاتاليست Ir-ZSM براي چندين بار استفاده است.

۳-۲-۵ سینیتیک فرآیند
 با استفاده از سینتیک واکنش، ثابت سرعت واکنش را
 می توان محاسبه نمود که مقدار آن برای انجام محاسبات
 مدلسازی و افزایش مقیاس بسیار مهم و اساسیاست. به منظور بدست آوردن مدل سینتیکی برای مدلسازی رفتار
 سیستم شبهالکتروفنتون، فرض می شود که حذف MB بیشتر
 طبق معادله (٤) صورت می گیرد.

شکل ۹. قابلیت استفاده دوباره از کاتالیست Ir-ZSM-5 در رنگزادی پساب MB. غلظت کاتالیست برابر با ۰/۲ گرمبرلیتر، سطح pH محلول



Fig. 9. Reusability of Ir-ZSM-5 catalyst for MB color removal. Reaction conditions: pH=3, applied current of 100 mA, Ir-ZSM-5 concentration of 0.6 gL⁻¹.

$$MB + OH^{\bullet} \xrightarrow{k_2} MB + OH^{\bullet} \xrightarrow{k_2} MB$$

$$-\frac{d[MB]}{dt} = k_2[MB][OH^{\bullet}]$$
^(\$)

که در آن، [MB] برابر با غلظت MB است. رادیکالهای •OH مطابق با واکنش ۳ تولید شده و همچنین مطابق با واکنشهای

$$SE + OH^{\bullet} \xrightarrow{k_s}$$



Fig. 8. MB removal efficiency at different applied currents. Reaction conditions: pH=3, Ir-ZSM-5 concentration of 0.6 gL^{-1} .

۲-۲-۴ قابلیت استفادهی مجدد از کاتالیست

از نقطه نظر اقتصادی، پایداری و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست نقش کلیدی در افزایش مقیاس و بهبود صرفه اقتصادی فرآیند حذف رنگ ایفا میکند. بدین منظور، کاتالیست در شرایط بهینه شامل ۱/۰ گرمبرلیتر کاتالیست، pH برابر با ٤ و میزان جریان ۲۰۰ میلی آمپر چندین بار متوالی تست شد. بعد از هر بار استفاده، كاتاليست از محلول نهايي توسط سانتریفیوژ بازیابی شد. احیای کاتالیست در دمای ۵۵۰ درجهی سانتی گراد بهمدت ۲ ساعت با شیب دمایی ۳ درجهی سانتی گراد بر دقیقه صورت گرفت تا گونههای آلی جذب شده از سایتهای فعال کاتالیست حذف شوند. شکل (۹) نشاندهندهي عملكرد كاتاليست تازه و كاتاليست احيا شدهاست. در طول فرآیند احیا، سایتهای فعال کاتالیست بازیابی شدهاند که منجر به کارایی مطلوب کاتالیست در دورهی دوم و سوم استفاده شدهاست. این پدیده را می توان با سطح ویژهی بالا و حجم کل حفرات کاتالیستها توجیه کرد که منجر به تسهیل خروج آلایندهی MB از حفرات و دوباره فعالسازی سایتهای فعال شده است. کاهش محدود کارایی رنگزدایی برای کاتالیست احیا شده را می توان به مسمومیت سایتهای فعال مرتبط دانست که به دلیل جذب شدن گونههای مواد آلی و یا اکسید شدن سایتهای فعال است. نتايج تائيدكنندهي عملكرد پايدار و همچنين ظرفيت قابل

محمد رستمیزاده و همکاران

$$-\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = 0 \tag{17}$$



Fig. 10. Kinetics of MB color removal by electro-Fenton like reaction catalyzed by Ir-ZSM-5.

در مطالعهی حاضر، رنگزادیی از پساب حاوی MB با استفاده از کاتالیست Ir-ZSM-5 در فرآیند شبهالکتروفنتون بررسی شد. کاتالیست ZSM-5 بهروش هیدروترمال سنتز شد و با فلز اید مشخصهیابی کاتالیست تائید کننده بلورینگی بالا، سطح ویژهی بالا و توزیع خوب فاز فعال بنابراین، شدت تغییرات غلظت رادیکالهای •OH را می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$-\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = k_1[Ir][H_2O_2] - k_2[MB][OH^{\bullet}]$$
(V)
- k_s[SE][OH^{\bullet}]

مطالعات بسیاری غلظت ثابتی را برای رادیکالهای هیدروکسیل در نظر گرفتهاند. بنابراین طبق معادلهی (۷) می-توان نوشت:

$$[OH^{\bullet}] = \frac{k_1[Ir][H_2O_2]}{k_2[MB] + k_s[SE]}$$
(A)

$$\frac{d[MB]}{dt} = -\frac{k_2[k_1[Ir][H_2O_2]]}{k_2[MB] + k_s[SE]}[MB]$$
(9)

که:

برای غلظتهای بالای MB، خواهیم داشت: $MB = k_2[MB] + k_s[SE] \approx k_2[MB]$ ، خواهیم داشت: $m_2 = k_2[MB] = k_2[MB]$ می این حالت منجر به $m_2 = k_2[MB] = k_2[MB]$ اما، برای حذف موثر MB می توان فرض کرد که: $m_2 = k_2[S] \approx k_s[SE]$:

$$\frac{d[MB]}{dt} = -\frac{k_2[k_1[Ir][H_2O_2]]}{k_s[SE]}[MB]$$
(1.)

و يا:

$$\frac{d[MB]}{dt} = -k_{app}[MB] \tag{11}$$

که در بالا، الا^{[H20}2] الا_{app} = k_{app} برابر با ثابت ظاهری شدت واکنش است. با انتگرالگیری از معادلهی (۱۲)، سینتیک شبه درجه اول سیستم الکتروفنتون بهصورت زیر بدست خواهد آمد:

$$\ln\left(\frac{[MB]}{[MB]_0}\right) = -k_{app}t \tag{11}$$

که در بالا، ₀[MB] برابر با غلظت اولیهی MB و t زمان واکنش است. نتایج شکل (۱۰) حاکی از همکاری خوب داده-های آزمایشگاهی با مدل پیشنهادی است. بنابراین می توان عنوان نمود که مدل ارائه شده، برای مدلسازی در فرآیند شبهالکتروفنتون کاتالیز شده توسط Ir-ZSM-5 مناسب است.

٤- نتيجه گيري

دوره نوزدهم / شماره ۲ / سال ۱۳۹۸

Fabrication of magnetic carbon composites from peanut shells and its application as a heterogeneous Fenton catalyst in removal of methylene blue. *Applied Surface Science*, 324, 490-498.

[9] Shen, J., Li, Y., Zhu, Y., Hu, Y., Li, C. 2016. Aerosol synthesis of Graphene-Fe 3 O 4 hollow hybrid microspheres for heterogeneous Fenton and electro-Fenton reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2469-2476.

[10] Rostamizadeh, M., Taeb, A. 2016. Synthesis and characterization of HZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP) reaction. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 46(5), 665-671.

[11] Rostamizadeh, M., Yaripour, F., Hazrati, H. 2018. High efficient mesoporous HZSM-5 nanocatalyst development through desilication with mixed alkaline solution for methanol to olefin reaction. *Journal of Porous Materials*, 25(5), 1287-1299.

[12] Rostamizadeh, M., Yaripour, F., Hazrati, H. 2018. Ni-doped high silica HZSM-5 zeolite (Si/Al=200) nanocatalyst for the selective production of olefins from methanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132, 1-10.

[13] Mahboub, M. J. D., Ahmadpour, A., Rashidi, H. 2012. Improving methane storage on wet activated carbons at various amounts of water. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40(4), 385-389.

[14] Mahboub, M. J. D., Rostamizadeh, M., Dubois, J.l., Patience, G. S. 2016. Partial oxidation of 2-methyl-1, 3-propanediol to methacrylic acid: experimental and neural network modeling. *RSC Advances*, 6(115), 114123-114134.

[15] Rostamizadeh, M., Yaripour, F., Hazrati, H. 2018. High efficient mesoporous HZSM-5 nanocatalyst development through desilication with mixed alkaline solution for methanol to olefin reaction. Journal of Porous Materials, 25(5), 1287-1299.

[16] Cabral de Menezes, S. M., Lam, Y. L., Damodaran, K., Pruski, M. 2006. Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 1. Identification of aluminum species by 27Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 95(1–3), 286-295.

[17] Rostamizadeh, M., Yaripour, F. 2017. Dealumination of high silica H-ZSM-5 as long-lived nanocatalyst for methanol to olefin conversion. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 454-463.

[18] Campbell, S. M., Jiang, X.-Z., Howe, R. F. 1999. Methanol to hydrocarbons: spectroscopic studies and the significance of extra-framework aluminium. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29(1–2), 91-108.

[19] Sun, Y., Yan, H., Liu, D., Zhao, D. 2008. A comparative study on the dehydration of monoethanolamine over cesium phosphate modified zeolite catalysts. *Catalysis Communications*, 9(5), 924-930.

[20] Kim, J. R., Santiano, B., Kim, H., Kan, E. 2013.

مجله علمي – پژوهشي مهندسي عمران مدرس

در ساختار کاتالیست بود. سطح PH برابر با ۳، غلظت کاتالیست برابر با ۲/۰ گرمبرلیتر و جریان ۱۰۰ میلی آمپر بهترین بازده حذف MB (٪٬۰۰۱) را حاصل کردند. با بررسی سینتیک واکنش، مدل شبهدرجهی اول بدست آمد که هماهنگی خوبی با دادههای تجربی داشت. کاتالیست -Ir ZSM-5 سنتز شده دارای ظرفیت بالای استفاده مجدد بود که می توان آنرا به ویژگیهای ساختاری مناسب کاتالیست نسبت داد که موجب بازده حذف بالای MB در دورهای دوم و سوم فرآیند شد. نتایج تایید کننده ی پتانسیل بالای کاتالیست سنتزشده برای حذف موثر رنگ MB در طول ۲۰ دقیقه براساس فرآیند شبهالکتروفنتون بودند.

References

٥- مراجع

[1] Vosoughi, M., Fatehifar, E., Derafshi, S., Rostamizadeh, M. 2017. High efficient treatment of the petrochemical phenolic effluent using spent catalyst: Experimental and optimization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 2024-2031.

[2] Hazrati, H., Jahanbakhshi, N., Rostamizadeh, M. 2018. Fouling reduction in the membrane bioreactor using synthesized zeolite nano-adsorbents. *Journal of Membrane Science*, 555, 455-462.

[3] Jafarizad, A., Rostamizadeh, M., Zarei, M., Gharibian, S. 2017. Mitoxantrone removal by electrochemical method: A comparison of homogenous and heterogenous catalytic reactions. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 4(4), 185-193.

[4] Sillanpää, M., Ncibi, M. C., Matilainen, A. 2018. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 208, 56-76.

[5] Oturan, N., Zhou, M., Oturan, M. A. J. T. J. o. P. C. A. 2010. Metomyl degradation by electro-Fenton and electro-Fenton-like processes: a kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst. 114(39), 10605-10611.

[6] Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., Rodriguez, J. J. 2011. Highly stable Fe/γ-Al2O3 catalyst for catalytic wet peroxide oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(4), 497-504.

[7] Rostamizadeh, M., Jafarizad, A., Gharibian, S. 2017. High efficient decolorization of Reactive Red 120 azo dye over reusable Fe-ZSM-5 nanocatalyst in Electro-Fenton reaction. *Separation and Purification Technology*, *192*, *340-347*.

[8] Zhou, L., Ma, J., Zhang, H., Shao, Y., Li, Y. 2015.

Wang, D. 2015. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe 3 O 4: kinetics with the Fermi's equation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 56, 138-147.

[28] Yaman, C., Gündüz, G. 2015. A parametric study on the decolorization and mineralization of CI Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1), 7.

[29] Attia, T. M. S., Hu, X. L., Yin, D. Q. 2013. Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies. *Chemosphere*, 93(9), 2076-2085.

[30] Sun, S.-P., Zeng, X., Li, C., Lemley, A. T. 2014. Enhanced heterogeneous and homogeneous Fentonlike degradation of carbamazepine by nano-Fe 3 O 4/H 2 O 2 with nitrilotriacetic acid. *Chemical Engineering Journal*, 244, 44-49.

[31] Qiang, Z., Chang, J.-H., Huang, C.-P. 2003. Electrochemical regeneration of Fe2+ in Fenton oxidation processes. *Water Research*, 37(6), 1308-1319.

[32] Shen, C., Ma, J., Liu, W., Wen, Y., Rashid, S. 2016. Selective conversion of organic pollutant pchlorophenol to formic acid using zeolite Fenton catalyst. *Chemosphere*, 161, 446-453.

[33] Babuponnusami, A., Muthukumar, K. 2012. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183, 1-9. Heterogeneous oxidation of methylene blue with surface-modified iron-amended activated carbon. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(07), 115. [21] Neamtu, M., Catrinescu, C., Kettrup, A. 2004. Effect of dealumination of iron (III)—exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(3), 149-157.

[22] Bassyouni, D., Hamad, H., El-Ashtoukhy, E. Z., Amin, N., El-Latif, M. A. 2017. Comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye Acid Brown 14 in aqueous medium. *Journal of Hazardous materials*, 335, 178-187.

[23] Nidheesh, P., Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Oturan, M. 2017. Heterogeneous Electro-Fenton Process: Principles and Applications.

[24] El-Desoky, H. S., Ghoneim, M. M., El-Sheikh, R., Zidan, N. M. 2010. Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. *Journal of Hazardous materials*, 175(1), 858-865.

[25] Neyens, E., Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, 98(1), 33-50.

[26] Zazou, H., Oturan, N., Zhang, H., Hamdani, M., Oturan, M. A. 2017. Comparative study of electrochemical oxidation of herbicide 2, 4, 5-T: kinetics, parametric optimization and mineralization pathway. *Sustainable Environment Research*, 27(1), 15-23.

[27] Hou, B., Han, H., Jia, S., Zhuang, H., Xu, P.,

Dye removal from wastewater by heterogeneous electro-Fenton like reaction catalyzed by zeolite catalyst

M. Rostamizadeh^{1*}, S. Gharibian², Hossein Hazrati¹

1. Assistant professor, Faculty of Chemical Engineering, Sahand university of Technology

2. M.Sc. student, Faculty of Chemical Engineering, Sahand university of Technology

*Rostamizadeh@sut.ac.ir

Abstract

Water shortage and wastewater discharge into environment have led to significant research in the field of environmental engineering for developing high efficient, fast, and cheap wastewater treatment. In recent years, advanced oxidation processes (AOP) have been subjected to significant attention for wastewater treatment due to feasibility of the process in mild reaction conditions, requiring low cost equipment, and short time of the process. Electro-Fenton process addresses the potential drawbacks of Fenton reaction including transportation of H_2O_2 and regeneration of ferrous ions which act as catalyst. In the present study, ZSM-5 catalyst was synthesized by hydrothermal technique and promoter was introduced through wet impregnation method. Ir-ZSM-5 catalyst was characterized by XRD, FE-SEM, BET, FT-IR and NH₃-TPD techniques. The XRD patterns revealed the high crystallinity for the both parent and Ir impregnated ZSM-5 catalysts. FE-SEM images showed micro-spherical morphology. N₂-adsorption-desorption confirmed mesoporous structure for the synthesized catalyst including 321.1 and 327.3 m²/g specific surface area for the parent and Ir-ZSM-5 catalysts, respectively. FT-IR spectrum confirmed formation of ZSM-5 zeolite and also revealed presence of surface hydroxyl groups. NH₃-TPD revealed that acidity of the impregnated ZSM-5 catalyst was increased due to interaction of Ir with zeolite structure. Acidimetric-alkalimetric titration determined pH_{PZC} for the parent and Ir-ZSM-5 catalysts equal to 3.6 and 3.9, respectively. Catalytic performance of Ir-ZSM-5 catalyst for removal of methylene blue (MB) from wastewater in heterogeneous electro-Fenton like reaction was evaluated. Different operation conditions were tested including concentration of catalyst, pH of wastewater solution and applied current between graphite electrodes. The results showed that Ir-ZSM-5 catalyst had acceptable performance in near neutral pH level due to the improved adsorption of MB molecules on Ir-ZSM-5 structure. The stable catalytic activity resulted from formation of no sludge related to active phase. Detected OH groups at the surface of the catalyst attained positive charge at pH<pH_{pzc} and negative charge at pH>pH_{pzc} which influenced the adsorption capacity of the catalyst at different pH levels through electrostatic adsorption of ionized MB molecules on the catalyst. Blank test using no amount of Ir-ZSM-5 catalyst led to only 77% MB removal which was attributed to anodic oxidation on the surface of the graphite electrodes. Increasing applied current led to the improved MB removal owing to the faster degradation of the sacrificial graphite anode. The optimum operational conditions for the proposed system were pH=3, 0.2 gL⁻¹ of Ir-ZSM-5 catalyst and 100 mA applied current which resulted in the highest MB removal (100%). The reusability test of the catalyst was carried out by 3 consecutive runs at the optimum conditions. After each run, the used catalyst was regenerated at 550 °C to remove the adsorbed organic molecules due to adsorption of either MB or its oxidation intermediates. The regenerated catalyst showd the high catalytic performance with insignificant change of the removal efficiency as result of the high crystallinity and specific surface area of the synthesized catalyst. A pseudo first order kinetic was proposed for the reaction of removal which fitted the experimental data with the high correlation factor. The results confirmed the high potential of the heterogeneous electro fenton-like process for wastewater treatment.

Keyword: Dye removal; Advanced Oxidation Process; Electro Fenton like; Heterogeneous; Zeolite; Catalyst.