

مدل سازی و بهینه سازی حذف سریع ۲- متیل پروپان ۲- تیول از خاک آلوده با استفاده از روش فنتون اصلاح شده

پژمان روحی^۱، اسماعیل فاتحی فر^{۲*}، رضا علیزاده^۳

- ۱- دکتری مهندسی شیمی- مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست-دانشگاه صنعتی سهند تبریز
۲- استاد دانشکده مهندسی شیمی- مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست-دانشگاه صنعتی سهند تبریز
۳- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی- مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست-دانشگاه صنعتی سهند تبریز

fatehifar@sut.ac.ir

تاریخ دریافت: [۹۵/۰۳/۱۵]

تاریخ پذیرش: [۹۵/۰۷/۱۹]

چکیده

در این تحقیق، از روش فنتون اصلاح شده برای رفع آلودگی خاک آلوده به ۲- متیل پروپان ۲- تیول استفاده شده است. روش طراحی ترکیب مرکزی^۱ به منظور بررسی اثرات فاکتورهای مورد بررسی مشتمل بر غلظت اولیه پراکسید هیدروژن ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{w/v}$)، نسبت وزنی FeSO_4 به خاک (w/w) و نسبت زمان هم زدن مخلوط به کل زمان رفع آلودگی^۲ ($\%$) و برهم کنش میان آنها مورد استفاده قرار گرفت. تحلیل واریانس و آنالیز پارتو نتایج آزمایش ها نشان داد که با غلظت اولیه ۶۴۶۹۰ جزء در میلیون جزء آلودگی به ترتیب فاکتورهای نسبت زمان هم زدن مخلوط به کل زمان رفع آلودگی، غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی FeSO_4 به خاک بر میزان رفع آلودگی خاک آلوده به ۲- متیل پروپان ۲- تیول موثر هستند. همچنین برهم کنش فاکتورهای غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی FeSO_4 به خاک بر نتایج رفع آلودگی موثر شناخته شد. مقدار P برای فقدان برازش ($0/062$) ناشی از تحلیل واریانس نشان داد که مدل پیشنهاد شده به خوبی می تواند نتیجه اثر فاکتورها بر آلودگی زدایی را با دقت خوبی پیش بینی نماید ($R^2=95/12\%$). این نتایج نشان دهنده مناسب بودن روش طراحی ترکیب مرکزی بر پایه تکنیک سطح پاسخ^۳ برای پیش بینی اثر فاکتورهای مورد بررسی بر بازدهی رفع آلودگی است. علاوه بر این، مطابق با شرایط بهینه پیشنهادی برای حداکثر بازدهی رفع آلودگی ۲- متیل پروپان ۲- تیول فاز دوغابی باید تا حد ممکن مخلوط گردد و یک مقدار بهینه از غلظت پراکسید هیدروژن و سولفات آهن (II) در بازه آزمایشگاهی مورد نظر بکار گرفته شود. بکارگیری پراکسید هیدروژن و سولفات آهن با غلظت بیشتر از حد بهینه تعیین شده به سبب ایجاد واکنش های جانبی و بروز پدیده رادیکال هیدروکسیل خواری موجب کاهش بازدهی رفع آلودگی می گردد. مدل ریاضی ارائه شده با استفاده از روش ترکیب مرکزی برای بیشینه بازدهی آلودگی زدایی مقدار $94/084$ درصد پیش بینی شد که هماهنگی خوبی با نتیجه آزمایش در شرایط بهینه دارد ($94/412$ درصد).

واژگان کلیدی: ۲- متیل پروپان ۲- تیول، مدل آزمایشگاهی درجه ۲، تحلیل واریانس، بازدهی رفع آلودگی

1 Central Composite Design (CCD)
2 Stirring time interval percentage (STIP)
3 Response Surface Methodology (RSM)

۱- مقدمه

آلودگی خاک با هیدروکربن‌هایی نظیر ۲- متیل پروپان-۲- تیول که دارای بوی زننده‌ای هستند همواره از دغدغه‌های مهندسان محیط‌زیست بوده است. این ماده در صنایعی همچون لاستیک، رنگ و روغن و صنایع نفت، گاز و پتروشیمی کاربرد دارند، اگرچه یکی از اصلی ترین کاربرد این ماده در بودار کردن گاز طبیعی برای اطلاع از نشت احتمالی آن است. با وجود کاربردهای صنعتی این ماده هیدروکربنی، مواجهه با ۲- متیل پروپان-۲- تیول می‌تواند منجر به تبعات انسانی و زیست- محیطی گردد [1]. تماس تیول‌های سبک با پوست منجر به سرخی پوست، سوزش، سوختگی و آب ریزش چشم می‌گردد. تیول‌ها در تماس با حیوانات نیز آسیب‌های پوستی، چشمی و تنفسی ایجاد نموده‌اند [2].

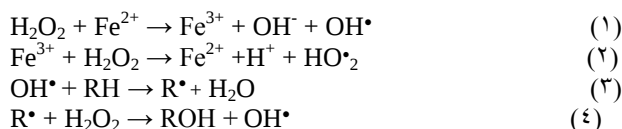
این ماده به عنوان یک ترکیب آلی فرار علاوه بر ایجاد آلودگی هوا و تبعات مربوط به آن، دارای زیان آوری (سمیت) و پایداری طولانی مدت در محیط‌زیست می‌باشند، بنابراین نباید در محیط آب یا خاک رها شوند. همچنین، ورود ۲- متیل پروپان-۲- تیول به محیط‌زیست به سبب ایجاد بوی نامطبوع موجب بروز معضلات ثانویه‌ای نظیر آسیب به صنعت گردشگری، نارضایتی اجتماعی و تبعات اقتصادی ناشی از آنها می‌گردد. از این رو، دستیابی به یک روش سریع برای آلودگی- زدایی خاک آلوده به ۲- متیل پروپان-۲- تیول مطلوب مهندسان محیط‌زیست است.

تاکنون روش‌های مختلفی برای آلودگی‌زدایی از خاک آلوده به هیدروکربن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است که به اختصار می‌توان آنها را در روش‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی دسته بندی نمود [3].

روش فنتون یکی از روش‌های اکسیداسیون شیمیایی سریع محسوب می‌شود. روش فنتون ساده در بازه pH اسیدی ۴-۲ کارایی مناسبی دارد، اما با تغییر جزئی در مقدار pH بازده این روش به شدت افت می‌کند زیرا در خاک‌های خنثی یا قلیایی آهن دوظرفیتی به اکسی هیدروکسیدهای آهن تبدیل می‌شود. از آنجایی که تغییر بسیاری از پارامترها نظیر pH در محیط واقعی به راحتی امکان پذیر نیست، در دو دهه گذشته به منظور

افزایش بازده و امکان استفاده از این روش، به گونه‌ای که در درجه اسیدیته طبیعی خاک قابل استفاده باشد، روش فنتون اصلاح شده مورد توجه قرار گرفته است [4-6]. تاکنون تعریف- های گوناگونی برای فنتون اصلاح شده ارائه شده است. به عنوان نمونه در یک تعریف اضافه کردن لیگاند و نگه داشتن pH در محدوده ۶-۶/۵ به عنوان روش فنتون اصلاح شده بکار رفته است [7]. در مقاله‌ای دیگر از اضافه کردن هر نوع کاتالیزور جامد که سیستم را تحت تاثیر قرار دهد، به عنوان فنتون اصلاح شده یاد شده است [8] و در موردی دیگر اصطلاح فنتون اصلاح شده برای نسبت ۰/۴ گرم پراکسید بر هر گرم خاک بکار برده شده است [9]. در مجموع انحراف از روش فنتون ساده برای رفع مشکلات مربوط به بازدهی آن در اسیدیته طبیعی خاک تحت عنوان "فنتون اصلاح شده" در نظر گرفته شده است.

در سال‌های گذشته از روش فنتون برای اکسیداسیون هیدروکربن‌های متنوعی استفاده شده است [10]. نفت خام [11]، پلی کلرید بی فنیل [12]، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای [6]، بنزین [13]، گازوئیل [14]، پرکلرواتیلن [15]، ترکیبات مایع فاز غیر آبی (NAPL) [16] و نفت کوره [17] از جمله هیدروکربن‌هایی هستند که با استفاده از روش فنتون اکسید شده‌اند. در برخی از این مطالعات واکنش‌های اکسیداسیون ارائه شده که واکنش‌های اصلی آن به اختصار در روابط ۱ تا ۴ ارائه شده است [4]:



نتایج مطالعات نشان می‌دهد که گستره وسیعی از بازدهی آلودگی‌زدایی از خاک برای روش فنتون وجود دارد که می‌تواند ناشی از تعدد فاکتورهای مورد مطالعه و تنوع در انتخاب سطوح باشد. عواملی مانند ماده آلاینده و ویژگی‌های شیمیایی آن، ساختار خاک، ترکیبات آلی موجود در خاک، درجه اسیدیته، دما، زمان واکنش و مقدار واکنش دهنده می‌توانند در فرآیند احیای خاک و بازده آن اثرگذار باشند [18]. ولی آنچه در

از آنجا که روش اکسایش شیمیایی یک روش سریع و موثر در رفع آلودگی است، در این پژوهش تمرکز اصلی روی بررسی فاکتورهای اصلی موثر بر بازده اکسایش شیمیایی ۲- متیل پروپان ۲- تیول در محیط خاک به روش فنتون اصلاح شده است.

در این پژوهش طراحی CCD بر پایه RSM به عنوان روشی برای طراحی آزمایش‌های و ارزیابی نتایج و تعیین اثر فاکتورها و بهینه‌سازی استفاده شده است. استفاده از RSM به عنوان یک روش آماری درجه یک یا دو برای تعیین اثر فاکتورها، تعیین مدل پیش‌بینی و بهینه‌سازی با حداقل آزمایش‌های ممکن به دفعات برای مدل‌سازی رفع آلودگی هیدروکربنی به روش اکسیداسیون استفاده شده است [21-25]. روش طراحی CCD برای مدل‌سازی درجه ۲ استفاده می‌شود که با توجه به تعداد آزمایش مورد نیاز برای پیش‌بینی این درجه از مدل یک روش مناسب محسوب می‌شود [26]. از آنجایی که یک مدل درجه ۲ نسبت به مدل درجه ۱ انحنای احتمالی مدل را بهتر پیش‌بینی نموده و تعداد آزمایش به منظور کاهش آثار انسانی پژوهشگران ضرورت داشت، از این روش CCD بر پایه RSM انتخاب شد.

با توجه به اینکه تاکنون مطالعه‌ای در مورد رفع آلودگی از خاک آلوده به ۲- متیل پروپان ۲- تیول با استفاده از روش فنتون اصلاح شده گزارش نشده است، در این پژوهش ارزیابی میزان اثر هریک از فاکتورها، تهیه مدل پیش‌بینی و تعیین شرایط بهینه مد نظر قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- خاک آلوده

ویژگی‌های خاک استفاده شده در آزمایش‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. این خاک از یک منطقه آلوده به ۲- متیل پروپان ۲- تیول نمونه‌گیری شده که سابقه آلودگی با این آلاینده بر اثر ورود پساب حاصل از شستشوی غیر اصولی بشکه‌های حاوی آلاینده مذکور را دارد.

آنالیز مقدار ۲- متیل پروپان ۲- تیول با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی (Agilent 7890) مجهز شده به دکتورهای

بسیاری از پژوهش‌ها مورد توجه قرار گرفته، عوامل اصلی موثر بر تولید و مصرف رادیکال هیدروکسیل به عنوان یک اکسنده بسیار قوی مانند غلظت پراکسید هیدروژن و یون آهن است [19]. از این رو غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی سولفات آهن به خاک از جمله ۲ فاکتور اصلی مورد بررسی هستند. با توجه به اینکه اثر مخلوط کردن خاک در آزمایش‌های اولیه اثبات شده بود، در این بخش از پژوهش درصد زمان مخلوط نمودن خاک نیز مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه پژوهش روی یک آلاینده خاص (۲- متیل پروپان ۲- تیول) و روی یک مدل خاک با سابقه آلودگی (شهرضا) و با استفاده از روش فنتون اصلاح شده بدون تغییر اسیدیته انجام می‌گیرد، فاکتورهای نوع خاک و اسیدیته ثابت بوده به همین دلیل ۳ فاکتور غلظت اولیه پراکسید هیدروژن، نسبت وزنی FeSO_4 به خاک و نسبت زمان هم زدن مخلوط به کل زمان واکنش تحت عنوان اختصاری "STIP" به عنوان ۳ فاکتور اصلی بررسی شد.

برای ارزیابی شرایط اقلیمی نمونه خاک در قالب ۲ بلوک با دمای اولیه ۲۱ درجه سانتی‌گراد (متوسط دمایی فصل بهار شهرضا از سال ۱۹۹۸ تاکنون) و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (متوسط دمایی فصل تابستان شهرضا از سال ۱۹۹۸ تاکنون) مورد آزمایش قرار گرفتند.

بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که مطالعات بسیار معدودی بر آلودگی‌زدایی از خاک آلوده به ۲- متیل پروپان ۲- تیول صورت پذیرفته است. برخی پژوهشگران روی آلودگی-زدایی از خاک آلوده به ۲- متیل پروپان ۲- تیول با استفاده از روش بیولوژیکی مطالعاتی انجام داده و با استفاده از اکسنده پرمنگنات پتاسیوم به این نتیجه رسیدند که روش اکسیداسیون شیمیایی با پرمنگنات پتاسیم برای رفع آلودگی بسیار سریع‌تر از روش بیولوژیک است [20].

با توجه به خطرهای انسانی و حاد بودن مشکلات ناشی از آلودگی خاک به وسیله ۲- متیل پروپان ۲- تیول و پژوهش‌های محدود روی روش‌های سریع رفع آلودگی ناشی از این ماده، نیاز برای تحقیق آزمایشگاهی برای رفع آلودگی ۲- متیل پروپان ۲- تیول از محیط خاکی اهمیتی ویژه دارد.

همگی در گرید آزمایشگاهی از کمپانی "مرک" آلمان و آب فاقد یون توسط دستگاه "پارس آزما" تهیه شده است.

کلیه آزمایش ها در یک راکتور شیشه ای ساخته شده توسط پژوهشگران با ظرفیت ۲۰۰ میلی لیتر انجام شد. تصویر راکتور استفاده شده در شکل (۱) نشان داده شده است.

به منظور پیشگیری از اثر آلودگی احتمالی، کلیه تجهیزات آزمایشگاهی ۳ بار استریزه شد. برای استریزه نمودن تجهیزات آزمایشگاهی، تمامی آنها با آب مقطر شستشو داده شده و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند.

شکل ۱. شماتیک از راکتور استفاده شده در انجام آزمایش های رفع آلودگی ۲-متیل پروپان ۲-تیول از خاک آلوده

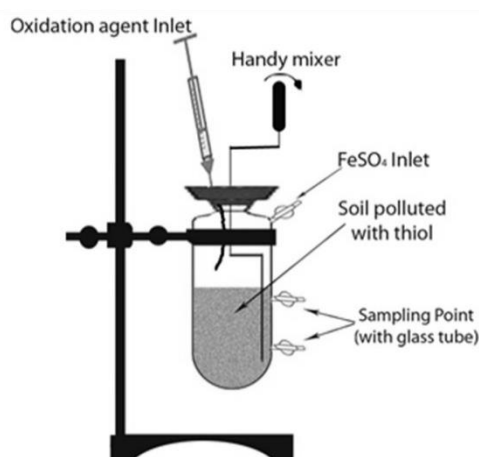


Fig. 1. Schematic of the experimental system used for remediation process of 2-methylpropane-2-thiol

۲-۳- روش انجام آزمایش

ابتدا ۲۰ گرم از خاک آلوده درون راکتور شیمیایی قرار داده شده و با پودر FeSO_4 مخلوط شد. سپس ۳۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن با استفاده از سرنگ به درون راکتور تزریق شده و مخلوط دوغابی به وسیله همزن با سرعت ۲۰ دور در دقیقه مخلوط شد. زمان انجام هر آزمایش ۳۰ دقیقه بوده که در بخشی از این زمان فاز دوغابی به وسیله همزن مخلوط شده و مابقی زمان واکنش در دمای ۲۴ درجه سانتی گراد و محیط آزمایشگاهی قرار بدون هم زدن قرار داده شد تا واکنش ها ادامه یابند. مطابق با طراحی آزمایش، بین ۱۳/۶۷ تا ۴۶/۳۳ درصد از زمان واکنش (۳۰ دقیقه) صرف مخلوط کردن فاز دوغابی با استفاده از همزن شد.

FID و TCD و ستون HP-Plot Q انجام شد که مقدار این ماده هیدروکربنی را ۶۴۶۹۰ قسمت در میلیون^۴ نشان داد. برای آنالیز ۲-متیل پروپان-۲-تیول از تکنیک عصاره گیری با اتانول و تزریق عصاره به دستگاه کروماتوگراف گازی با سرنگ استفاده شد. علت انتخاب اتانول فاصله منحنی کروماتوگرافی آن با ۲-متیل پروپان-۲-تیول و قابلیت تشخیص سریع و دقیقی منحنی غلظت ۲ ماده از یکدیگر است.

جدول ۱. ویژگی های خاک مطالعه شده

Characteristic	Value
Organic carbon (%)	1.26
Sand (%)	21.8
Silt (%)	58.1
Clay (%)	20.1
Crystalline Fe (mg/kg)	29540
Crystalline Mn (mg/kg)	532
Amorphous Fe (mg/kg)	63.9
Amorphous Mn (mg/kg)	36.3
pH	6.3

Table 1. Characteristics of the sample soil

مشخصات ۲-متیل پروپان-۲-تیول در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. ساختار و فرمول شیمیایی ۲-متیل پروپان-۲-تیول

Hill Formula	Chemical Formula
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$
Molar Mass	Chemical Structure
90.1872 g/mol	

Table 2. Chemical structure and formula of 2-methylpropane-2-thiol

۲-۲- مواد شیمیایی و راکتور

برای کالبره نمودن تجهیزات و انجام آزمایش ها از پراکسید هیدروژن (۳۵٪ w/v)، $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ به صورت پودر کریستالی (۹۹/۹۸٪) و ۲-متیل پروپان-۲-تیول با غلظت ۹۸٪ (w/v) و

جدول ۳. مقادیر و سطوح فاکتورهای بررسی شده در آزمایش ها

Independent variables	Symbol	Factor Code	Ranges and levels				
			-1.633	-1	0	1	1.633
FeSO ₄ to soil ratio (w/w)	(Fe/S) ₀	X ₁	0.00155	0.0025	0.0040	0.0055	0.00645
Time	STIP	X ₂	13.67	20	30	40	46.33
Initial H ₂ O ₂ concentration %(w/v)	[H ₂ O ₂] ₀	X ₃	1.734	3	5	7	8.266

Table 3. Experimental factors and their ranges and levels

جدول ۴. ماتریس ۳ فاکتور ۵ سطحی طراحی شده با استفاده از روش CCD، نتایج آزمایش و مقادیر پیش بینی شده با رابطه درجه ۲

Run order	Block	Coded values			Removal efficiency (%)	
		[H ₂ O ₂] ₀	STIP	(Fe/S) ₀	Observed	Predicted
1	1	-1.000	1.000	-1.000	82.3828	84.8306
2	1	-1.000	-1.000	-1.000	73.0862	70.1362
3	1	0.000	0.000	0.000	87.7949	88.1234
4	1	1.000	-1.000	1.000	89.7762	86.8262
5	1	1.000	-1.000	-1.000	75.3840	73.6884
6	1	0.000	0.000	0.000	86.7240	88.1234
7	1	0.000	0.000	0.000	87.4740	88.1234
8	1	1.000	1.000	-1.000	88.2260	85.8103
9	1	-1.000	-1.000	1.000	74.3618	73.2754
10	1	-1.000	1.000	1.000	83.1900	81.3834
11	1	1.000	1.000	1.000	92.9138	92.3618
12	1	0.000	0.000	0.000	89.7820	88.1234
13	2	0.000	0.000	0.000	90.6001	88.1234
14	2	1.633	0.000	0.000	85.5162	87.9620
15	2	0.000	1.633	0.000	92.1985	93.2439
16	2	0.000	-1.633	0.000	73.6262	76.7263
17	2	0.000	0.000	-1.633	72.0614	74.5072
18	2	0.000	0.000	0.000	89.2240	88.1234
19	2	0.000	0.000	1.633	80.7198	82.4195
20	2	-1.633	0.000	0.000	74.3982	76.0979

Table 4. The 3-factors 5-level CCD matrix with the observed and the predicted responses with quadratic model

نتایج آزمایش های اولیه ملاحظات ایمنی بوده، و در جدول (۳) ارائه شده است. به منظور انجام ساده تر محاسبات، مقادیر آزمایشگاهی با استفاده از رابطه (۶) به صورت کد شده^۵، در ۵ سطح مورد مطالعه قرار گرفت:

$$x_i = \frac{X_i - X_c}{\delta X} \quad (6)$$

در رابطه ۶، X_i مقدار کد شده فاکتورهای مستقل، X_c مقدار اصلی فاکتور مستقل، δX فاصله تغییرات است [28].

در طراحی آزمایش ها از تکنیک ترتیب تصادفی آزمایش^۶ برای حذف آثار احتمالی پارامترهای نامعلوم [26] و از تکنیک بلوک بندی^۷ برای بررسی اثر دمای اولیه خاک استفاده شد. با استفاده از روش CCD، تعداد ۲۰ آزمایش طراحی شد که

زمان محدود ۳۰ دقیقه ای به منظور حذف اثر بیولوژیکی احتمالی خاک بر نتایج آزمایش ها انتخاب شد، چرا که سرعت انجام واکنش های بیولوژیکی بسیار کمتر از سرعت واکنش اکسیداسیون شیمیایی است. پس از اتمام زمان آزمایش از ۲ نقطه تعبیه شده در بالا و پایین راکتور نمونه گیری و با یکدیگر مخلوط شده و برای اندازه گیری مقدار آلاینده اقدام می شود. برای اندازه گیری بازدهی رفع آلودگی، از رابطه درصد حذف ۲- متیل پروپان-۲- تیول استفاده شد [27]:

$$\text{Removal efficiency}(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (5)$$

در رابطه بالا C_1 غلظت اولیه ۲- متیل پروپان-۲- تیول و C_2 غلظت نهایی ۲- متیل پروپان-۲- تیول در مقیاس ppm است. مقادیر و سطوح آزمایشگاهی ۳ فاکتور مورد بررسی منتج از

جدول (۵) نشان می دهد که دمای اولیه خاک در ۲ سطح ۲۱ و ۲۵ درجه سانتی گراد بر نتایج آزمایش ها موثر نیست ($P\text{-Value}=0/64$).

با توجه به مقادیر P ، کلیه فاکتورهای اصلی اعم از غلظت اولیه پراکسید هیدروژن، نسبت وزنی FeSO_4 به خاک و STIP بر نتایج آلودگی زدایی موثر هستند. علاوه بر این برهم کنش میان غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی FeSO_4 به خاک بر میزان بازدهی آلودگی زدایی موثر است. این برهم کنش نتیجه واکنش میان FeSO_4 و پراکسید هیدروژن است که موجب می شود تا با افزایش سرعت تولید یون هیدروکسیل از تجزیه پراکسید هیدروژن مطابق با واکنش (۱)، رفع آلودگی تحت تاثیر این برهم کنش قرار گیرد. از آنجایی که یون ۲ ظرفیتی آهن در واکنش (۲) دوباره تشکیل می شود، می توان نتیجه گرفت که یون ۲ ظرفیتی آهن در نقش یک کاتالیزور مناسب برای تولید یون هیدروکسیل عمل نموده [31] و تاثیر مثبتی بر بازدهی رفع آلودگی دارد.

با توجه به تحلیل واریانس که مقدار P برای فقدان برازش را بزرگتر از ۵ صدم نشان می دهد ($0/062$)، مدل ریاضی به دست آمده (رابطه ۸) می تواند اثر فاکتورها و برهم کنش های موثر بر نتایج را به درستی پیش بینی نماید [28].

جدول ۵. جدول تحلیل واریانس برای آلودگی زدایی خاک آلوده به ۲-متیل پروپان ۲-تیول با استفاده از روش فتنون اصلاح شده

	DF	SS	MS	F-value	P-value
Blocks	1	23.55	23.55	4.45	0.064
Regression	9	906.20	100.69	19.01	0.000
Linear	3	595.24	198.41	37.46	0.000
(Fe/S) ₀	1	78.26	78.26	14.77	0.004
STIP	1	341.04	341.04	64.39	0.000
[H ₂ O ₂] ₀	1	175.94	175.94	33.22	0.000
Square	3	235.98	78.66	14.85	0.001
(Fe/S) ₀ ²	1	153.38	153.38	32.72	0.000
STIP ²	1	13.64	13.64	3.45	0.096
[H ₂ O ₂] ₀ ²	1	68.95	68.95	13.02	0.006
Interaction	3	74.98	24.99	4.72	0.030
(Fe/S) ₀ *STIP	1	21.69	21.69	4.10	0.074
(Fe/S) ₀ *[H ₂ O ₂] ₀	1	49.99	49.99	9.44	0.013
[H ₂ O ₂] ₀ *STIP	1	3.31	3.31	0.62	0.450
Residual Error	9	67.47	5.30		
Lack-of-Fit	5	41.61	8.32	5.50	0.062
Pure error	4	6.06	1.51		
Total	19	977.42		$R^2=95.21\%$	

Table 5. ANOVA table for 2-methylpropane-2-thiol removal from soil by modified Fenton process

در جدول (۴) ارائه شده است. برای پیش بینی مقادیر بازدهی آلودگی زدایی از رابطه (۷) استفاده شده است [29].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad i \neq j \quad (7)$$

در رابطه فوق، Y بازدهی جداسازی برحسب درصد، x_i و x_j مقادیر کد شده فاکتورها، $x_i x_j$ مقدار کد شده برهم کنش ها، ϵ خطای بین مقدار مشاهده شده و پیش بینی شده، i و j اندیس با شرط $i < j$ برای برهم کنش ها و β مقادیر ثابت رابطه درجه ۲ هستند.

۳- نتایج و بحث

داده های آزمایش های طراحی شده با روش CCD و نتایج حاصل از آزمایش در جدول (۴) ارائه شده است. این آزمایش های ۵ سطحی در ۲ بلوک تقسیم بندی شده که به ترتیب بلوک های ۱ و ۲ به ترتیب آزمایش های انجام شده با دمای اولیه خاک ۲۱ و ۲۵ درجه سانتی گراد است.

با استفاده از نتایج آزمایش مندرج در جدول (۴) و رابطه (۷)، رابطه پیش بینی مقدار بازدهی رفع آلودگی تعیین شد که در رابطه (۸) نشان داده شده است. با استفاده از این رابطه و با جایگذاری مقادیر کد شده هر یک از فاکتورها، مقدار بازدهی رفع آلودگی بر حسب درصد محاسبه و نتایج آن در ستون آخر سمت چپ جدول (۴) ارائه شده است.

$$Y = 88/1234 + 2/4226 \times x_1 + 5/0575 \times x_2 + 3/6326 \times x_3 - 3/6225 \times x_1^2 - 1/6466 \times x_1 x_2 + 2/4997 \times x_1 x_3 - 1/1768 \times x_2^2 - 0/6431 \times x_2 x_3 - 2/8550 \times x_3^2 \quad (8)$$

۳-۱- تحلیل واریانس

تحلیل واریانس نتایج مندرج در جدول (۴)، در جدول (۵) ارائه شده است. مقادیر P و F مندرج در این جدول نشان می دهد که کدام فاکتورها در تغییرات نتایج موثر هستند. در صورتی که مقدار P برای یک فاکتور کمتر از ۵ صدم باشد، فاکتور بررسی شده بر بازدهی آلودگی زدایی موثر خواهد بود [30].

وزنی FeSO_4 به خاک (w/w)

شکل ۲. آنالیز پارتو برای تعیین درصد تاثیر هریک از فاکتورهای اصلی و برهم کنش‌ها بر بازدهی رفع آلودگی

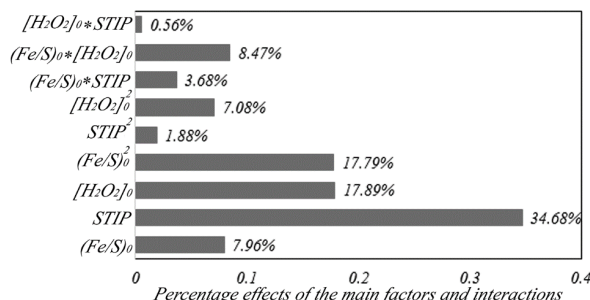
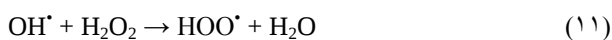


Fig. 2. Pareto graphic analysis of main factors and interactions effects on the removal efficiency

۳-۲- بررسی اثر فاکتورهای اصلی

بر اساس معادله (۹) اثر هر یک از فاکتورهای مورد مطالعه، بررسی شد. شکل‌های (۲ - ۵) اثر هریک از این فاکتورها و برهم کنش احتمالی میان آنها را نشان می‌دهد.

اثر افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن بر بازدهی آلودگی‌زدایی در شکل (۳) نشان داده شده است. افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن تا یک محدوده خاص منجر به افزایش بازدهی رفع آلودگی می‌شود، در حالیکه افزایش بیشتر غلظت پراکسید هیدروژن منجر به کاهش بازدهی جداسازی می‌شود. این نتیجه با نتایج حاصل از مطالعات دیگر پژوهشگران برای رفع آلودگی هیدروکربن‌هایی مانند آترازین [33] با ترکیبات چند حلقه‌ای [34] هماهنگی دارد. در واکنش‌های آغازگر فنتون، یون هیدروکسیل تولید می‌شود که یک اکسنده قوی محسوب می‌شود [35]. در غلظت‌های بالای پراکسید هیدروژن با ادامه واکنش‌ها، مولکول‌های اضافه پراکسید با رادیکال‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال‌های پراکسید که قدرت اکسندگی کمتری دارد تولید می‌شود [36].



همچنین رادیکال‌های هیدروکسیل در واکنش با یکدیگر و دیگر اجزای اکسنده، موجب تولید موادی با قدرت اکسندگی پایین‌تر می‌شوند.



به منظور بررسی ضرایب مدل ارائه شده در رابطه (۴)، مقادیر P حاصل از تحلیل واریانس مورد بررسی قرار گرفت که در جدول (۶) لیست شده است. جدول (۶) نشان می‌دهد که توان دوم فاکتورهای غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی FeSO_4 به خاک در مدل موثر است، از این رو استفاده از روش CCD برای پیش‌بینی مدل درجه ۲ صحیح بوده است.

برای پیش‌بینی بهتر بازدهی رفع آلودگی توسط معادله (۸) می‌توان ضرایبی که دارای مقدار P بالاتر از ۵ صدم هستند را حذف نمود [27]. به همین منظور با مراجعه به جدول (۶) و بررسی مقادیر P برای ضرایب معادله (۸)، رابطه (۹) حاصل شد.

$$Y = 88.1234 + 2.4226 \times x_1 + 2.0575 \times x_2 + 3.6326 \times x_3 - 3.6225 \times x_1^2 - 1.1768 \times x_2^2 - 2.2850 \times x_3^2 - 1.6466 \times x_1 x_2 - 2.4997 \times x_1 x_3 - 0.6431 \times x_2 x_3 \quad (9)$$

جدول ۶. مقادیر P و T برای ضرایب معادله ۴

Terms removal of 2-methylpropane-2-thiol			
Terms	coefficient	t- value	P-value
β_0	88.1234	93.568	0.000
β_1	2.4226	3.844	0.004
β_2	2.0575	8.024	0.000
β_3	3.6326	5.764	0.000
β_{11}	-3.6225	-5.720	0.000
β_{22}	-1.1768	-1.858	0.096
β_{33}	-2.2850	-3.608	0.006
β_{12}	-1.6466	-2.024	0.074
β_{13}	2.4997	3.072	0.013
β_{23}	-0.6431	-0.790	0.450

Table 6. P -values and t -values for the estimated regression coefficients (Eq. 4)

به منظور بررسی درصد تاثیر هریک از فاکتورها و برهم کنش‌ها و مقایسه نسبی آنها، از آنالیز پارتو استفاده شد که با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود [32]:

$$P_i = \left(\frac{\beta_i^2}{\sum \beta_i^2} \right) \times 100 \quad i \neq 0 \quad (10)$$

نتایج حاصل از آنالیز پارتو در شکل (۲) نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که ترتیب تاثیر فاکتورهای اصلی به شرح زیر است:

STIP (<غلظت اولیه پراکسید هیدروژن (w/v) < نسبت

شکل ۴. اثر نسبت وزنی FeSO_4 به خاک (w/w) بر بازدهی رفع آلودگی ۲-متیل پروپان ۲-تیول از خاک در طول زمان آلودگی زدایی

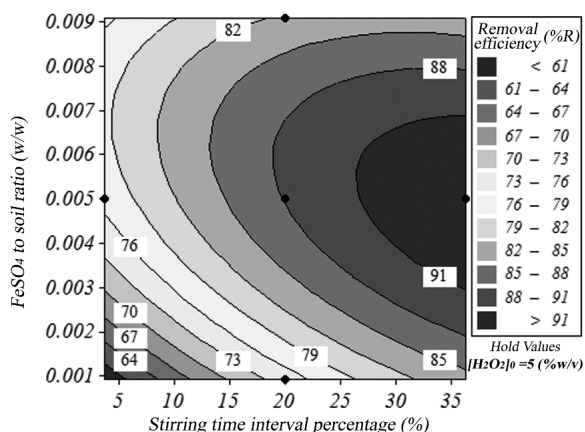


Fig. 4. Counter plot of 2-methylpropane-2-thiol removal efficiency as a function of FeSO_4 to soil ratio (w/w) during the remediation time interval

شکل های (۳ و ۴) نشان می دهد که در غلظت های پایین تر پراکسید هیدروژن و FeSO_4 اثر هم زدن مخلوط بیشتر بوده و بازدهی با شیب بیشتری افزایش می یابد. هم زدن مخلوط موجب می شود تا در تمام نقاط مخلوط توزیع شده و یون های آهن و مولکول های پراکسید هیدروژن به صورت یکنواخت در مجاورت یکدیگر قرار گرفته و رادیکال هیدروکسیل تشکیل دهند. علاوه بر این، فرآیند هم زدن با افزایش گرادیان انتقال جرم و توسعه انتقال جرم توده ای به جدایش آلودگی از ذرات خاک و وارد شدن آنها به فاز مایع کمک بسیاری می کند. با توجه به اینکه سرعت واکنش های اکسیداسیون با یون های هیدروکسیل بالا است، انتقال جرم بین فازها عامل کنترل کننده در بازدهی رفع آلودگی خواهد بود [37]. بنابراین هم زدن فاز دوغابی تأثیر بسیاری بر بازدهی رفع آلودگی خواهد داشت که نتیجه تحلیل پارتو این نتیجه را تایید می نماید (شکل ۲).

اثر برهم کنش میان غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی FeSO_4 به خاک در شکل (۵) نشان داده شده است. بیشینه مقدار بازدهی آلودگی زدایی در مقادیر بهینه ای از پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی FeSO_4 به خاک روی می دهد. افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی FeSO_4 به خاک بیشتر از مقدار بهینه، منجر به کاهش بازدهی آلودگی زدایی می شود. این پدیده به علت اثر پراکسید هیدروژن و FeSO_4 اضافی در تبدیل رادیکال هیدروکسیل به رادیکال ها و یون های اکسند



اثر نسبت وزنی FeSO_4 به خاک بر بازدهی جداسازی در شکل (۴) نشان داده شده است. افزایش نسبت مذکور تا یک مقدار بهینه موجب افزایش بازدهی رفع آلودگی می شود. یون دو ظرفیتی آهن در واکنش های آغازگر فتون در نقش کاتالیزور ظاهر شده و مطابق واکنش (۱) و (۲) موجب تشکیل رادیکال های هیدروکسیل می شود [14].

شکل ۳. اثر غلظت اولیه پراکسید هیدروژن (w/v) بر بازدهی رفع آلودگی ۲-متیل پروپان ۲-تیول از خاک در طول زمان آلودگی زدایی

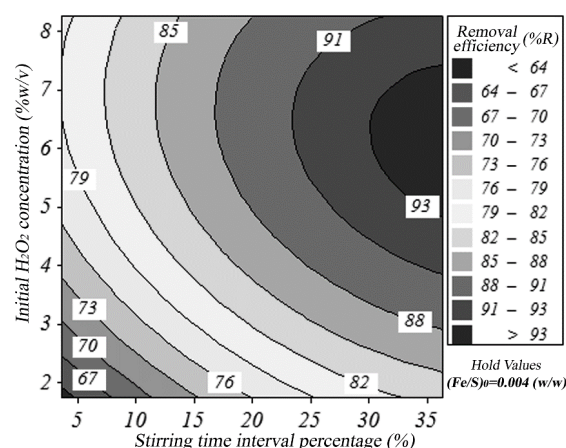


Fig. 3. Counter plot of 2-methylpropane-2-thiol removal efficiency as a function of initial concentration of hydrogen peroxide (%w/v) during the remediation time interval

افزایش بیشتر مقدار FeSO_4 از مقدار بهینه، موجب شروع واکنش های جانبی نامطلوب می شود که با پیشرفت واکنش های (۱۴) و (۱۵) رادیکال های هیدروکسیل و دیگر اجزای اکسند کاهش می یابد. این واکنش ها در نهایت منجر به کاهش قدرت اکسندگی فرآیند می شود [8].



همانگونه که در تحلیل واریانس و شکل های (۳ و ۴) نشان داده شده است، فاکتور درصد زمان هم زدن دوغاب به کل زمان رفع آلودگی (STIP) به عنوان یک فاکتور موثر در فرایند فتون اصلاح شده محسوب شده و هرچه این مقدار بیشتر شود، بازدهی رفع آلودگی افزایش خواهد یافت.

با قدرت کمتر است که در تفسیر شکل‌های (۲ و ۳) به آن اشاره شد.

شکل ۴. اثر برهم کنش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی

FeSO_4 به خاک (w/w) بر بازدهی رفع آلودگی ۲-متیل پروپان-۲-تیول از خاک (الف) نمودار کانتور، (ب) نمودار صفحه‌ای

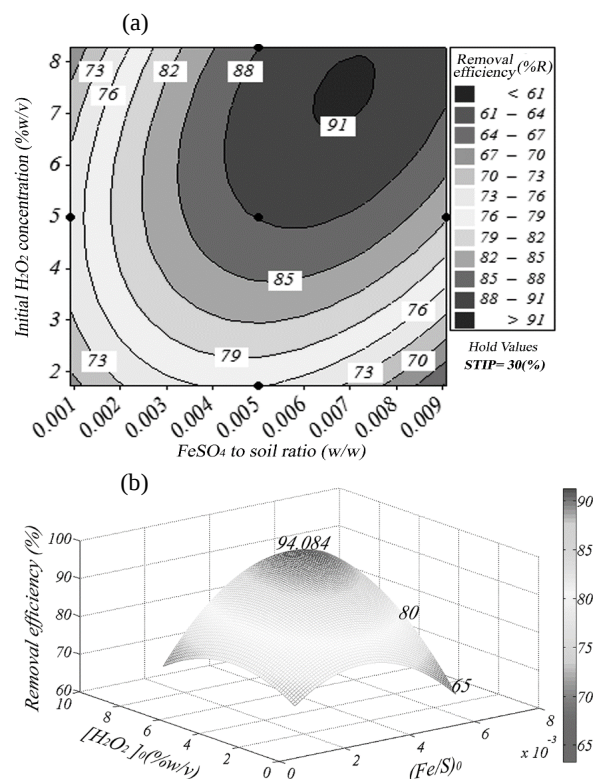


Fig. 5. (a) Counter and (b) response surface plot of 2-methylpropane-2-thiol removal efficiency as a function of initial concentration of sodium hypochlorite (%w/v) and FeSO_4 :Soil ratio (w/w)

۳-۳- مقدار بهینه برای حداکثر بازدهی رفع آلودگی

یکی دیگر از اهداف این پژوهش، تعیین شرایط بهینه برای رفع آلودگی ۲-متیل پروپان-۲-تیول از خاک است. با استفاده از نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در جدول (۴)، شرایط بهینه برای حصول بیشینه بازدهی رفع آلودگی تعیین شد که در جدول (۷) درج شده است. بر اساس مندرجات جدول (۷)، غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و نسبت وزنی FeSO_4 به خاک باید در یک محدوده میانه و میزان هم‌زدن مخلوط در بیشینه مقدار خود در بازه مورد مطالعه باشد. آزمایش انجام شده در شرایط بهینه بیشینه بازدهی رفع آلودگی را ۹۴/۴۱۲ درصد نشان

داد که هماهنگی خوبی با پیش‌بینی مدل دارد.

جدول ۷. شرایط بهینه رفع آلودگی ۲-متیل پروپان-۲-تیول در محیط خاکی و مقادیر پیش‌بینی مدل و مشاهده شده

[H ₂ O ₂] ₀ (% w/v)	STIP (%)	(Fe:S) ₀ (w/w)	Removal efficiency (%R)	
			Predicted	Observed
6.3526	46.330	0.0043	94.084	94.412

Table 7. Optimal values of the main independent factors for maximum removal efficiency (%)

مروری بر دیگر پژوهش‌های انجام شده بر بازدهی رفع آلودگی ۲-متیل پروپان-۲-تیول نشان داد موج‌دهی فراصوت با بازدهی بهینه ۸۲/۸۳ درصد در زمان ۳۸ دقیقه بازدهی پایین-تری نسبت به روش فنتون اصلاح شده در شرایط بهینه و مدت زمان ۳۰ دقیقه آزمایش دارد [38]. البته در دیگر پژوهش‌های منتشر شده پایین‌تر بودن بازدهی روش موج‌دهی فراصوت نسبت به روش فنتون اصلاح شده برای رفع آلودگی هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای نیز گزارش شده است [39].

در پژوهشی دیگر روش ترکیبی اکسنده‌های $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KMnO}_4/\text{NaClO}$ برای رفع آلودگی ۲-متیل پروپان-۲-تیول از خاک استفاده شده قرار گرفت که در زمان کمتر (۱۷ دقیقه) و غلظت پراکسید بالاتر (۹٪ w/v) منجر به بازدهی ۹۵/۷۱ درصد شد که به بازدهی فنتون اصلاح شده نزدیک است [40]. ساده‌تر بودن روش فنتون اصلاح شده به همراه هم‌زدن خاک به منظور رفع آلودگی در عمق خاک مزیت این روش نسبت به روش ترکیبی اکسنده‌ها است.

مقایسه نتیجه حاصل از این پژوهش با رفع آلودگی تیول با روش‌های بیولوژیک نشان داد که در مدت زمان ۳۰ دقیقه، روش بیولوژیکی از بازدهی به مراتب پایین‌تری برخوردار است [20].

۴- نتیجه‌گیری

۲-متیل پروپان-۲-تیول به عنوان یک هیدروکربن گوگردی، به سبب بوی نامطبوع و عوارض انسانی و محیط-زیستی جزو مواد خطرناک محسوب شده و رفع سریع آلودگی

- contaminated soils. *Chemical Engineering Journal* 2012;180:1-8.
- [5] Watts RJ, Teel AL. Chemistry of Modified Fenton's reagent (catalyzed H_2O_2 propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation. *Journal of Environmental Engineering* 2005;131:612-622.
- [6] Gan S, Ng HK. Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *Science of the Total Environment* 2012;419:240-249.
- [7] Nam K, Rodriguez W, Kukor JJ. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* 2001;45:11-20.
- [8] Yap CL, Gan S, Ng HK. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere* 2011;83:1414-1430.
- [9] Palmroth M, Langwaldt J, Aunola T, Goi A, Münster U, Puhakka J, et al. Effect of modified Fenton's reaction on microbial activity and removal of PAHs in creosote oil contaminated soil. *Biodegradation* 2006;17:29-39.
- [10] Cheng M, Zeng G, Huang D, Lai C, Xu P, Zhang C, et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal* 2016;284:582-598.
- [11] Xu J, Huang F, Wang W, Cui Y, Zhang J, Li X. Selectivity for modified Fenton's oxidation of crude oil in soils. *Toxicological & Environmental Chemistry* 2016;98:500-510.
- [12] Manzano M, Perales J, Sales D, Quiroga J. Catalyzed hydrogen peroxide treatment of polychlorinated biphenyl contaminated sandy soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 2004;154:57-69.
- [13] Watts RJ, Haller DR, Jones AP, Teel AL. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials* 2000;76:73-89.
- [14] Kulik N, Goi A, Trapido M, Tuhkanen T. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 2006;78:382-391.
- [15] Miao Z, Gu X, Lu S, Dionysiou DD, Al-Abed SR, Zang X, et al. Mechanism of PCE oxidation by percarbonate in a chelated Fe(II)-based catalyzed system. *Chemical Engineering Journal* 2015;275:53-62.
- [16] Pardo F, Rosas JM, Santos A, Romero A. Remediation of soil contaminated by NAPLs using modified Fenton reagent: application to gasoline type compounds. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2015;90(4):754-764.
- [17] Tsai T, Kao C, Surampalli RY, Liang S. Treatment of fuel-oil contaminated soils by biodegradable surfactant washing followed by Fenton-like oxidation. *Journal of Environmental Engineering* 2009;135:1015-1024.
- [18] Gan S, Ng HK. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chemical Engineering Journal* 2012;213:295-317.
- [19] Sun H-w, Yan Q-s. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation. *Journal of Environmental Management* 2008;88:556-563.
- [20] Kalainesan S, Erickson L, Hutchinson S, Urban J, Karthikeyan R. Transformation of tertiary butyl mercaptan in aerobic environments. *Environmental Progress* 2006;25:189-200.
- [21] Smidt M, Kusic H, Juretic D, Novak Stankov M, Ukic S, Bolanca T, et al. Modeling Photo-oxidative Degradation of Aromatics in Water. Optimization Study Using Response Surface and Structural Relationship Approaches. *Industrial & Engineering Chemistry*

ناشی از آن در محیط خاکی مورد توجه مهندسان محیط‌زیست قرار گرفته است. یکی از روش‌های سریع برای رفع آلودگی مواد هیدروکربنی در محیط خاک، روش فنتون اصلاح شده است. با توجه به اینکه مطالعه‌ای در خصوص رفع آلودگی ۲- متیل پروپان-۲- تیول با استفاده از روش فنتون اصلاح شده گزارش نگردیده، در این پژوهش نسبت به بررسی فاکتورهای موثر (غلظت اولیه پراکسید هیدروژن، نسبت وزنی $FeSO_4$ به خاک و نسبت زمانی هم‌زدن به کل زمان آلودگی‌زدایی)، مدل‌سازی و بهینه‌سازی اقدام شد. در این تحقیق از روش CCD بر پایه RSM برای طراحی آزمایشات و آنالیز داده‌ها استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایش، تحلیل واریانس و آنالیز پارتو نشان داد که به ترتیب STIP ($34/68\%$)، غلظت اولیه پراکسید هیدروژن ($17/89\%$)، برهم‌کنش میان پراکسید هیدروژن و $FeSO_4$ ($8/47\%$) و نسبت وزنی $FeSO_4$ به خاک ($7/96\%$) بر بازدهی رفع آلودگی موثر است. بررسی شرایط بهینه نشان داد که غلظت بالای پراکسید هیدروژن یا $FeSO_4$ منجر به کاهش بازدهی رفع آلودگی ۲- متیل پروپان-۲- تیول در خاک می‌شود. این پدیده می‌تواند در اثر واکنش‌های تبدیل رادیکال هیدروکسیل به یون‌ها و رادیکال‌های با قدرت اکسندگی کمتر و توسعه واکنش‌های جانبی نامطلوب روی دهد. مدل CCD برای شرایط بهینه بیشینه بازدهی رفع آلودگی را $94/08\%$ پیش‌بینی نمود که هماهنگی خوبی با نتیجه آزمایش مشاهده شده در شرایط بهینه دارد. در مجموع روش CCD بر پایه RSM می‌تواند به عنوان یک روش مناسب برای پیش‌بینی رفتار فرآیند اکسیداسیون ۲- متیل پروپان-۲- تیول در خاک با استفاده از روش فنتون اصلاح شده استفاده شود.

References

۵- مراجع

- [1] Karthikeyan R, Hutchinson SLL, Erickson LE. Biodegradation of Tertiary Butyl Mercaptan in Water. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*; 2012;3.
- [2] Behbod B, Parker EM, Jones EA, Bayleyegn T, Guarisco J, Morrison M, et al. Community health assessment following mercaptan spill: eight mile, Mobile County, Alabama, September 2012. *Journal of Public Health Management and Practice* 2014;20:632-639.
- [3] Darban A, Ganjdoust H, Salehian E, Khodadadi A. Factors Affecting Site Remediation of diesel contaminated soils using surfactants. *OIDA International Journal of Sustainable Development* 2013; 6(5):39-46.
- [4] Gan S, Ng HK. Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-

Flares. Iranian Journal of Chemical Engineering 2014;11.

[31] Shih Y-J, Binh NT, Chen C-W, Chen C-F, Dong C-D. Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes. *Chemosphere* 2016;150:294-303.

[32] Karimi A, Mahdizadeh F, Salari D, Vahabzadeh F, Khataee A. Enzymatic scavenging of oxygen dissolved in water: Application of response surface methodology in optimization of conditions. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 2012;18:431-439.

[33] Cheng M, Zeng G, Huang D, Lai C, Xu P, Zhang C, et al. Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. *Journal of Hazardous Materials* 2016;312:184-191.

[34] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea IA. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 2008;152:128-139.

[35] Baciocchi R. Principles, Developments and Design Criteria of In Situ Chemical Oxidation. *Water, Air, & Soil Pollution* 2013;224:1-11.

[36] Furman O, Laine DF, Blumenfeld A, Teel AL, Shimizu K, Cheng IF, et al. Enhanced reactivity of superoxide in water-solid matrices. *Environmental Science & Technology* 2009;43:1528-1533.

[37] Oliveira ACL. Treatment of liquid pharmaceutical industry effluents by Fenton's processes: Faculty of Pharmacy, University of Coimbra; 2012; 6.

[38] Roohi P, Fatehifar E, Alizadeh R. Mathematical modeling and optimization of sonication remediation of soil polluted with 2-methylpropane-2-thiol. *Advances in Environmental Technology* 2016;1:137-146.

[39] Lin M, Ning X-a, An T, Zhang J, Chen C, Ke Y, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in textile dyeing sludge with ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and synergistic effect study. *Journal of Hazardous Materials* 2016;307:7-16.

[40] Roohi P, Fatehifar E, Alizadeh R. Rapid degradation of contaminated soil with 2-methylpropane-2-thiol by $H_2O_2/KMnO_4/NaClO$ system: process modeling and optimization. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 2016.

Research 2015;54:5427-5441.

[22] Prabhakaran D, Kannadasan T, Thirumarimurugan M, Chellamboli C. Experimental Studies on Electrochemical and Photo Oxidation of Effluent Containing Ethyl Benzene and Optimization Using RSM. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics* 2012;2:369.

[23] Mokhtarani N, Yasrobi SY, Ganjidoust H. Optimization of Ozonation Process for a Composting Leachate-Contaminated Soils Treatment Using Response Surface Method. *Ozone: Science & Engineering* 2015;37:279-286.

[24] Hazime R, Nguyen Q, Ferronato C, Huynh T, Jaber F, Chovelon J-M. Optimization of imazalil removal in the system $UV/TiO_2/K_2S_2O_8$ using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B: Environmental* 2013;132:519-26.

[25] Long A, Zhang H, Lei Y. Surfactant flushing remediation of toluene contaminated soil: Optimization with response surface methodology and surfactant recovery by selective oxidation with sulfate radicals. *Separation and Purification Technology* 2013;118:612-9.

[26] Montgomery DC, Runger GC. *Applied statistics and probability for engineers*: John Wiley & Sons; 2010; 682.

[27] Aghaeinejad-Meybodi A, Ebadi A, Shafiei S, Khataee A, Rostampour M. Degradation of antidepressant drug fluoxetine in aqueous media by ozone/ H_2O_2 system: process optimization using central composite design. *Environmental Technology* 2015;36:1477-1488.

[28] Aghaeinejad-Meybodi A, Ebadi A, Shafiei S, Khataee AR, Rostampour M. Modeling and optimization of antidepressant drug Fluoxetine removal in aqueous media by ozone/ H_2O_2 process: Comparison of central composite design and artificial neural network approaches. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2015;48:40-48.

[29] Ahmadi R, Khodadadi Darban A. Modeling and Optimization of Nano-bubble Generation Process Using Response Surface Methodology. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2013;9:151-162.

[30] Kahforoushan D, Bezaatpour J, Fatehifar E. Effect of Various Parameters on Emission Factors of Gas

Modeling and Optimization of Fast Degradation of Contaminated Soil with 2-Methylpropane-2-Thiol by Modified Fenton Process

Pejman Roohi¹, Esmail Fatehifar², Reza Alizadeh³

1. Ph.D., Chemical Engineering, Environmental Engineering Research Center (EERC), Sahand University of Technology, Sahand New Town, Iran.
2. Prof., Chemical Engineering, Environmental Engineering Research Center (EERC), Sahand University of Technology, Sahand New Town, Iran.
3. Assoc. Prof., Chemical Engineering, Environmental Engineering Research Center (EERC), Sahand University of Technology, Sahand New Town, Iran.

fatehifar@sut.ac.ir

Abstract:

The pollution of soil with 2-methylpropane-2-thiol as an odorant hydrocarbon is an environmental problem. It also causes secondary impacts such as social dissatisfaction and economic problems due to tourist revenue reduction. 2-methylpropane-2-thiol is a hazardous material, and remediation of soil polluted by this material with a fast method is important to study.

In this study, modified Fenton treatment is investigated for oxidation of 2-methylpropane-2-thiol. Central Composite Design (CCD) based on Response Surface Methodology (RSM) was used to obtain appropriate effects of the main factors (initial H₂O₂ concentration, FeSO₄ to soil ratio and stirring time interval percentage) and their interactions on the removal efficiency. Treatments were set up to monitor 2-methylpropane-2-thiol removal efficiency for initial contaminant concentration of 64690 ppm by weight. Design of experiment in the three-factor with five-level matrix include 20 experiments. Randomization technique is used to guard against unknown and uncontrolled factors such as lurking nuisance factors. Moreover, blocking technique is used to investigate probable effect of initial soil temperature on results.

Analysis of variance and Pareto analysis show that all main factors are effective. Also, stirring time interval percentage was the most influential factors on 2-methylpropane-2-thiol removal efficiency. Results of the experiments show that at low concentration levels, removal efficiency increases with hydrogen peroxide concentration up to a certain level. For higher concentration of hydrogen peroxide concentration, the removal efficiencies decreased, which could be due to scavenging. Also, increase in FeSO₄:Soil ratio increases removal efficiency up to the certain level because Fe²⁺ is an alternative to enable more extensive and greater contaminant oxidation. However, a greater ratio (more than 0.0040) causes a decrease in the removal efficiency. This phenomenon could be due to side reactions which affect reactive radicals such as OH[•] radicals. Furthermore, investigation of the results demonstrates that 2-methylpropane-2-thiol removal efficiency rises with increasing stirring time interval percentage. This phenomenon could be due to uniform distribution of oxidation agent and Fe²⁺, and better desorption of contaminant from soil to liquid phase.

Moreover, based on the analysis of variance, the interaction between hydrogen peroxide and FeSO₄: Soil ratio was significant, with positive effect on the removal efficiency. This interaction could be the result of the reaction between H₂O₂ and Fe²⁺. By considering the main and interaction effects, with the raising H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations up to a certain level, the removal efficiency increases, and with higher concentrations, the removal efficiency will drop. Analysis of variance indicate that initial soil temperature (21 and 25 °C) were not effective factors during the time interval of the experiments which could be due to the exothermic reaction between hydrogen peroxide, FeSO₄ and the contaminant. P-value of lack-of-fit (0.064) indicates that suggested model adequately fits the data with a good correlation coefficient (R₂=95.12%). Optimum condition suggested for maximum 2-methylpropane-2-thiol removal efficiency (94.412%) shows that the concentration of H₂O₂ and Fe²⁺ ion must be at a certain level and maximum stirring time for remediation in the studied intervals.

CCD model predicts 94.084% for the removal efficiency at optimum condition which is in a good agreement with the predicted value.

Keywords: 2-methylpropane-2-thiol, Quadratic mathematical model, Analysis of variance, remediation.