

# حذف رنگ از پساب با استفاده از فرآیند شبه الکتروفتون ناهمگن کاتالیز شده با کاتالیست زئولیتی

محمد رستمی زاده<sup>۱\*</sup>، سورنا قریبیان<sup>۲</sup>، حسین حضرتی<sup>۱</sup>

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 ۹۷/۰۴/۲۵

## چکیده

کمبود منابع آبی و تخلیه فاضلاب به محیط زیست منجر به پژوهش‌های 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 تلفیق مرطوب سنتز و ویژگی‌های آن با استفاده از روش‌های مختلف آنالیز مانند XRD، BET، FT-IR، SEM، FE-SEM و NH<sub>3</sub>-TPD مشخص شد. کاتالیست دارای بلورینگی بالا، مساحت سطح بالا، مورفولوژی کروی و توزیع یکنواخت فاز فعال بوده است. عملکرد کاتالیست Ir-ZSM-5 در واکنش ناهمگن شبه الکتروفتون برای حذف رنگ متیلن‌بلو به عنوان پساب مدل مورد ارزیابی قرار گرفت. تاثیر کمیت‌های مختلف عملیاتی مانند غلظت کاتالیست در محیط واکنش، pH محلول و شدت جریان بین دو الکتروود بررسی شد. نتایج نشان داد که بهترین شرایط عملیاتی شامل سطح pH برابر با ۳، غلظت کاتالیست برابر با ۰/۲ گرم بر لیتر و جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر بود که منجر به بالاترین بازده حذف (۱۰۰٪) گردید. عملکرد کاتالیست در سه آزمایش پی‌درپی افت چندانی نشان نداد که بیانگر قابلیت استفاده مجدد و پایداری آن است. سینتیک واکنش حذف به صورت شبه درجه اول ارائه شد که هماهنگی قابل قبولی با نتایج تجربی نشان داد. نتایج این پژوهش منجر به درک بهتر از عملکرد کاتالیست ناهمگن زئولیتی در واکنش شبه الکتروفتون می‌شود و همچنین حاکی از پتانسیل بالای روش نوین شبه الکتروفتون ناهمگن در تصفیه پساب‌ها است.

**واژگان کلیدی:** حذف رنگ - اکسیداسیون پیشرفته - شبه الکتروفتون - ناهمگن - زئولیت - کاتالیست

## ۱- مقدمه

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.

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

میلی گرم و غلظت پرسولفات برابر با ۰/۵ گرم در لیتر و مدت زمان ۲۸ دقیقه حاصل شده است. شن<sup>۵</sup> و همکاران در کار خود [9] به بررسی حذف MB از طریق فرآیندهای ناهمگن فتون و الکتروفتون با استفاده از کاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Graphene پرداخته‌اند. نتایج آنها نشان داد که کاتالیست دارای ساختاری متخلخل، خاصیت اشباع مغناطیسی بالا و فعالیت بالای کاتالیستی (حذف بالای ۹۰ درصد) در شرایط pH برابر با ۲، غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برابر با ۴/۴ میلی مولار، غلظت کاتالیست ۰/۲ گرم بر لیتر و غلظت اولیه MB برابر با ۱۰ ppm بود. همچنین آنها از این ماده به عنوان کاتد در فرآیند الکتروفتون استفاده کردند که حذف کامل MB در شرایط عملیاتی شامل غلظت اولیه برابر با ۱۰ ppm در سطح pH برابر با ۲ در ۴۵ دقیقه حاصل شد.

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

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۱-۲ مواد

مواد استفاده شده برای ساخت کاتالیست شامل سیلیسیک اسید (>99 wt.% SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O)، سدیم آلومینات (wt.% = 55 NaAlO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، کلرید ابریدیوم (IrCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, wt.% = 99%)، تتراپروپیل آمونیوم بروماید (TPABr, wt.% = 99%)، C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>BrN, >99 wt.%، آمونیوم نیترات (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 99 wt.%)، سدیم هیدروکسید (NaOH, 99.6 wt.%)، سولفوریک اسید (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98 wt.%) و سدیم سولفات (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) بوده است که همگی از مرک (آلمان) خریداری شدند. رنگ MB به عنوان مادهی آلاینده مدل برای استفاده در فرآیند شبه الکتروفتون از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد.

روش‌های فعلی تصفیه پساب بسیار هزینه‌بر بوده و تجهیزات مخصوصی نیاز دارند و همچنین برای تصفیهی پساب‌های خاص، کارایی لازم را ندارند [1]. فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOP)، تکنیک‌هایی جدید با پتانسیل بالا برای تصفیهی پساب‌های مخصوص هستند که امکان حذف و تجزیهی آنها با تکنیک‌های معمولی تصفیه آب ممکن نیست [2]. یکی از موثرترین روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند الکتروفتون است. در این فرآیند جریان الکتریکی منجر به تولید پیوسته هیدروژن پراکسید در سطح الکتروود می‌شود بطوریکه در داخل محلول و با کمک کاتالیست به رادیکال هیدروکسیل تجزیه می‌شود. واکنش الکتروفتون را می‌توان با استفاده از انواع مختلفی از فلزات انجام داد، بطوریکه نرخ تولید هیدروکسیل بالایی حاصل شود [3]. کارهای زیادی برای بهینه‌سازی فرآیند الکتروفتون ناهمگن به منظور حصول بهره‌وری رنگ‌زدایی بالا با هزینه کم و در شرایط عملیاتی مناسب صورت گرفته است. 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 کاهش هزینه‌های عملیاتی برای کاربردهای نیمه صنعتی و صنعتی خواهد شد [4]. نیهال<sup>۲</sup> و همکاران [5] در کار خود به بررسی تاثیر ماهیت و غلظت فلزات گذار کبالت، نقره، مس و آهن به عنوان کاتالیست فرآیند الکتروفتون پرداختند. نتایج نشان داد که آهن کاراترین فاز فعال کاتالیستی است و سینتیک تخریب متومیل از مدل شبه درجه اول تبعیت می‌کند. تا به حال کاتالیست‌هایی با پایه‌های متفاوت و فازهای فعال گوناگون در فرآیندهای فتون و شبه فتون استفاده شده‌اند مانند Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]، Fe/ZSM-5 [7]. ژو<sup>۳</sup> و همکاران [8] در پژوهش خود به استفاده از ترکیب کربنی-مغناطیسی بدست آمده از پوست بادام به عنوان کاتالیست ناهمگن در فرآیند فتون برای حذف متیلن بلو (MB<sup>۴</sup>) پرداخته‌اند. بیشترین درصد حذف برابر با ۹۰ درصد در شرایط مقدار کاتالیست برابر با ۶۰

1 Advanced oxidation process

2 Nihal

3 Zhou

4 Methylene blue

## ۲-۲ ساخت کاتالیست

کاتالیست مادر (HSM-5) با نسبت  $Si/Al=200$  به روش هیدروترمال سنتز شد [10, 11]. محلول سنتز شامل مقادیر محاسبه شده‌ای از سیلیسیلیک‌اسید، سدیم‌هیدروکسید، TPABr و آب مقطر بود. با استفاده از هم‌زن مکانیکی محلول به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد و با استفاده از مقدار مناسب سولفوریک‌اسید، سطح pH محلول (۱۰/۵) تنظیم شد. ترکیب درصد مولی محلول سنتز بصورت  $Na_2O: 200H_2O: 20SiO_2: 0.05Al_2O_3: 3TPABr: 1/5$  بود. بلورسازی در دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۴۸ 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 سانتی‌گراد به مدت 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  $NH_4NO_3$  در دمای ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت تحت شرایط هم‌زدن پیوسته قرار گرفت و سپس سه بار شست‌وشو و فیلتر شد. این فرآیند سه بار تکرار شد. پودر  $NH_4-ZSM-5$  در دمای ۱۰۵ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و سپس در دمای ۵۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت با شیب دمایی ۳ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه کلسینه شد تا HZSM-5 حاصل شود. کاتالیست اصلاح‌شده از طریق تلقیح مرطوب کاتالیست مادر با تقویت‌کننده ایریدیم تهیه شد. تلقیح مرطوب در تبخیرکننده‌ی تحت خلاء و در طی ۵ مرحله زیر صورت گرفت: (۱) دمای ۶۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۳۰۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۶۰ دقیقه. (۲) دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۲۵۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۳۰ دقیقه. (۳) دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۲۰۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۳۰ دقیقه. (۴) دمای ۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۲۰۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۳۰ دقیقه و (۵) ۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۱۸۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۳۰ دقیقه. در فرآیند تلقیح، مقدار معین از منبع ایریدیوم در ۷۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به کاتالیست مادر در مرحله‌ی اول اضافه شد. پس از

پایان عملیات تلقیح، کاتالیست تلقیح شده در دمای ۱۰۵ درجه‌ی سانتی‌گراد در طول یک شبانه‌روز خشک شد و در دمای ۵۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت با شیب دمایی ۳ درجه بر دقیقه تحت جریان هوا کلسینه شد. کاتالیست اصلاح‌شده شامل ۰/۵ درصد وزنی تقویت‌کننده ایریدیوم (براساس وزن کاتالیست) بود.

## ۲-۳ مشخصه‌یابی کاتالیست

کاتالیست مادر و اصلاح شده توسط آنالیزهای XRD، FE-SEM، BET، FT-IR و  $NH_3$ -TPD تعیین مشخص شد. جزئیات آنالیزها در مراجع گزارش شده است [7].

## ۲-۴ فرآیند شبه‌الکتروفتون

عملکرد کاتالیست سنتز شده برای حذف آلاینده زیست محیطی در طی یک فرآیند ناپیوسته شبه‌الکتروفتون بررسی شد. آزمایش‌ها با استفاده از روش طراحی آزمایش  $box-behnken$  تعیین شد. پارامترهای مورد بررسی شامل pH (۴، ۵ و ۶)، شدت جریان (۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌آمپر) و غلظت کاتالیست (۰/۲، ۰/۶ و ۱ گرم بر لیتر) بود. حجم ظرف فرآیند ۵۰ میلی‌لیتر و غلظت محلول الکترولیت سدیم‌سولفات در محیط واکنش ۰/۰۵ مولار بود. الکترودهای گرافیتی به لبه‌ی ظرف واکنش متصل شده و جریان لازم برای واکنش شبه‌الکتروفتون را فراهم کردند. جریان الکتریکی بر حسب شرایط عملیاتی، توسط منبع تغذیه بطور ثابت بین دو الکتروده اعمال شد. سطح pH محلول توسط سولفوریک‌اسید مطابق با شرایط عملیاتی تنظیم شد. محیط واکنش بصورت پیوسته توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. اکسیژن لازم برای واکنش از طریق تزریق هوای محیط تامین شد. قبل از اعمال کردن جریان، محیط واکنش به مدت ۵ دقیقه از اکسیژن اشباع شد. سپس جریان الکتریکی بین الکتروده برقرار شد که منجر به تولید هیدروژن پراکسید در سطح کاتد می‌شود. نمونه‌های آبی هر ۱۵ دقیقه برداشته شده و توسط طیف‌سنجی اسپکترومتری (طول موج بیشینه برابر با ۶۶۵ نانومتر) آنالیز شدند. میزان جذب نور بدست آمده برای هر نمونه با استفاده از نمودار کالیبراسیون به غلظت تبدیل شد. درصد حذف آلاینده بر اساس معادله‌ی زیر بدست می‌آید:

نمودارهای جذب و واجذب گاز نیتروژن برای کاتالیست‌ها در شکل (۳) آورده شده است. ایزوترم‌های جذب-واجذب کاتالیست‌ها ترکیبی از ایزوترم‌های نوع اول و چهارم است. حلقه‌های هیستریسیس از نوع H4 در فشارهای نسبی بالا  $P/P_0=0.05-0.95$  بیانگر ساختار مزومتخلخل است. ساختار مزومتخلخل از به هم پیوستگی کریستال‌ها و در نتیجه فضای بین‌ذره‌ای تشکیل شده است. حجم بالای جذب در فشارهای نسبی بسیار پائین یعنی  $P/P_0=0.01$  نشان دهنده ساختارهای میکرومتخلخل است [13]. توزیع اندازه حفرات کاتالیست‌ها در شکل (۳) تاییدکننده تشکیل ساختار مزوحفره است. داده‌های 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 میکروحفرات و یا گرفته شدن حفرات است. کاتالیست Ir-ZSM-5 دارای بیشترین حجم حفرات است که به دلیل تشکیل حفرات مزو حین فرآیند تلقیح است.

شکل ۲. تصاویر FE-SEM (کاتالیست‌های الف) مادر ب) Ir-ZSM-5.

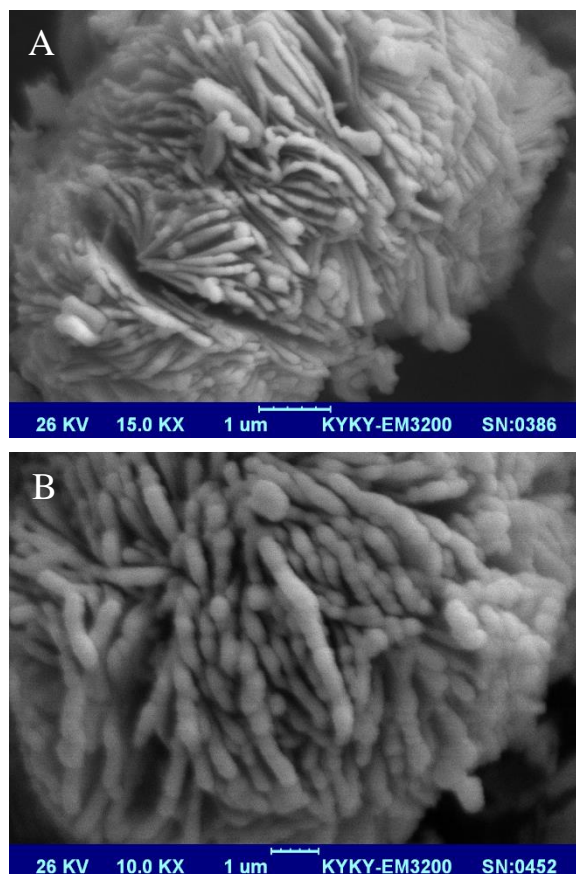


Fig. 2. FE-SEM images of the catalysts a) Parent and b) Ir-ZSM-5

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

که در آن D درصد حذف است.  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه آلاینده در پساب و غلظت نهایی آلاینده در نمونه است.

### ۳ نتایج و بحث

#### ۱-۳ ویژگی‌های کاتالیست

شکل (۱) الگوهای XRD کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، کاتالیست‌ها شامل ساختار MFI از نوع ZSM-5 هستند (JCPDS 00-044-0002) که مطابق با الگوی XRD مرجع است [12]. عدم وجود پیک‌های اضافی؛ تشکیل نشدن  $SiO_2$  آمورف در ساختار کاتالیست مادر را تایید می‌کند. طبق جدول (۱)، بلورینگی نسبی<sup>۱</sup> کاتالیست‌ها بالا است. عدم وجود پیک‌های اضافی (مربوط به تقویت‌کننده) توزیع یکسان فاز فعال را تایید می‌کند. شکل (۲) تصاویر FE-SEM کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مورفولوژی سطحی کاتالیست‌ها به صورت کروی است. قابل توجه است که مورفولوژی سطحی و توزیع اندازه ذرات مشابه کاتالیست‌ها، نشان دهنده عدم تغییرات قابل توجه مورفولوژی و تخریب ساختار در طول تلقیح است که مطابق با نتایج XRD است.

شکل ۱. الگو XRD کاتالیست‌ها.

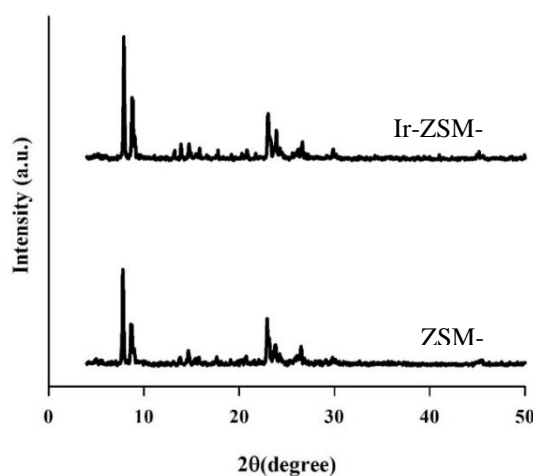


Fig. 1. The XRD patterns of the catalysts

سایت‌های اسیدی ضعیف و قوی در کاتالیست‌ها به ترتیب با دو پیک در محدوده‌های دمایی ۱۳۰ تا ۲۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تعیین می‌شوند. غلظت سایت‌های اسیدی با مساحت پیک‌ها و شدت آنها با دمای پیک آن‌ها مشخص می‌شود. کاتالیست ZSM-5 شامل مقادیر یکسانی از سایت‌های اسیدی قوی و ضعیف است (۵۳/۰ میلی‌مول آمونیاک به ازای هر گرم).

شکل ۴. طیف FTIR کاتالیست‌ها در محدوده‌ی ۱۰۰۰ تا ۴۰۰۰ معکوس سانتی‌متر.

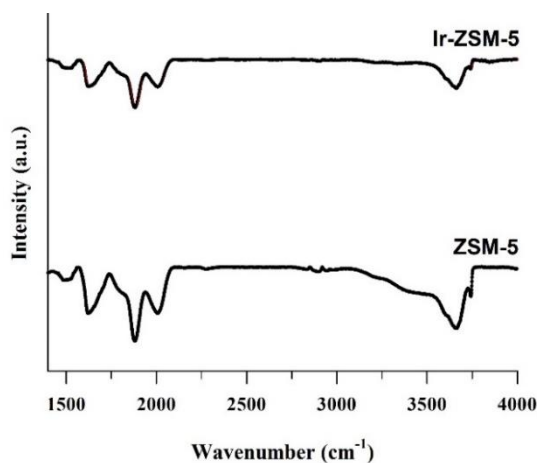


Fig. 4. FTIR spectra of the catalysts in the range of 1000-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

شکل ۵. نمودار  $\text{NH}_3$ -TPD کاتالیست‌ها.

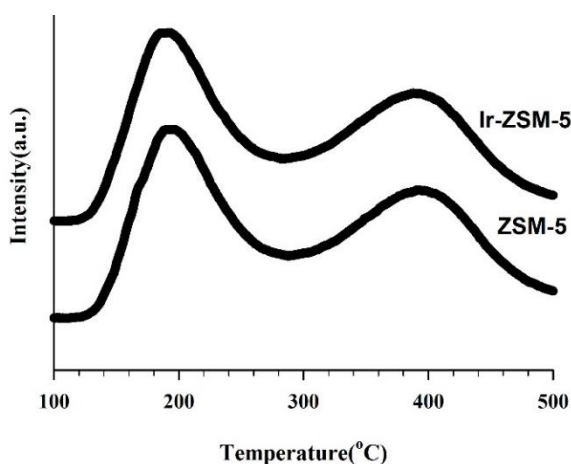


Fig. 5.  $\text{NH}_3$ -TPD curves for the catalysts

کاربال دی منزس<sup>۱</sup> و همکارانش [16] نیز آلومینیوم‌زدایی و تولید حفرات مزو را از طریق تلقیح ZSM-5 گزارش کرده‌اند. طیف FT-IR کاتالیست‌ها در محدوده‌ی ۱۰۰۰-۴۰۰۰ معکوس سانتی‌متر اندازه‌گیری شده است (شکل ۴). محدوده‌ی ۳۵۰۰-۳۸۰۰ معکوس سانتی‌متر مربوط به گروه‌های عاملی سطحی هیدروکسیلی است. باندها در اعداد موج ۳۶۱۰ معکوس سانتی‌متر و ۳۶۸۰ معکوس سانتی‌متر ناشی از ارتعاش گروه عاملی Si-OH-Al هستند [17]. اجزاء آلومینیومی خارج از شبکه<sup>۲</sup> (Al-OH) منجر به باند در عدد موج ۳۶۸۰ معکوس سانتی‌متر شده‌است [18, 10]. آنالیز  $\text{NH}_3$ -TPD الگوهای مشابهی برای کاتالیست‌ها نشان داده است که البته دارای قدرت و مقادیر متفاوت سایت‌های اسیدی است (شکل ۵).

شکل ۳. ایزوترم‌های جذب و واجذب و توزیع اندازه حفرات کاتالیست‌ها.

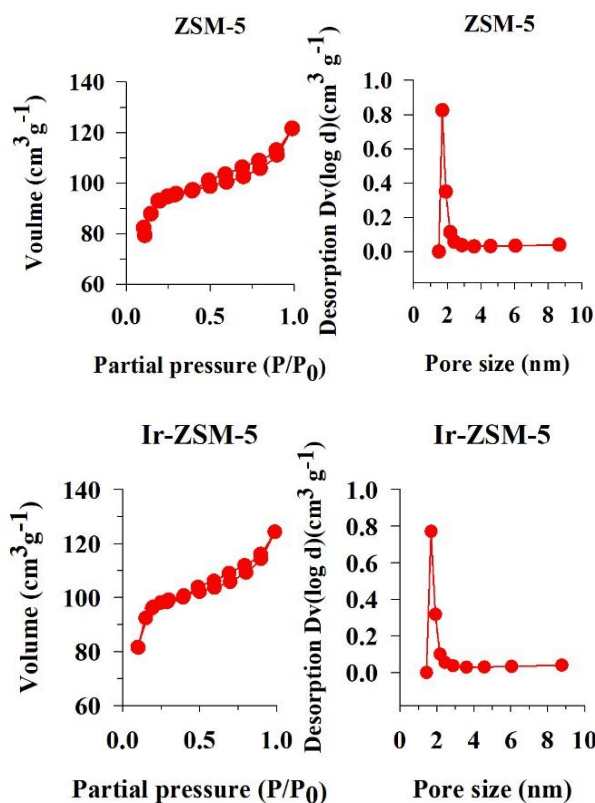


Fig. 3.  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of the catalysts

1 Carbal de Menezes  
2 Extra-framework

جدول ۱.

Sample	Crystallinity (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>external</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
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

Table 1.

نتایج نشان داد که تلفیق منجر به افزایش اسیدیته‌ی کاتالیست شده است که بدلیل برهم کنش گونه‌های Ir با ساختار زئولیت است. این پدیده را می‌توان با مسدود شدن حفرات و خنثی‌سازی سایت‌های اسیدی درون حفرات توجیه کرد [19]. قطر سینتیکی کوچکتر یون Ir (نزدیک به ۰/۸۲ آنگستروم) امکان وارد شدن آن به کانال‌های ZSM-5 (به اندازه‌ی ۵/۵ آنگستروم) را فراهم می‌سازد که منجر به برهم کنش با سایت‌های اسیدی درونی می‌شود. تیتراسیون اسیدی-بازی برای هر دو کاتالیست‌های مادر و بهبود یافته با Ir نشان دهنده‌ی pH<sub>pzc</sub> به ترتیب برابر با ۳/۶ و ۳/۹ بود. افزایش pH<sub>pzc</sub> تأییدکننده‌ی نتایج آنالیز NH<sub>3</sub>-TPD بود که تلفیق منجر به کاهش اسیدیته می‌شود. در واقع، تلفیق ارتقاء دهنده‌ی Ir بعضی از سایت‌های اسیدی را می‌پوشاند.

جدول ۳. آنالیز واریانس نتایج تجربی

Source	Sum of Squares	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Model	1328.11	147.57	8.77	0.0257 (significant)
A-pH	3.37	3.37	0.20	0.6777
B-Cat	94.89	94.89	5.64	0.0764
C-Current	30.09	30.09	1.79	0.2521
AB	0.95	0.95	0.056	0.8241
AC	204.68	204.68	12.17	0.0252
BC	90.22	90.22	5.36	0.0815
A <sup>2</sup>	598.21	598.21	35.55	0.0040
B <sup>2</sup>	397.86	397.86	23.65	0.0083
C <sup>2</sup>	239.05	239.05	14.21	0.0196 (not significant)
Residual	67.30	16.83		
Lack of Fit	64.52	21.51	7.72	0.2572
Pure Error	2.78	2.78		
Cor Total	1395.41			

Table 3. Analysis of variance of experimental data.

### ۳-۲-۱ 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 با توجه 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 تلفیق منجر به افزایش اسیدیته‌ی کاتالیست شده است که بدلیل برهم کنش گونه‌های Ir با ساختار زئولیت است. این پدیده را می‌توان با مسدود شدن حفرات و خنثی‌سازی سایت‌های اسیدی درون حفرات توجیه کرد [19]. قطر سینتیکی کوچکتر یون Ir (نزدیک به ۰/۸۲ آنگستروم) امکان وارد شدن آن به کانال‌های ZSM-5 (به اندازه‌ی ۵/۵ آنگستروم) را فراهم می‌سازد که منجر به برهم کنش با سایت‌های اسیدی درونی می‌شود. تیتراسیون اسیدی-بازی برای هر دو کاتالیست‌های مادر و بهبود یافته با Ir نشان دهنده‌ی pH<sub>pzc</sub> به ترتیب برابر با ۳/۶ و ۳/۹ بود. افزایش pH<sub>pzc</sub> تأییدکننده‌ی نتایج آنالیز NH<sub>3</sub>-TPD بود که تلفیق منجر به کاهش اسیدیته می‌شود. در واقع، تلفیق ارتقاء دهنده‌ی Ir بعضی از سایت‌های اسیدی را می‌پوشاند.

جدول ۲. داده‌های اسیدیته برای کاتالیست‌ها

Sample	Acidity (mmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> )			Strong/Weak
	Weak	Strong	Total	
Parent	0.51	0.57	1.08	1.11
Ir-ZSM-5	0.52	0.69	1.21	1.32

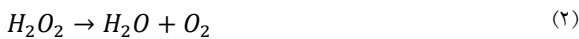
Table 2. Acidity data of the catalysts

گروه‌های هیدروکسیل سطحی که به‌عنوان سایت اسیدی برونشند عمل می‌کنند در شرایط pH < pH<sub>pzc</sub> دارای بار مثبت و در شرایط pH > pH<sub>pzc</sub> دارای بار منفی هستند، بنابراین می‌توانند قابلیت جذب در کاتالیست‌های سنتز شده را در pH های مختلف تحت تاثیر قرار دهند.

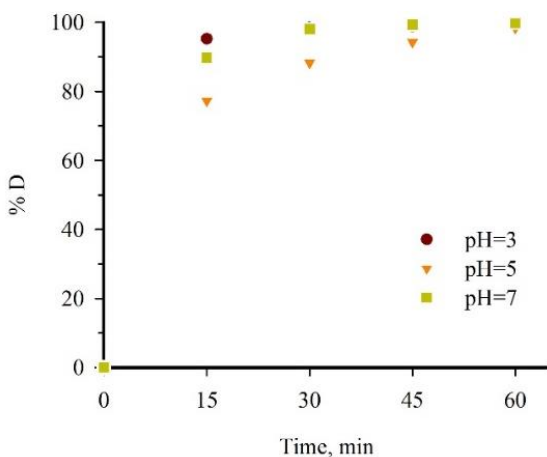
### ۳-۲ عملکرد کاتالیست

نتایج تجربی آزمایش‌ها با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA)، مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند (جدول ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدل درجه ۲

قرار می‌گیرند. همچنین، به دلیل نزدیک شدن به pH خنثی، مولکول‌های  $H_2O_2$  به آستانه‌ی ناپایداری می‌رسند و قبل از رسیدن به سایت‌های فعال برای تولید  $OH^\bullet$  از طریق واکنش ۲ تجزیه می‌شوند. در نتیجه احتمال می‌رود که تاثیر منفی تجزیه  $H_2O_2$  بر روی تاثیر نسبی جذب غلبه می‌کند [24, 25].



شکل ۶. تاثیر سطح pH محلول واکنش بر روی درصد حذف MB، غلظت کاتالیست برابر با ۰/۶ گرم بر لیتر، میزان جریان عبوری برابر با ۱۰۰ میلی-آمپر.



**Fig. 6.** MB removal efficiency at different pH levels. Reaction conditions: Ir-ZSM-5 concentration of  $0.6 \text{ gL}^{-1}$ , applied current of 100 mA.

### ۳-۲-۲ تاثیر میزان غلظت کاتالیست

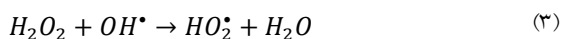
غلظت کاتالیست در فرآیند شبه‌الکتروفنتون یک پارامتر عملیاتی محسوب شده و تاثیر سطوح مختلف آن باید مشخص شود. به عنوان یک پارامتر عملیاتی در واکنش شبه‌الکتروفنتون باید در انتخاب سطح بهینه بدلیل کاهش هزینه‌ها و جلوگیری از تاثیر مخرب واکنش‌های جانبی دقت کرد. به منظور مشخص کردن تاثیر کاتالیست در فرآیند شبه‌الکتروفنتون برای حذف ماده‌ی MB، فرآیند حذف با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیست انجام شد که نتایج در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. از نمودار می‌توان مشاهده کرد که بدون حضور کاتالیست میزان حذف MB برابر با ۷۷ درصد است. این مقدار حذف را می‌توان مربوط به واکنش اکسایش آندی در سطح آند دانست [26]. به منظور بهبود

سطح ۳، ۴ و ۵ بررسی شده است که نتایج در شکل (۶) ارائه شده‌اند. درصد حذف در pH برابر با ۳ در مدت زمان ۶۰ دقیقه تقریباً به ۱۰۰ درصد رسیده است. با توجه به مقدار  $pK_a$  برای ماده‌ی MB که برابر با ۳/۸ است [20]، می‌توان گفت که در سطح pH برابر با ۳، مولکول‌های MB به صورت خنثی در آب حضور دارند. مطابق با نتایج به دست آمده از تعیین مشخصه کاتالیست و مطابق با مقدار بدست آمده  $pH_{pzc}$  برای کاتالیست Ir-ZSM-5 که برابر با ۳/۹ است، می‌توان 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 می‌توان گفت که به دلیل خنثی بودن مولکول‌های MB و بار مثبت سطح ذرات، عملاً جذب الکترواستاتیکی صورت نگرفته و برهم‌کنش‌های ون‌دروالسی، آب‌گریزی و پیوند هیدروژنی وجود دارد [20]. از اینرو، کاهش غلظت MB را می‌توان کاملاً به دلیل رخ دادن واکنش شبه‌الکتروفنتون و اکسایش آندی مرتبط دانست. در این حالت، مولکول‌های  $H_2O_2$  تولید شده به روش الکتروشیمیایی در محلول به داخل شبکه‌ی کاتالیست نفوذ کرده و بعد از واکنش دادن با اجزاء Ir به عنوان سایت فعال به  $OH^\bullet$  تبدیل شده و دوباره از شبکه‌ی زئولیتی خارج می‌شوند به طوریکه با مولکول‌های MB واکنش داده و منجر به تخریب ساختار آن‌ها می‌شوند [21].

عموماً سطح pH برابر با ۳ بهینه‌ترین سطح در واکنش الکتروفنتون در نظر گرفته می‌شود [22]. این امر بدلیل مسائل مختلفی از جمله پایداری  $H_2O_2$ ، پایداری فاز فعال کاتالیست روی پایه و همچنین عدم تشکیل کمپلکس‌های نامطلوب است که معمولاً در pH نزدیک به خنثی تشکیل می‌شوند [23]. با توجه به شکل (۶)، با افزایش pH از ۳ به ۴ مشاهده می‌شود که شدت حذف MB افت پیدا کرده است. با توجه به اینکه مولکول‌های MB در سطح pH برابر با ۴ بار مثبت دارند و ذرات کاتالیستی نیز دارای بار منفی ( $pH > pH_{pzc}$ ) هستند، می‌توان 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  $H_2O_2$

## ۳-۲-۳ تاثیر جریان بین کاتد و آند

جریان گذرنده بین دو الکتروود یکی از پارامترهای اصلی عملیاتی در فرآیند الکتروفتون و فرآیندهای شبه-الکتروفتون است. در این فرآیند، الکترون‌ها با هوا و مولکول آب واکنش داده و هیدروژن پراکسید تولید می‌کنند. در نهایت هیدروژن پراکسید تولید شده توسط فاز فعال کاتالیست به هیدروکسیل تجزیه شده و فرآیند اکسیداسیون ماده‌ی آلاینده صورت می‌گیرد. تاثیر جریان الکتریکی عبوری از دو الکتروود در سه سطح ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌آمپر بر میزان حذف MB در فرآیند شبه الکتروفتون با استفاده از کاتالیست Ir-ZSM-5 بررسی شد (شکل ۸). با افزایش جریان از ۱۰۰ به ۲۰۰ میلی‌آمپر بازده حذف MB چندان تغییری نمی‌کند. دلیل آن کمبود  $OH^{\bullet}$  به دلیل تاثیر مخرب  $H_2O_2$  تولید شده‌ی اضافی در محلول توسط الکتروودها در مقادیر بالای جریان (واکنش ۳) است [30].



اما با افزایش بیشتر جریان از ۲۰۰ به ۳۰۰ میلی‌آمپر طبق شکل (۸) مشاهده می‌شود که بازده حذف بهبود یافته‌است. 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 می‌شود [32]. هو<sup>۱</sup> و همکاران [27] در کار خود به بررسی تاثیر میزان جریان عبوری بر میزان حذف پرداخته‌اند.

آن‌ها به این نتیجه رسیده‌اند که با افزایش جریان، در ابتدا تاثیر مثبتی روند افزایش حذف مشاهده شد. اما بیان نموده‌اند که بعد از میزان مشخصی، هرگونه افزایش در جریان الکتریکی منجر به کاهش درصد حذف ماده‌ی آلاینده از پساب می‌شود. شایان ذکر است که به دلیل مقاومت الکتروود و ماهیت فرسایشی بودن آند، استفاده از جریان بسیار زیاد منجر به تخریب سریع آند می‌شود.

درصد حذف، از کاتالیست Ir-ZSM-5، به عنوان کاتالیست ناهمگن استفاده شد. با افزودن غلظت ۰/۲ گرم بر لیتر از کاتالیست Ir-ZSM-5 افزایش ۲۲ درصدی در مدت زمان ۶۰ دقیقه نسبت به حالت بدون کاتالیست مشاهده می‌شود. این امر بدلیل انجام واکنش شبه الکتروفتون در محلول واکنش و در حضور کاتالیست است. با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۲ به ۰/۶ گرم بر لیتر میزان حذف کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان با آثار مخرب حضور مازاد فاز فعال کاتالیست بر  $OH^{\bullet}$  در محیط واکنش توجیه کرد [27, 28]. همچنین، به هم چسبیدن ذرات کاتالیست در غلظت بالای کاتالیست نیز منجر به کاهش دسترسی به سایت‌های فعال کاتالیست می‌شود. با افزایش بیشتر غلظت کاتالیست به ۱ گرم بر لیتر، میزان حذف کمی بهبود می‌یابد که این امر را می‌توان با توجه به جذب الکترواستاتیکی بین مولکول‌های کاتیونی MB و سطح کاتالیست در pH برابر با ۴ توجیه کرد [29]. با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۶ به ۱ گرم بر لیتر، اثر مثبت افزایش 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 می‌توان گفت که کاتالیست Ir-ZSM-5 تاثیر قابل ملاحظه‌ای در بهبود حذف MB داشته است.

شکل ۷. تاثیر غلظت کاتالیست بر روی درصد حذف MB، سطح pH

محلول واکنش برابر با ۳، میزان جریان عبوری برابر با ۲۰۰ میلی‌آمپر.

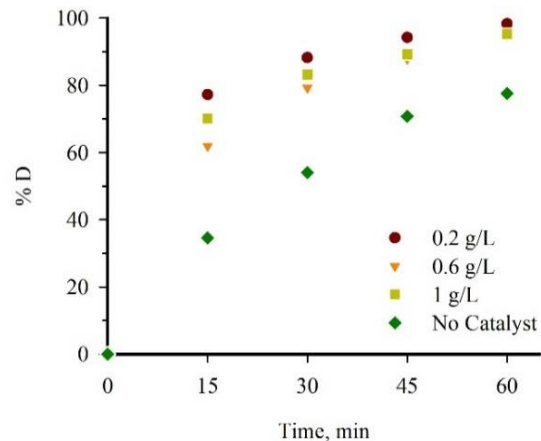


Fig. 7. MB removal efficiency using different amount of Ir-ZSM-5 catalyst. Reaction conditions: pH=3, applied current of 200mA.



قبول کاتالیست Ir-ZSM-5 برای چندین بار استفاده است.

### ۳-۲-۵ سینتیک فرآیند

با استفاده از سینتیک واکنش، ثابت سرعت واکنش را می‌توان محاسبه نمود که مقدار آن برای انجام محاسبات مدل‌سازی و افزایش مقیاس بسیار مهم و اساسی است. به منظور بدست آوردن مدل سینتیکی برای مدل‌سازی رفتار سیستم شبه‌الکتروفتون، فرض می‌شود که حذف MB بیشتر طبق معادله (۴) صورت می‌گیرد.

شکل ۹. قابلیت استفاده دوباره از کاتالیست Ir-ZSM-5 در رنگ‌زادی پساب MB. غلظت کاتالیست برابر با ۰/۶ گرم برلیتر، سطح pH محلول واکنش برابر با ۳، میزان جریان عبوری برابر با ۱۰۰ میلی‌آمپر.

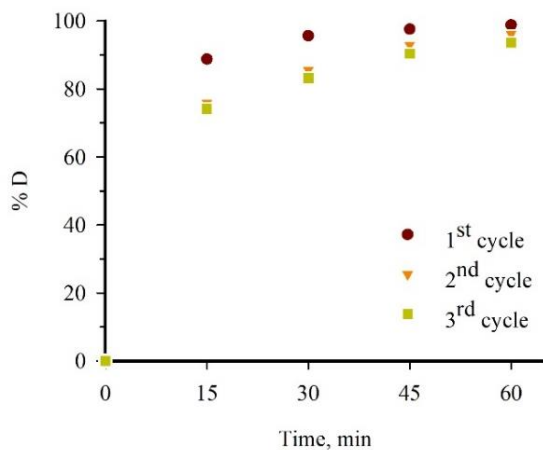
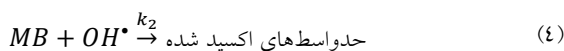


Fig. 9. Reusability of Ir-ZSM-5 catalyst for MB color removal. Reaction conditions: pH=3, applied current of 100 mA, Ir-ZSM-5 concentration of 0.6 gL<sup>-1</sup>.



بنابراین، شدت حذف MB به صورت زیر خواهد بود:

$$-\frac{d[MB]}{dt} = k_2[MB][OH^{\bullet}] \quad (5)$$

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



۳ و ۶ تحت تاثیر خواص مخرب [33](SE) مصرف می‌شوند.

شکل ۸. تاثیر میزان جریان عبوری روی درصد حذف MB. غلظت کاتالیست برابر با ۰/۶ گرم برلیتر، سطح pH محلول واکنش برابر با ۳.

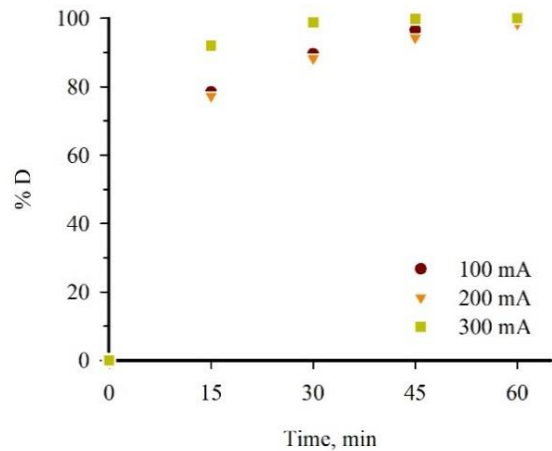


Fig. 8. MB removal efficiency at different applied currents. Reaction conditions: pH=3, Ir-ZSM-5 concentration of 0.6 gL<sup>-1</sup>.

### ۳-۲-۴ قابلیت استفاده 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 ۰/۱ گرم برلیتر کاتالیست، pH برابر با ۴ و میزان جریان ۲۰۰ میلی‌آمپر چندین بار متوالی تست شد. بعد از هر بار استفاده، کاتالیست از محلول نهایی توسط سانتریفیوژ بازیابی شد. احیای کاتالیست در دمای ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت با شیب دمایی ۳ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه صورت گرفت تا گونه‌های آلی جذب شده از سایت‌های فعال کاتالیست حذف شوند. شکل (۹) نشان‌دهنده‌ی عملکرد کاتالیست تازه و کاتالیست احیا 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 می‌توان 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 می‌توان به مسمومیت سایت‌های فعال مرتبط دانست که به دلیل جذب شدن گونه‌های مواد آلی و یا اکسید شدن سایت‌های فعال است. نتایج تاییدکننده‌ی عملکرد پایدار و همچنین ظرفیت قابل

$$-\frac{d[OH^*]}{dt} = 0 \quad (13)$$

شکل ۱۰. سینتیک رنگ‌زادی MB در واکنش شبه الکتروفوتون کاتالیز

شده با استفاده از Ir-ZSM-5.

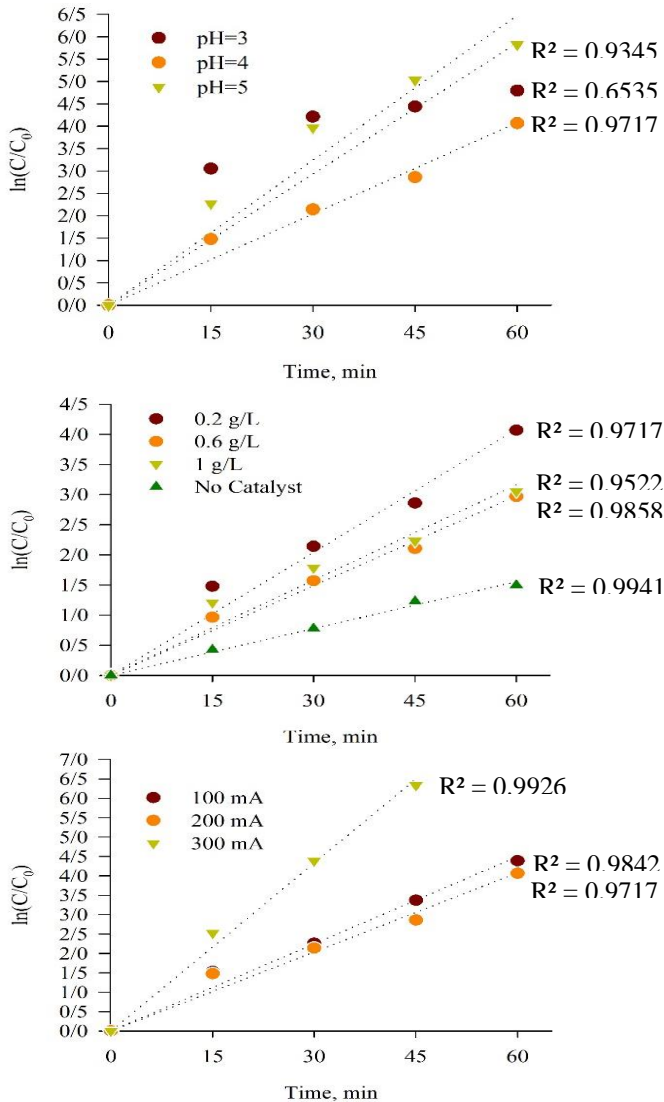


Fig. 10. Kinetics of MB color removal by electro-Fenton like reaction catalyzed by Ir-ZSM-5.

#### ۴- نتیجه گیری

در مطالعه‌ی حاضر، رنگ‌زادی از پساب حاوی MB با استفاده از کاتالیست Ir-ZSM-5 در فرآیند شبه الکتروفوتون بررسی شد. کاتالیست ZSM-5 به روش هیدروترمال سنتز شد و با فلز Ir به عنوان فاز فعال تلقیح شد. مشخصه‌یابی کاتالیست تأیید کننده بلورینگی بالا، سطح ویژه‌ی بالا و توزیع خوب فاز فعال

بنابراین، شدت تغییرات غلظت رادیکال‌های  $OH^*$  را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$-\frac{d[OH^*]}{dt} = k_1[Ir][H_2O_2] - k_2[MB][OH^*] - k_s[SE][OH^*] \quad (7)$$

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

$$[OH^*] = \frac{k_1[Ir][H_2O_2]}{k_2[MB] + k_s[SE]} \quad (8)$$

بنابراین، با جایگذاری معادله (۹) درون (۵) می‌توان نوشت

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

که:

برای غلظت‌های بالای MB، خواهیم داشت:  $k_2[MB] + k_s[SE] \approx k_2[MB]$  که این حالت منجر به سینتیک مرتبه صفر برای سیستم شبه الکتروفوتون خواهد شد. اما، برای حذف موثر MB می‌توان فرض کرد که:

$$k_2[MB] + k_s[SE] \approx k_s[SE] \quad [33]$$

$$\frac{d[MB]}{dt} = -\frac{k_2[k_1[Ir][H_2O_2]]}{k_s[SE]}[MB] \quad (10)$$

و یا:

$$\frac{d[MB]}{dt} = -k_{app}[MB] \quad (11)$$

که در بالا،  $k_{app} = \frac{k_2[k_1[Ir][H_2O_2]]}{k_s[SE]}$  برابر با ثابت ظاهری شدت واکنش است. با انتگرال‌گیری از معادله‌ی (۱۲)، سینتیک شبه درجه اول سیستم الکتروفوتون به صورت زیر بدست خواهد آمد:

$$\ln\left(\frac{[MB]}{[MB]_0}\right) = -k_{app}t \quad (12)$$

که در بالا،  $[MB]_0$  برابر با غلظت اولیه‌ی MB و t زمان واکنش است. نتایج شکل (۱۰) حاکی از همکاری خوب داده‌های آزمایشگاهی با مدل پیشنهادی است. بنابراین می‌توان عنوان نمود که مدل ارائه شده، برای مدل‌سازی در فرآیند شبه الکتروفوتون کاتالیز شده توسط Ir-ZSM-5 مناسب است.

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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 <sup>27</sup>Al 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.

در ساختار کاتالیست بود. سطح pH برابر با ۳، غلظت کاتالیست برابر با ۰/۲ گرم بر لیتر و جریان ۱۰۰ میلی آمپر بهترین بازده حذف MB (۱۰۰٪) را حاصل کردند. با بررسی سینتیک واکنش، مدل شبه درجه‌ی اول بدست آمد که هماهنگی خوبی با داده‌های تجربی داشت. کاتالیست Ir-ZSM-5 سنتز شده دارای ظرفیت بالای استفاده مجدد بود که می‌توان آن را به ویژگی‌های ساختاری مناسب کاتالیست نسبت داد که موجب بازده حذف بالای MB در دورهای دوم و سوم فرآیند شد. نتایج تایید کننده‌ی پتانسیل بالای کاتالیست سنتز شده برای حذف موثر رنگ MB در طول ۶۰ دقیقه براساس فرآیند شبه الکتروفتون بودند.

## References

## ۵- 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 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 Fenton-like degradation of carbamazepine by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with nitrilotriacetic acid. *Chemical Engineering Journal*, 244, 44-49.
- [31] Qiang, Z., Chang, J.-H., Huang, C.-P. 2003. Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> 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 p-chlorophenol 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 photo-electro-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<sup>1\*</sup>, S. Gharibian<sup>2</sup>, Hossein Hazrati<sup>1</sup>

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  $NH_3$ -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.  $N_2$ -adsorption-desorption confirmed mesoporous structure for the synthesized catalyst including 321.1 and 327.3  $m^2/g$  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.  $NH_3$ -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  $pH=3$ ,  $0.2\text{ gL}^{-1}$  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  $550\text{ }^\circ\text{C}$  to remove the adsorbed organic molecules due to adsorption of either MB or its oxidation intermediates. The regenerated catalyst showed 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.