Regression Modeling of Heavy Metals Removal from Oily Wastewater Using Electro-fenton Process

Amir Hossein Manavi[1], Mehrdad Cheraghi[2*], Ali Mahdinia[3], Bahareh Lorestani[2], Soheil Sobhanardakani[2]

1. Ph.D Candidate, Dept. of Environment, Ha.C., Islamic Azad University, Hamedan, Iran
2. Professor, Dept. of Environment, Ha.C., Islamic Azad University, Hamedan, Iran. **(Corresponding Author)** cheraghi_m@iau.ac.ir
3. Professor, Dept. of Ocean Science, Iranian National Institute for Oceanography and Atmospheric Science, Tehran, Iran

Abstract

Background and Objective: Heavy metals are among the most critical pollutants in industrial wastewater due to their toxicity, bioaccumulation, and persistence in the food chain. This study aimed to evaluate the efficiency of the Electro-Fenton process in removing heavy metals (Ni, V, Cd, and Pb) from petroleum wastewater of the Abadan refinery.

Materials and Methods: Experiments were designed using Response Surface Methodology (RSM) with Design-Expert software. The investigated variables included pH (4–6), reaction time (20–70 min), current density (20–60 mA/cm^2), and electrode type (Fe-Fe and Al-Al). Final metal concentrations were measured using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), and regression modeling was applied to predict removal performance.

Results: The findings revealed that the highest removal efficiencies were obtained under optimal conditions (pH = 6, reaction time = 30 min, current density = 60 mA/cm^2, and aluminum electrodes). Under these conditions, removal efficiencies for nickel, vanadium, cadmium, and lead were 81%, 81.3%, 81.8%, and 86.7%, respectively. Statistical analysis showed that pH, reaction time, and electrode type had the most significant effects on the process, and the RSM model accurately predicted the variations ($R^2 \approx 0.9$).

Conclusion: The results demonstrate that the Electro-Fenton process using aluminum electrodes under controlled conditions is an effective method for removing heavy metals from petroleum wastewater and can be applied as an efficient and eco-friendly technology for industrial wastewater treatment.

Keywords: Electro-Fenton, Toxic Elements, Petroleum Wastewater, Response Surface Methodology, Atomic Absorption Spectroscopy

Received: 2025/03/25
Accepted: 2025/06/26
Doi: 10.22038/jreh.2025.91569.1731

Open Access Policy: This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. To view a copy of this licence, visit https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

In Press

مدل‌سازی رگرسیونی حذف فلزات سنگین از پساب نفتی با استفاده از فرآیند الکتروفنتون

امیرحسین معنوی[1]، مهرداد چراغی[2*]، علی مهدی‌نیا[3]، بهاره لرستانی[2]، سهیل سبحان اردکانی[2]

۱. دانشجوی دکتری تخصصی علوم و مهندسی محیط‌زیست، گروه محیط‌زیست، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.
۲. استاد گروه محیط‌زیست، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران. (**نویسنده مسئول**) cheraghi_m@iau.ac.ir
۳. استاد پژوهشکده علوم اقیانوسی، پژوهشگاه ملی اقیانوس‌شناسی و علوم جوی، تهران، ایران.

چکیده

زمینه و هدف: فلزات سنگین به‌دلیل سمیت، پایداری زیستی و تجمع‌پذیری در زنجیرهای غذایی، از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی هستند. این پژوهش با هدف بررسی کارایی فرآیند الکتروفنتون در حذف عناصر سرب، کادمیوم، نیکل و وانادیوم از پساب نفتی پالایشگاه آبادان انجام شد.

مواد و روش‌ها: آزمایش‌ها بر اساس طراحی سطح پاسخ (RSM) و به کمک نرم‌افزار Design-Expert انجام گردید. متغیرهای مورد بررسی شامل pH (۴-۶)، زمان واکنش (۲۰–۷۰ دقیقه)، میزان جریان (۲۰–۶۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع) و با استفاده از دو الکترود آهن و آلومینیم بود. غلظت نهایی فلزات با روش جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری شد و مدل‌سازی رگرسیونی برای پیش‌بینی عملکرد حذف به کار رفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که کارایی حذف فلزات در شرایط بهینه (pH=۶، زمان ۳۰ دقیقه، جریان ۶۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع و استفاده از الکترود آلومینیومی) بیشترین مقدار را داشته است. در این شرایط، نرخ (درصد) حذف برای نیکل، وانادیوم، کادمیوم و سرب به‌ترتیب ۸۱، ۸۱/۳، ۸۱/۸ و ۸۶/۷ به‌دست آمد. تحلیل آماری بیانگر آن بود که pH، زمان واکنش و نوع الکترود بیشترین تأثیر را بر عملکرد فرآیند داشته‌اند و مدل طراحی سطح پاسخ توانست با دقت بالا $R^2 \approx$ ۰/۹ تغییرات را پیش‌بینی کند.

نتیجه‌گیری: یافته‌ها نشان می‌دهد که فرآیند الکتروفنتون با الکترود آلومینیومی در شرایط کنترل‌شده، روشی مؤثر برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های نفتی است و می‌تواند به‌عنوان یک فناوری کارآمد و زیست‌سازگار در تصفیه پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلیدواژه‌ها: الکتروفنتون، عناصر سمی، پساب نفتی، روش سطح پاسخ، جذب اتمی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۱/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۴/۰۵

In Press

مقدمه

آلودگی محیط‌زیست ناشی از فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی یکی از چالش‌های جدی محیط‌زیستی و بهداشتی محسوب می‌شود (۱). فلزات سنگینی مانند سرب[۱]، کادمیوم[۲]، نیکل[۳] و کروم[۴] به‌دلیل پایداری بالا و قابلیت تجمع در اکوسیستم‌های آبی و خاکی، تهدیدی جدی برای سلامت انسان، حیات‌وحش و اکوسیستم‌های طبیعی هستند (۲ و ۳). این فلزات در غلظت‌های بالا سمی بوده و ورود آن‌ها به زنجیره‌ی غذایی می‌تواند منجر به بروز مشکلات جدی بهداشتی ازجمله بیماری‌های عصبی، نارسایی‌های کلیوی و انواع سرطان‌ها شود (۴). با توجه به مقاومت طبیعی این فلزات در برابر تجزیه، حذف آن‌ها از پساب‌های صنعتی، به ویژه پساب‌های نفتی، امری ضروری و پیچیده است (۵).

پساب‌های نفتی علاوه بر فلزات سنگین، حاوی ترکیبات آلی پیچیده و پایدار مانند هیدروکربن‌ها، فنل‌ها و دیگر مواد آلی مقاوم هستند که تجزیه و حذف آن‌ها از محیط‌زیست به‌سادگی امکان‌پذیر نیست (۶). روش‌های سنتی تصفیه، ازجمله ترسیب شیمیایی، فیلتراسیون و جذب سطحی، با محدودیت‌هایی مانند تولید حجم زیاد لجن، هزینه‌های بالا و کارایی پایین در غلظت‌های کم آلاینده‌ها مواجه هستند (۵).

در این راستا، روش‌های الکتروشیمیایی، به‌ویژه فرآیند الکتروفنتون، به‌دلیل توان بالای اکسیداسیون و تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل (•OH) که قدرت بالایی در تجزیه‌ی آلاینده‌ها دارند، به‌عنوان یک گزینه مؤثر برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی مطرح شده‌اند (۷). مطالعات نشان داده‌اند که رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند پیوندهای شیمیایی پیچیده ترکیبات آلی و فلزات سنگین را شکسته و آن‌ها را به ترکیبات ساده‌تر و بی‌ضرر تبدیل کنند (۸). برای مثال، تحقیقات اخیر بیانگر موفقیت این روش در حذف آلاینده‌های پیچیده مانند فنول و فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی است (۹ و ۱۰). این روش ترکیبی از فرآیند الکترولیز و استفاده از پراکسید هیدروژن[۵] است که به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌پردازد. این رادیکال‌ها می‌توانند فلزات سنگین موجود در پساب‌ها را اکسید و حذف کنند.

روش‌های مختلف شیمیایی، زیستی و فیزیکی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها توسعه یافته‌اند (۱۱)، اما فرآیند الکتروفنتون به‌دلیل مزایایی مانند کارایی بالا، توانایی حذف همزمان آلاینده‌های آلی و فلزی و قابلیت تنظیم شرایط عملیاتی، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است (۱۲ و ۱۳). به‌عنوان مثال، مطالعه‌ای توسط نیدش و همکاران (۲۰۲۳) نشان داد که این روش قادر است بیش از ۹۰٪ فلزات سنگین را از پساب‌های صنعتی حذف کند (۱۳). با این‌حال، هم‌چنان نیاز به تحقیقات بیشتر برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و ارائه مدل‌های دقیق پیش‌بینی عملکرد فرآیند احساس می‌شود.

با توجه به افزایش حجم تولید پساب‌های صنعتی، به‌ویژه در صنایع نفت و گاز، توسعه و بهبود روش‌های تصفیه کارآمد، پایدار و مقرون‌به‌صرفه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۱۴). فرآیند الکتروفنتون با توانایی اکسیداسیون پیشرفته و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، روشی کارآمد و اقتصادی برای حذف همزمان آلاینده‌های فلزی و آلی محسوب می‌شود.

این تحقیق با هدف مدلسازی رگرسیونی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی فرآیند الکتروفنتون برای حذف فلزات سنگین از پساب نفتی انجام شده است. انتظار می‌رود نتایج آن بتواند به ارائه‌ی راهکاری مؤثرتر، اقتصادی‌تر و سازگار با محیط‌زیست برای تصفیه پساب‌های صنعتی کمک کند و اثرات مخرب این آلاینده‌ها را کاهش دهد.

روش‌کار

فلزات سنگین مانند نیکل، وانادیوم، کادمیوم و سرب به‌دلیل ویژگی‌های سمی و تجمع‌پذیری خود در محیط‌زیست و سیستم‌های زیستی، به یکی از معضلات مهم در تصفیه پساب‌های صنعتی تبدیل شده‌اند. این تحقیق به بررسی اثرات روش‌های نوین الکتروفنتون[۶] برای حذف این فلزات سنگین از پساب نفتی پالایشگاه آبادان می‌پردازد. در این مطالعه به‌منظور

---

[1] Pb
[2] Cd
[3] Ni
[4] Cr
[5] H_2O_2
[6] Electro-Fenton

In Press

حذف فلزات سنگین نیکل، وانادیوم، کادمیوم و سرب از پساب نفتی، از روش الکتروفنتون استفاده شده است. این روش به‌دلیل قابلیت بالا در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، به‌عنوان یک راهکار نوین در تصفیه پساب صنعتی به کار گرفته شده است. این بخش شامل توصیف مراحل تحقیق ازجمله آماده‌سازی نمونه‌ها، فرآیند الکتروفنتون و اندازه‌گیری کارایی حذف فلزات است.

آماده‌سازی نمونه‌های پساب نفتی

نمونه‌های پساب مورد استفاده در این پژوهش از پالایشگاه آبادان و از پساب خروجی نهایی واحد تصفیه جمع‌آوری شدند تا نمونه‌هایی نماینده از وضعیت واقعی آلاینده‌های فلزی در جریان‌های مختلف پالایشگاهی به‌دست آید. در این فرآیند، نمونه‌برداری به‌صورت ترکیبی جریان‌تناسبی ۲۴ ساعته برای جریان‌های متغیر و به‌صورت نمونه‌گیری لحظه‌ای برای نقاط خاص فرایندی انجام شد. برای هر نقطه سه تکرار نمونه‌برداری به‌منظور افزایش دقت و اطمینان از قابلیت تکرار نتایج در نظر گرفته شد. تجهیزات نمونه‌برداری شامل بطری‌های پلی‌اتیلن اسیدشویی‌شده، پمپ نمونه‌گیر و فیلترهای ۰/۴۵ میکرون برای جداسازی بخش محلول فلزات بود و نمونه‌ها بلافاصله پس از برداشت با دقت کدگذاری و در فرم زنجیره نگهداری ثبت شدند.

در مرحله‌ی آماده‌سازی، نمونه‌ها پس از فیلترشدن برای حذف ذرات‌معلق، با اسیدنیتریک غلیظ[1] تا pH کمتر از ۲ پایدارسازی شدند تا از رسوب یا تغییر شیمیایی فلزات جلوگیری شود. سپس در دمای حدود چهار درجه‌ی سلسیوس در کول‌باکس حاوی یخ نگهداری و حداکثر طی سه ساعت به آزمایشگاه منتقل گردیدند. بخشی از پارامترهای فیزیکی ازجمله pH، دما و کدورت بلافاصله در محل اندازه‌گیری شد تا از تغییرات احتمالی ناشی از زمان و دما جلوگیری گردد. برای کنترل کیفیت نمونه‌برداری، از نمونه‌های تکراری و نمونه‌های بلانک میدانی برای اطمینان از عدم آلودگی در حین برداشت استفاده شد.

در آزمایشگاه، نمونه‌ها ثبت و کدگذاری شده و بخشی از آن‌ها برای سنجش فلزات سنگین سرب، کادمیون، نیکل، وانادیوم و سایر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی مراحل نمونه‌برداری، نگهداری و انتقال مطابق با استانداردهای روش‌های آزمون آب و فاضلاب (۳) انجام شد تا صحت و دقت داده‌ها در تحلیل‌های بعدی تضمین شود.

اجرای فرآیند الکتروفنتون

فرآیند الکتروفنتون به‌عنوان روشی کارآمد برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با قابلیت اکسیداسیون بالا استفاده شد. در این روش، الکترودهای آند و کاتد به محلول پساب اضافه شدند و جریان الکتریکی از سیستم عبور داده شد.

آماده‌سازی الکترولیت: محلول حاوی یون‌های Fe^{2+} به‌عنوان کاتالیست به محلول اضافه شد. در پایلوت مورد نظر الکترودهای آلومینیوم در فرآیند انعقاد الکتریکی و الکترودهای آهن و آلومینیوم برای الکتروفنتون به‌ترتیب با ابعاد ۵۰ × ۱۰ × ۰/۱ سانتی‌متر استفاده می‌شود. آند و کاتد به‌صورت عمودی و موازی با یکدیگر با فاصله بین دو سانتی‌متر قرار گرفت. در هر مرحله آهن به‌عنوان آند و کاتد، آهن آند و آلومینیوم کاتد و آلومینیوم به‌صورت آند و آهن به‌عنوان کاتد چهار مرحله از متغیر الکترودها را تعیین می‌کند.

در این تحقیق، مقدار تزریق پراکسیدهیدروژن بر اساس شرایط بهینه‌ی فرآیند الکتروفنتون و به‌منظور دستیابی به بیشترین کارایی حذف فلزات سنگین تنظیم شد. دوز تزریق H_2O_2 توسط دوزینگ‌پمپ به‌صورت پیوسته به راکتور افزوده شد و غلظت آن در محدوده ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌مول در لیتر متغیر بود. در آزمایش‌های اولیه، نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن برابر ۱۰:۱ در نظر گرفته شد و به‌تدریج تا نسبت ۲۰:۱ افزایش یافت تا شرایط بهینه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل حاصل شود.

استفاده از الکترودهای آهن-آهن (Fe-Fe)

در این تحقیق، یکی از ترکیب‌های الکترودی مورد استفاده، الکترودهای آهن به‌عنوان آند و کاتد بود. این انتخاب به‌دلیل ویژگی‌های اکسیدکنندگی آهن و قابلیت تولید یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در محلول پساب است که به شکل کارآمدی می‌توانند با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش داده و آلاینده‌های فلزی را اکسید و حذف کنند. الکترودهای آهن به‌ویژه در شرایطی که نیاز به افزایش نرخ واکنش اکسیداسیون وجود دارد، مناسب هستند و با تولید هیدروکسیدهای آهن باعث انعقاد و رسوب‌گذاری فلزات سنگین می‌شوند.

استفاده از الکترودهای آلومینیوم-آلومینیوم (Al-Al)

[1] HNO_3

In Press

ترکیب دیگر الکترودی مورد استفاده، آلومینیوم به‌عنوان آند و کاتد بود. الکترودهای آلومینیوم با انتشار یون‌های Al^{3+} در محلول، باعث تشکیل هیدروکسیدهای آلومینیوم می‌شوند که نقش منعقدکننده طبیعی را ایفا کرده و ذرات معلق و فلزات سنگین را جذب و حذف می‌کنند. این فرآیند نه‌تنها باعث حذف شیمیایی فلزات می‌شود، بلکه به کنترل pH و افزایش شفافیت پساب نیز کمک می‌کند. استفاده از آلومینیوم به‌ویژه در شرایطی که نیاز به کاهش کدورت و تثبیت فلزات حل شده وجود دارد، مزیت قابل توجهی دارد و ترکیب آن با فرآیند الکتروفنتون می‌تواند کارایی کلی حذف فلزات سنگین را افزایش دهد.

سیم‌های مسی در یک انتها به منبع برق مستقیم[1] و در انتهای دیگر توسط گیره‌های الکتریکی به الکترودها متصل خواهد شد. سپس جریان پیش‌بینی‌شده به آند و کاتد غوطه‌ور در مخزن اعمال خواهد شد. جریان و جریان سلول به‌صورت دوره‌ای با استفاده از مولتی‌متر اندازه‌گیری خواهد شد. محلول با استفاده از یک همزن مغناطیسی با سرعت ثابت به‌طور مداوم هم زده شد. pH فاضلاب با استفاده از pHمتر اندازه‌گیری و با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال و اسید سولفوریک تنظیم شد. بازه pH به‌صورت خنثی، اسیدی و بازی آزمایش خواهد شد. در شرایط آزمایشی مورد نیاز، نمونه‌ها از راکتور EC جمع‌آوری و با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر شدند. از دوزینگ پمپ برای تزریق پراکسید هیدروژن (H_2O_2) استفاده خواهد شد. صفحات الکترود قبل از هر بار اجرا با شستشو با آب مقطر به‌صورت فیزیکی تمیز شده و به‌دلیل کاهش کیفیت و هم‌چنین پس از هر دو بار اجرا تعویض خواهد شد. کارایی حذف فلزات سنگین و مصرف انرژی راکتور EC به‌ترتیب تحت شرایط مختلف مانند pH، فاصله بین الکترودها و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. بازه‌ی pH شامل بازه ۴ تا ۶ بود.

زمان و جریان: زمان واکنش در چهار سطح مختلف (۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ دقیقه) و جریان در سه سطح (۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع) تنظیم شد.

نوع الکترودها: دو نوع الکترود Fe-Fe و Al-Al به‌طور جداگانه و ترکیبی در فرآیند EC استفاده می‌شود.

برای طراحی آزمایش با روش‌شناسی سطح پاسخ[2]، میزان متغیرهای مورد آزمایش استخراج شد. در **جدول ۱** نتایج خروجی نرم‌افزار Design-Expert نشان شده است.

جدول ۱. نتایج طراحی آزمایش بر اساس متغیرهای تحقیق

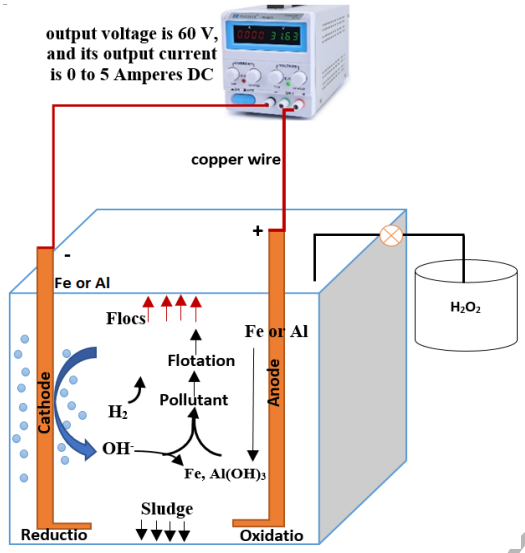
ردیف	pH	زمان (دقیقه)	جریان (mA/Cm^2)	الکترود
۱	۶	۲۰	۴۰	Fe-Fe
۲	۵	۵۰	۴۰	Fe-Fe
۳	۴	۵۰	۶۰	Al-Al
۴	۵	۷۰	۲۰	Fe-Fe
۵	۴	۲۰	۲۰	Fe-Fe
۶	۶	۳۰	۶۰	Al-Al
۷	۶	۷۰	۲۰	Al-Al
۸	۴	۷۰	۴۰	Fe-Fe
۹	۶	۷۰	۶۰	Fe-Fe
۱۰	۴	۲۰	۶۰	Al-Al
۱۱	۴	۲۰	۲۰	Al-Al

جریان برق مستقیم با جریان ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع به الکترودها اعمال می‌شود. در طول آزمایش، محلول تحت همزن مغناطیسی با سرعت ثابت قرار خواهد گرفت. شکل (۱) نحوه عملکرد فرایند الکتروفنتون با الکترودهای فلزی را نشان می‌دهد. این شکل شمتاتیک پایلوت آزمایشگاهی تحقیق بود.

[1] Direct current

[2] Response Surface Methodology (RSM)

In Press



شکل ۱. واکنش‌های الکتروفنتون و فرآیند تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و نقش الکترودها

۲-۱- اندازه‌گیری کارایی حذف فلزات سنگین

برای ارزیابی کارایی حذف فلزات سنگین، پس از پایان فرآیند الکتروفنتون، نمونه‌های پساب برای اندازه‌گیری نهایی آماده شدند. در این بخش، از تکنیک‌های زیر استفاده شد:

اسپکتروفتومتری جذب اتمی: در این پژوهش، به‌منظور اندازه‌گیری دقیق غلظت فلزات سنگین Ni، V، Cd و Pb در نمونه‌های پساب نفتی، از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی مدل شعله‌ای استفاده شد. روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای بر پایه اندازه‌گیری میزان جذب نور توسط اتم‌های آزاد شده از عنصر مورد نظر در یک شعله استوار است. در این روش، نمونه مایع پس از رقیق‌سازی و آماده‌سازی مناسب، به درون شعله هوا – استیلن تزریق می‌شود؛ در اثر دمای بالای شعله، فلزات موجود به اتم‌های آزاد تبدیل می‌شوند و هر عنصر در طول موج ویژه خود تابش جذب می‌کند. شدت جذب نوری که در طول موج اختصاصی هر عنصر (۲۳۲ نانومتر برای Ni، ۲۸۳/۳ نانومتر برای Pb، ۲۲۸/۸ نانومتر برای Cd و ۳۱۸/۵ نانومتر برای V) اندازه‌گیری می‌شود، متناسب با غلظت آن در نمونه است. برای هر عنصر از لامپ‌های کاتدی ویژه استفاده شد و پیش از اندازه‌گیری نمونه‌ها، منحنی استاندارد با محلول‌های استاندارد مرجع در محدوده غلظتی مشخص تهیه گردید. با توجه به ماهیت پساب نفتی و غلظت نسبتاً متوسط فلزات، روش شعله‌ای به‌دلیل دقت مناسب، هزینه‌ی پایین‌تر و سهولت کاربری نسبت به روش کوره گرافیتی انتخاب شد. تمامی اندازه‌گیری‌ها مطابق با دستورالعمل‌های استاندارد (۳) و تحت شرایط کنترل‌شده آزمایشگاهی انجام گرفت.

اندازه‌گیری pH و کدورت: برای بررسی تغییرات pH و کاهش کدورت پساب در طی فرآیند، اندازه‌گیری‌های لازم انجام شد.

برای تحلیل روابط میان متغیرهای فرایندی و کارایی حذف فلزات سنگین، از مدل رگرسیون چندگانه خطی استفاده شد. این مدل آماری امکان بررسی تأثیر همزمان چندین متغیر مستقل (ازجمله pH، زمان واکنش، نوع الکترود و چگالی جریان الکتریکی) بر یک یا چند متغیر وابسته (مانند درصد حذف فلزات سنگین Ni، V، Cd و Pb) را فراهم می‌کند.

در این روش، فرض بر آن است که رابطه‌ای خطی بین متغیرهای مستقل و متغیر وابسته وجود دارد که به‌صورت زیر بیان می‌شود: معادله (۱)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots . + \beta_n X_n + \varepsilon$$

که در آن:

- Y: متغیر وابسته (مانند درصد حذف فلز)
- $X_1, X_2, \ldots, X_n$: متغیرهای مستقل (مانند pH، زمان، نوع الکترود، جریان)
- β_0: عرض از مبدأ

In Press

- $\beta_1,...,\beta_n$: ضرایب رگرسیون که نشان‌دهنده‌ی تأثیر هر متغیر مستقل بر متغیر وابسته‌اند
- ε: خطای تصادفی مدل

پیش از اجرای مدل، فرضیات اصلی مدل رگرسیون ازجمله نرمال‌بودن باقی‌مانده‌ها، نبود هم‌خطی چندگانه و یکنواختی واریانس خطاها بررسی می‌شوند (۱۵). برای تحلیل داده‌ها، از نرم‌افزار SPSS 26 استفاده شد و سطح معنی‌داری $p<۰/۰۵$ به‌عنوان معیار پذیرش اثرگذاری متغیرها در نظر گرفته شد.

استفاده از رگرسیون چندگانه به‌دلیل سادگی، قابلیت تفسیر آسان و توانایی در مدل‌سازی داده‌های تجربی رایج بوده و در مطالعات مشابه در حوزه‌ی حذف آلاینده‌های آب نیز مورد استفاده قرار گرفته است (۱۶ و ۱۷).

محاسبه کارایی حذف

فرضیات اصلی مدل (نرمال‌بودن باقی‌مانده‌ها، نبود هم‌خطی، یکنواختی واریانس خطاها) قبل از اجرای مدل بررسی شدند. تحلیل داده‌ها با نرم‌افزار SPSS 26 انجام شد و سطح معنی‌داری $p<۰/۰۵$ در نظر گرفته شد.

تکرار آزمایش‌ها و خطا: تمامی آزمایش‌ها حداقل سه تکرار مستقل داشتند تا قابلیت اطمینان نتایج افزایش یابد.

کارایی حذف فلزات سنگین: کارایی حذف فلزات سنگین از طریق مقایسه غلظت فلزات در پساب ورودی و خروجی محاسبه خواهد شد. هم‌چنین تأثیر هر یک از عوامل pH، زمان، جریان ورودی و نوع الکترود) بر میزان حذف فلزات بررسی خواهد شد. انتظار می‌رود که استفاده از روش‌های الکتروفنتون به‌طور مؤثری فلزات سنگین مورد مطالعه را از پساب‌های صنعتی حذف کند. هم‌چنین، پیش‌بینی می‌شود که شرایط pH، زمان واکنش و نوع الکترودها تأثیر قابل توجهی بر میزان حذف فلزات سنگین داشته باشند.

یافته‌ها

حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی یکی از چالش‌های بزرگ در حوزه محیط‌زیست است که تأثیر زیادی بر سلامت انسانی و اکوسیستم‌های آبی دارد. استفاده از روش‌های نوین مانند الکتروفنتون در فرایندهای تصفیه‌ی پساب‌های آلوده به فلزات سنگین به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق، تأثیر چهار متغیر مهم بر فرآیند حذف فلزات سنگین شامل نیکل، وانادیوم، کادمیوم و سرب از پساب‌های صنعتی با استفاده از روش الکتروفنتون و الکترودهای مختلف Fe-Fe و Al-Al بررسی شد. متغیرهای آزمایشی عبارت بودند از pH (۴ الی ۶)، زمان واکنش (۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ دقیقه)، جریان (۲۰، ۴۰، ۶۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع) و نوع الکترود (Fe-Fe و Al-Al).

تحلیل‌های آماری

در این بخش، نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده برای حذف فلزات سنگین در شرایط مختلف ارائه می‌شود. برای هر فلز، غلظت اولیه و نهایی در شرایط مختلف آزمایش مشخص شده است. **جدول ۲** به تفکیک درصد حذف هر فلز تحت شرایط مختلف نشان داده می‌شود.

جدول ۲. درصد حذف عنصر نیکل

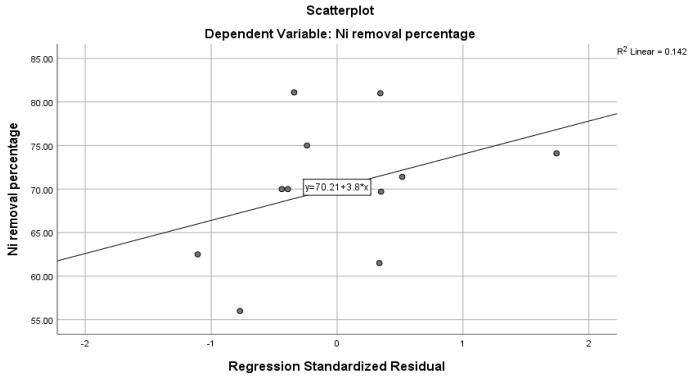
شرایط آزمایشی	pH	زمان (دقیقه)	جریان (میلی آمپر بر سانتیمتر مربع)	نوع الکترود	غلظت اولیه (mg/L)	غلظت نهایی (mg/L)	نرخ حذف (%)	میانگین	انحراف معیار	انحراف از میانگین
۱	۶	۲۰	۴۰	Fe-Fe	۱۰	۲/۵	۷۵	۷۰/۲	۷/۸	۲/۳۵
۲	۵	۵۰	۴۰	Fe-Fe	۱۲	۳/۶	۷۰			
۳	۴	۵۰	۶۰	Al-Al	۱۴	۴	۷۱/۴			
۴	۵	۷۰	۲۰	Fe-Fe	۱۱/۵	۳	۷۴/۱			
۵	۴	۲۰	۲۰	Fe-Fe	۱۳	۵	۶۱/۵			

In Press

۶	۶	۳۰	۶۰	Al-Al	۱۰/۵	۲	۸۱	
۷	۶	۷۰	۲۰	Al-Al	۱۰	۳	۷۰	
۸	۴	۷۰	۴۰	Fe-Fe	۱۲	۴/۵	۶۲/۵	
۹	۶	۷۰	۶۰	Fe-Fe	۹/۵	۱/۸	۸۱/۱	
۱۰	۴	۲۰	۶۰	Al-Al	۱۳/۲	۴	۶۹/۷	
۱۱	۴	۲۰	۲۰	Al-Al	۱۲/۵	۵/۵	۵۶	

در شرایط pH بالاتر (۶)، کارایی حذف فلز نیکل نسبت به pH پایین‌تر (۴) افزایش یافته است که بیانگر تأثیر مثبت محیط قلیایی بر فرآیند حذف است. هم‌چنین، زمان‌های واکنش طولانی‌تر مانند ۵۰ و ۷۰ دقیقه در مقایسه با زمان‌های کوتاه‌تر (۲۰ دقیقه)، عملکرد بهتری در کاهش غلظت نیکل داشته‌اند. استفاده از الکترودهای Al-Al نیز به‌طور کلی موجب افزایش کارایی حذف نسبت به الکترودهای Fe-Fe شده است. علاوه‌بر این، اعمال جریان بالاتر (۶۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع) منجر به بهبود قابل توجهی در کارایی حذف نیکل گردیده است.

شکل ۲ نمودار پراکنش رگرسیونی حذف فلز نیکل را برای تمامی متغیرهای مدل نشان می‌دهد. در این نمودار، محور افقی بیانگر باقیمانده‌های استاندارد رگرسیونی و محور عمودی نشان‌دهنده درصد حذف نیکل از پساب است. معادله‌ی خط رگرسیونی $y = 70.21+3.8x$ و مقدار ضریب تعیین $R^2 = ۰/۱۴۲$ بیانگر وجود رابطه‌ای مثبت اما بسیار ضعیف بین متغیرهای مدل و میزان حذف نیکل است.



شکل ۲. نمودار رگرسیونی حذف نیکل برای همه متغیرها

تحلیل نتایج نشان داد که زمان واکنش و نوع الکترود قوی‌ترین تأثیر را بر کارایی حذف نیکل دارند، به‌طوری‌که ۹۲/۸٪ و ۹۹/۵٪ از تغییرات مربوطه را توضیح می‌دهند. جریان نیز با توضیح ۶۴/۷٪ از تغییرات، تأثیر متوسطی دارد و افزایش آن باعث بهبود کارایی می‌شود. در مقابل، pH با ضریب تعیین ۴۲/۱٪ کمترین تأثیر را داشت اما افزایش آن هم‌چنان موجب بهبود نسبی کارایی حذف نیکل می‌شود. بنابراین، بهینه‌سازی زمان واکنش و انتخاب مناسب نوع الکترود می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی کارایی حذف نیکل را افزایش دهند، در حالی‌که تنظیم جریان و pH به‌عنوان عوامل مکمل نقش مهمی ایفا می‌کنند. در نهایت معادله رگرسیونی حذف نیکل با توجه به **جدول ۳** به صورت زیر بود.

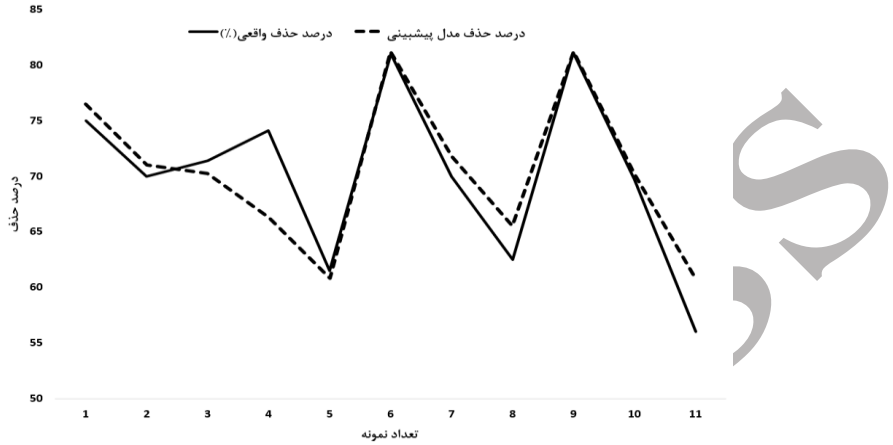
جدول ۳. نتایج معادلات رگرسیونی حذف نیکل

	B	Sig.
(Constant)	۳۴/۱۵	**۰/۰۰۵**
pH	۵/۴۸۴	**۰/۰۱۵**
Time(minute)	۰/۰۳۵	**۰/۵۵۱**
Voltage (mA/cm2)	۰/۲۳۶	**۰/۰۱۵**
Electrode	-۱/۲۹	**۰/۶۱۸**

در نتیجه مقادیر Sig معادله به‌صورت زیر است:

Y_{Ni} =pH (5.484) +voltage (0.236) +34.149

با توجه به **شکل ۳** در بررسی خطای مدل در فلز نیکل، در نقاط ۱، ۲، ۵، ۶، ۹ و ۱۰ مقادیر پیشبینی بسیار نزدیک مقادیر واقعی است. در نقاطی که مقادیر pH = ۶ و جریان در حدود ۶۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع بوده، خطای مدل بسیار کمتر شده است.



شکل ۳. نمودار مقایسه درصد حذف بین داده واقعی و مدل پیشبینی در فلز نیکل

جدول ۴ نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) را برای مدل رگرسیونی چندگانه خطی نشان می‌دهد که برای بررسی تأثیر متغیرهای فرایندی شامل pH، زمان واکنش، جریان و نوع الکترود بر کارایی حذف فلز نیکل در پساب نفتی استفاده شده است. پارامترهای کلیدی شامل مجموع مربعات، درجات آزادی (df)، میانگین مربعات، آماره F و سطح معنی‌داری (Sig.) هستند.

جدول ۴. نتایج آنالیز واریانس برای مدل رگرسیونی پیش‌بینی حذف عنصر نیکل با استفاده از فرآیند الکتروفنتون

ANOVA[a] (Ni)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Regression	۵۲۵/۳۸	۴	۱۳۱/۳۵	۹/۰۸۹	۰/۰۱
Residual	۸۶/۷۰۴	۶	۱۴/۴۵		
Total	۶۱۲/۰۸۹	۱۰			

نتایج ANOVA نشان می‌دهد که مدل رگرسیونی برای پیش‌بینی کارایی حذف نیکل معنادار است. این مقدار سطح معنی‌داری کمتر از ۰/۰۵ است، که بیانگر آن است که حداقل یکی از متغیرهای مستقل تأثیر قابل توجهی بر کارایی حذف نیکل دارد. مجموع مربعات رگرسیون نسبت به مجموع مربعات خطا بالاتر است، که نشان‌دهنده‌ی تناسب خوب مدل با داده‌های تجربی است. بنابراین، می‌توان گفت که متغیرهای pH، زمان واکنش، جریان و نوع الکترود نقش مهمی در بهبود عملکرد حذف نیکل در فرآیند الکتروفنتون دارند. **جدول ۵** درصد حذف فلز وانادیوم در متغیرهای مختلف به همراه غلظت نهایی و انحراف معیار داده ها را نشان می‌دهد.

جدول ۵. درصد حذف عنصر وانادیوم

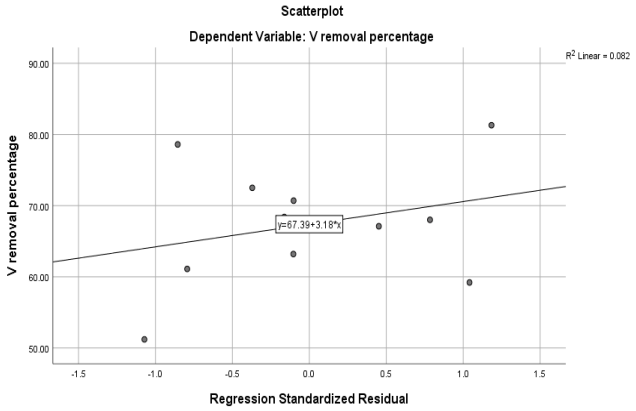
شرایط آزمایشی	pH	زمان (دقیقه)	جریان (میلی آمپر	نوع الکترود	غلظت اولیه (mg/L)	غلظت نهایی (mg/L)	نرخ حذف (%)	میانگین	انحراف معیار	انحراف از میانگین

							بر سانتیمتر مربع)			
۱	۶	۲۰	۴۰	Fe-Fe	۸	۲/۲	۷۲/۵			
۲	۵	۵۰	۴۰	Fe-Fe	۹/۵	۳	۶۸/۴			
۳	۴	۵۰	۶۰	Al-Al	۱۰	۳/۲	۶۸			
۴	۵	۷۰	۲۰	Fe-Fe	۸/۲	۲/۷	۶۷/۱			
۵	۴	۲۰	۲۰	Fe-Fe	۹/۸	۴	۵۹/۲			
۶	۶	۳۰	۶۰	Al-Al	۸/۳	۱/۵	۸۱/۳	۶۷/۴	۸/۶	۲/۶
۷	۶	۷۰	۲۰	Al-Al	۷/۵	۲/۲	۷۰/۷			
۸	۴	۷۰	۴۰	Fe-Fe	۹/۵	۳/۵	۶۳/۲			
۹	۶	۷۰	۶۰	Fe-Fe	۷	۱/۵	۷۸/۶			
۱۰	۴	۲۰	۶۰	Al-Al	۹	۳/۵	۶۱/۱			
۱۱	۴	۲۰	۲۰	Al-Al	۸/۶	۴/۲	۵۱/۲			

مشابه نتایج مربوط به نیکل، شرایط pH بالا (۶) به‌طور کلی بهترین کارایی را در حذف وانادیوم نشان داده‌اند که بیانگر تأثیر مثبت محیط قلیایی بر فرآیند حذف این فلز نیز است. هم‌چنین، افزایش مدت زمان واکنش به ۷۰ دقیقه موجب بهبود قابل توجه در درصد حذف وانادیوم گردیده است. استفاده از الکترود آلومینیومی در اغلب شرایط نسبت به الکترود آهنی عملکرد بهتری از خود نشان داده و کارایی حذف را افزایش داده است. به‌علاوه، جریان بالاتر (۶۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع) نیز باعث بهبود عملکرد سیستم و افزایش بازده حذف وانادیوم شده است.

شکل ۴ نمودار پراکنش رگرسیونی حذف فلز وانادیوم را برای تمامی متغیرهای مدل نشان می‌دهد. در این نمودار، محور افقی بیانگر باقیمانده‌های استاندارد رگرسیونی و محور عمودی نشان‌دهنده درصد حذف وانادیوم است. معادله‌ی خط رگرسیونی $y = 67.39+3.18x$ و مقدار ضریب تعیین $R^2 = ۰/۰۸۲$ بیانگر وجود رابطه‌ای مثبت اما بسیار ضعیف بین متغیرهای مدل و میزان حذف وانادیوم است. مقدار پایین R^2 نشان می‌دهد که تنها حدود ۸/۲٪ از تغییرات درصد حذف وانادیوم توسط متغیرهای ورودی مدل قابل تبیین است، در حالی‌که سایر عوامل مؤثر در حذف فلز احتمالاً ماهیت غیرخطی یا تعاملی دارند. این موضوع می‌تواند ناشی از پیچیدگی رفتار شیمیایی وانادیوم در محیط پساب نفتی، تغییرات pH، زمان تماس، ولتاژ اعمال‌شده و تأثیر هم‌زمان واکنش‌های اکسایش–احیا در فرآیند الکتروفنتون باشد.

با توجه به **جدول ۶** معادله رگرسیونی حذف وانادیوم به صورت زیر بود.



شکل ۴. نمودار رگرسیونی حذف وانادیوم برای همه‌ی متغیرها

جدول ۶. نتایج معادلات رگرسیونی حذف وانادیوم

In Press

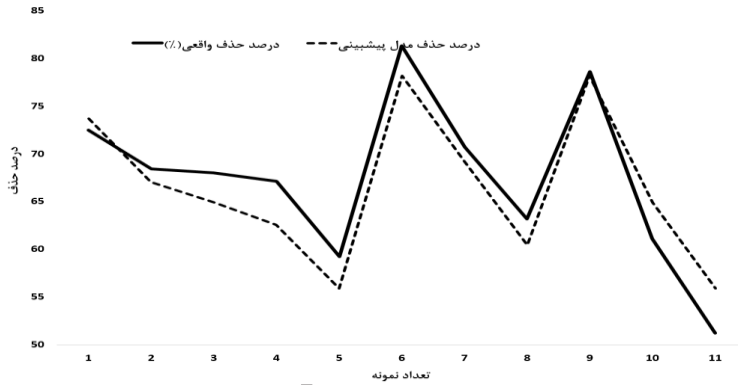
	B	Sig.
(Constant)	۲۴/۸۴۲	۰/۰۰۹
pH	۶/۶۴۱	۰/۰۰۱
Time(minute)	۰/۰۶۳	۰/۲۲۹
Voltage (mA/cm2)	۰/۲۲۵	۰/۰۰۸
Electrode	-۱/۲۷۹	۰/۵۵۶

در نتیجه مقادیر Sig معادله به‌صورت زیر است:

Y_V = pH (6.641) + voltage (0.225) +24.842

با توجه به **شکل ۵** شش و نه کمترین خطای دل پیشبینی را دارا بوده‌اند. با توجه به مقادیر متغیرهای این دو نقطه و سایر نقاط دیگر با کمترین خطای پیشبینی می‌توان نتیجه گرفت pH و جریان دو متغیر تأثیر گذار هستند.

این جدول نتایج آنالیز واریانس برای مدل رگرسیونی چندگانه خطی را نشان می‌دهد که برای بررسی تأثیر متغیرهای فرآیندی شامل pH، زمان واکنش، جریان و نوع الکترود بر کارایی حذف فلز وانادیوم در پساب نفتی به کار رفته است. پارامترهای کلیدی شامل مجموع مربعات[1]، درجات آزادی، میانگین مربعات[2] ، آماره‌ی F و سطح معنی‌داری هستند.



شکل ۵. نمودار مقایسه درصد حذف بین داده واقعی و مدل پیشبینی در فلز وانادیوم

جدول ۷ نتایج آنالیز واریانس مدل رگرسیونی مربوط به پیش‌بینی میزان حذف فلز وانادیوم در فرآیند الکتروفنتون را نشان می‌دهد.

جدول ۷. نتایج آنالیز واریانس برای مدل رگرسیونی پیش‌بینی حذف عنصر وانادیوم با استفاده از فرآیند الکتروفنتون

ANOVA[a](V)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Regression	۶۸۳/۳۰۲	۴	۱۷۰/۸۲۶	۱۶/۸۸۴	۰/۰۰۲
Residual	۶۰/۷۰۷	۶	۱۰/۱۱۸		
Total	۷۴۴/۰۰۹	۱۰			

نتایج آزمون ANOVA نشان می‌دهد که مدل رگرسیونی برای پیش‌بینی کارایی حذف وانادیوم معنادار است. مقدار سطح معنی‌داری کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که حداقل یکی از متغیرهای مستقل تأثیر قابل توجهی بر کارایی حذف وانادیوم دارد. مجموع مربعات رگرسیون به‌طور قابل توجهی بیشتر از مجموع مربعات خطا است، که نشان‌دهنده تناسب خوب مدل با

[1] Sum of Squares
[2] Mean Square

داده‌های تجربی است. بنابراین، متغیرهای pH، زمان واکنش، جریان و نوع الکترود نقش مهمی در بهبود عملکرد حذف وانادیوم از پساب‌های نفتی دارند.

جدول ۸ غلظت نهایی، انحراف معیار داده‌ها و همچنین درصد حذف فلز کادمیوم و میانگین آن را از پساب نسبت به متغیرهای مختلف به همراه را نشان می‌دهد.

جدول ۸. درصد حذف عنصر کادمیوم

شرایط آزمایشی	pH	زمان (دقیقه)	جریان (میلی آمپر بر سانتیمتر مربع)	نوع الکترود	غلظت اولیه (mg/L)	غلظت نهایی (mg/L)	نرخ حذف (%)	میانگین	انحراف معیار	انحراف از میانگین
۱	۶	۲۰	۴۰	Fe-Fe	۵	۱/۲	۷۶	۶۷/۸	۱۰/۴۸	۳/۱۶
۲	۵	۵۰	۴۰	Fe-Fe	۶/۲	۱/۵	۷۵/۸			
۳	۴	۵۰	۶۰	Al-Al	۶/۵	۲	۶۹/۲			
۴	۵	۷۰	۲۰	Fe-Fe	۶	۱/۸	۷۰			
۵	۴	۲۰	۲۰	Fe-Fe	۶/۳	۲/۸	۵۵/۶			
۶	۶	۳۰	۶۰	Al-Al	۵/۵	۱	۸۱/۸			
۷	۶	۷۰	۲۰	Al-Al	۵/۲	۱/۴	۷۳/۱			
۸	۴	۷۰	۴۰	Fe-Fe	۶	۲/۵	۵۸/۳			
۹	۶	۷۰	۶۰	Fe-Fe	۴/۸	۱	۷۹/۲			
۱۰	۴	۲۰	۶۰	Al-Al	۶/۴	۲	۶۸/۸			
۱۱	۴	۲۰	۲۰	Al-Al	۶/۲	۳/۲	۴۸/۴			

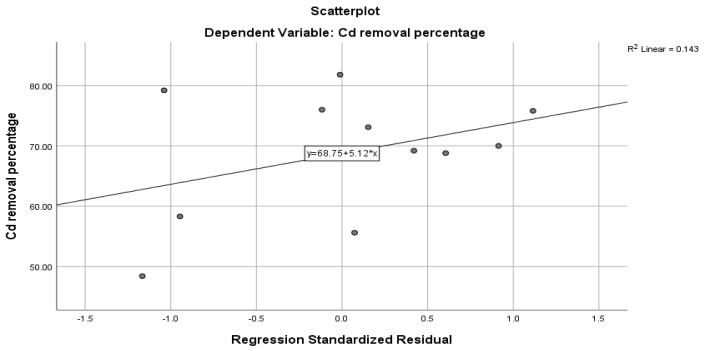
مشابه سایر فلزات مورد بررسی، شرایط pH بالاتر باعث بهبود قابل توجهی در عملکرد حذف کادمیوم شد که نشان‌دهنده‌ی نقش مؤثر محیط قلیایی در فرآیند حذف این فلز است. هم‌چنین، استفاده از الکترود آلومینیومی و اعمال جریان بالاتر موجب افزایش چشمگیر کارایی حذف کادمیوم گردید.

شکل ۶ رابطه‌ی میان باقیمانده‌های استاندارد رگرسیون[1] و درصد حذف کادمیوم را در فرآیند الکتروفنتون نشان می‌دهد. همان‌گونه که در نمودار مشاهده می‌شود، روند تغییرات داده‌ها دارای شیب مثبت با معادله‌ی رگرسیونی $y = 68.75 + 5.12x$ و ضریب تعیین $R^2 = ۰/۱۴۳$ است. این مقدار بیانگر آن است که حدود ۱۴/۳٪ از تغییرات درصد حذف کادمیوم توسط متغیرهای مستقل مدل قابل تبیین است. گرچه مقدار R^2 نسبتاً پایین است، اما شیب مثبت خط رگرسیون نشان می‌دهد که با افزایش مقادیر پیش‌بینی‌شده (یا اثر متغیرهای فرآیندی نظیر pH، زمان و ولتاژ)، درصد حذف کادمیوم نیز روند افزایشی دارد. به‌طور کلی، توزیع نقاط در اطراف خط رگرسیون نشان می‌دهد که رابطه‌ی میان متغیرهای فرایندی و حذف کادمیوم از نوع خطی ضعیف ولی مثبت است. پراکندگی نسبتاً یکنواخت داده‌ها در دو طرف محور افقی نشانگر عدم وجود واریانس ناهمسان و عدم بروز خطاهای سیستمایتک در مدل است. این موضوع بیانگر آن است که مدل رگرسیونی مورد استفاده از اعتبار آماری مناسبی برخوردار بوده و می‌تواند در سطح اطمینان متوسط، رفتار حذف کادمیوم را در شرایط مختلف فرآیند الکتروفنتون پیش‌بینی نماید. در مجموع، نتایج **شکل ۶** نشان می‌دهد که اگرچه تأثیر عوامل فرآیندی بر حذف کادمیوم محدود است، اما جهت‌گیری رابطه‌ی مثبت حاکی از آن است که با بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی، امکان افزایش بازده حذف فلز کادمیوم وجود دارد.

با توجه به **جدول ۹** معادله رگرسیونی حذف کادمیوم محاسبه شد.

[1] Regression Standardized Residual

In Press



شکل ۶. نمودار رگرسیونی حذف کادمیوم برای همه‌ی متغیرها

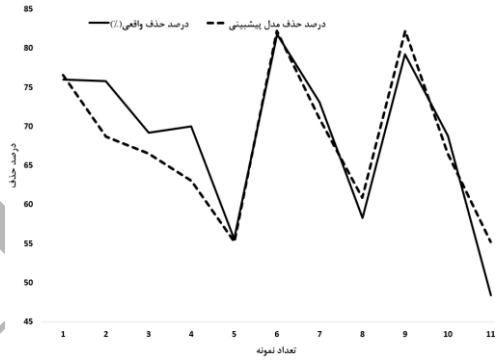
جدول ۹. نتایج معادلات رگرسیونی حذف کادمیوم

	B	Sig.
(Constant)	۱۸/۱۰۷	**۰/۰۱۴**
pH	۷/۸۵۲	**۰/۰۰۵**
Time(minute)	۰/۰۴۵	**۰/۵۷۲**
Voltage (mA/cm2)	۰/۲۸۳	**۰/۰۲۳**
Electrode	-۰/۸۵۹	**۰/۸۰۳**

در نتیجه مقادیر Sig معادله به‌صورت زیر است:

Y_{Cd} = pH (7.852) + voltage (0.283)+(18.107)

شکل ۷ نمودار مقایسه‌ی درصد حذف بین داده واقعی و مدل پیشبینی در فلز کادمیوم را نشان می‌دهد.



شکل ۷. نمودار مقایسه‌ی درصد حذف بین داده‌ی واقعی و مدل پیشبینی در فلز کادمیوم

نمودار نشان می‌دهد که مدل توانسته است روند کلی حذف کادمیوم در پساب‌های صنعتی را به‌خوبی پیش‌بینی کند و مقادیر پیش‌بینی شده به‌طور کلی نزدیک به مقادیر واقعی قرار دارند. بیشترین انحراف مدل از داده‌ی واقعی در برخی شرایط مانند ۵ = pH، زمان ۵۰ دقیقه و جریان میلی آمپر بر سانتیمتر مربع ۴۰ با الکترود Fe-Fe مشاهده می‌شود که مدل مقدار حذف را کمتر از مقدار واقعی پیش‌بینی کرده است (۶۸/۷٪ در برابر ۷۵/۸٪). در مقابل، در شرایط ۵ = pH و زمان ۳۰ دقیقه با الکترود Al-Al، مدل تقریباً دقیق‌ترین پیش‌بینی را ارائه داده است (۸۲/۲٪ در برابر ۸۱/۸٪).

به‌طور کلی، اختلاف بین درصد حذف واقعی و پیش‌بینی مدل کمتر از ۶٪ است، که نشان‌دهنده‌ی دقت بالای مدل در پیش‌بینی عملکرد حذف کادمیوم است. هم‌چنین نمودار نشان می‌دهد که مدل توانسته تأثیر متغیرهای pH، زمان واکنش، جریان و نوع الکترود را به‌درستی در روند حذف فلز منعکس کند، به‌طوری که نقاط پیش‌بینی شده‌ی تغییرات مشابه روند واقعی دارند.

In press

جدول ۱۰ نتایج آنالیز واریانس برای مدل رگرسیونی چندگانه خطی را نشان می‌دهد که برای بررسی تأثیر متغیرهای فرایندی شامل pH، زمان واکنش، جریان و نوع الکترود بر کارایی حذف فلز کادمیوم در پساب نفتی به کار رفته است. پارامترهای ارائه‌شده شامل مجموع مربعات، درجات آزادی، میانگین مربعات، آماره‌ی F و سطح معنی‌داری است.

جدول ۱۰. نتایج آنالیز واریانس برای مدل رگرسیونی پیش‌بینی حذف عنصر کادمیوم با استفاده از فرآیند الکتروفنتون

ANOVA[a] (Cd)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Regression	۹۴۱/۷۰۶	۴	۲۳۵/۴۲۷	۸/۹۹۷	۰/۰۱
Residual	۱۵۷/۰۰۱	۶	۲۶/۱۶۷		
Total	۱۰۹۸/۷۰۷	۱۰			

نتایج آزمون ANOVA نشان می‌دهد که مدل رگرسیونی برای پیش‌بینی کارایی حذف کادمیوم معنادار است. مقدار سطح معنی‌داری کمتر از ۰/۰۵ بیانگر این است که حداقل یکی از متغیرهای مستقل به‌طور قابل توجهی بر کارایی حذف کادمیوم اثر دارد. مجموع مربعات رگرسیون نسبت به مجموع مربعات خطا بزرگ‌تر است، که نشان‌دهنده‌ی توانایی مدل در توصیف تغییرات داده‌های تجربی است. بنابراین، متغیرهای pH، زمان واکنش، جریان و نوع الکترود نقش مهمی در بهینه‌سازی فرآیند حذف Cd از پساب‌های نفتی دارند.

جدول ۱۱ نتایج آزمایش‌های مربوط به درصد حذف فلز سرب را در شرایط مختلف عملیاتی فرآیند الکتروفنتون نشان می‌دهد. در این جدول، اثر پارامترهایی نظیر pH، زمان واکنش، چگالی جریان، نوع الکترود (آهن یا آلومینیوم) و غلظت اولیه فلز بر غلظت نهایی و درصد حذف سرب مورد بررسی قرار گرفته است.

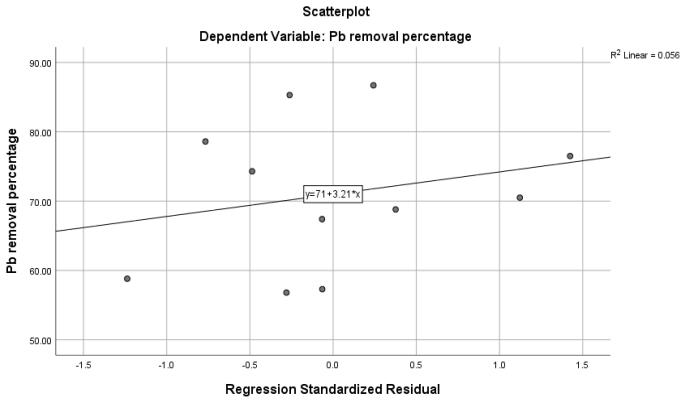
جدول ۱۱. درصد حذف عنصر سرب

شرایط آزمایشی	pH	زمان (دقیقه)	جریان (میلی آمپر بر سانتیمتر مربع)	نوع الکترود	غلظت اولیه (mg/L)	غلظت نهایی (mg/L)	نرخ حذف (%)	میانگین	انحراف معیار	انحراف از میانگین
۱	۶	۲۰	۴۰	Fe-Fe	۷	۱/۵	۷۸/۶	۷۱	۱۰/۵	۳/۱۷
۲	۵	۵۰	۴۰	Fe-Fe	۸/۵	۲	۷۶/۵			
۳	۴	۵۰	۶۰	Al-Al	۹/۲	۳	۶۷/۴			
۴	۵	۷۰	۲۰	Fe-Fe	۷/۸	۲/۳	۷۰/۵			
۵	۴	۲۰	۲۰	Fe-Fe	۸/۱	۳/۵	۵۶/۸			
۶	۶	۳۰	۶۰	Al-Al	۷/۵	۱	۸۶/۷			
۷	۶	۷۰	۲۰	Al-Al	۷	۱/۸	۷۴/۳			
۸	۴	۷۰	۴۰	Fe-Fe	۸/۵	۳/۵	۵۸/۸			
۹	۶	۷۰	۶۰	Fe-Fe	۶/۸	۱	۸۵/۳			
۱۰	۴	۲۰	۶۰	Al-Al	۸	۲/۵	۶۸/۸			
۱۱	۴	۲۰	۲۰	Al-Al	۷/۵	۳/۲	۵۷/۳			

با توجه به جدول ۱۱ شرایط pH بالاتر (۶) موجب بهبود قابل توجه در حذف سرب شد، در حالی که شرایط pH پایین‌تر (۴) کمترین میزان حذف را نشان داد. همانند سایر فلزات، افزایش زمان واکنش تا ۷۰ دقیقه تأثیر مثبتی بر عملکرد سیستم در حذف سرب داشت. استفاده از الکترود آلومینیومی نسبت به الکترود آهنی نیز به افزایش کارایی حذف کمک کرد. هم‌چنین، اعمال جریان بالا (۶۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع) به‌طور کلی نتایج بهتری در حذف سرب ارائه داد.

شکل ۸ یک نمودار پراکندگی است که رابطه‌ی بین متغیر وابسته، یعنی درصد حذف سرب، و باقیمانده‌ی استاندارد شده رگرسیون را نشان می‌دهد. محور افقی نشان‌دهنده‌ی باقیمانده‌ی استانداردشده رگرسیون و محور عمودی درصد حذف سرب

است. نقاط پراکنده در نمودار، داده‌های مشاهده‌شده را نشان می‌دهند که در بازه‌ای از حدود ۵۰ تا ۹۰٪ برای حذف سرب و از ۱/۵- تا ۱/۵ برای باقیمانده‌ی استانداردشده رگرسیون قرار دارند.



شکل ۸. نمودار رگرسیونی حذف سرب برای متغیرها

نمودار نشان می‌دهد که رابطه‌ی بین باقیمانده‌ی استانداردشده‌ی رگرسیون و درصد حذف سرب بسیار ضعیف است، زیرا ضریب تعیین R^2=۰/۰۵۶ تنها ۵/۶٪ از تغییرات متغیر وابسته را توضیح می‌دهد. شیب مثبت خط رگرسیون (y = 71.3 + 21.7x) نشان می‌دهد که با افزایش باقیمانده‌ی استانداردشده، نرخ حذف سرب به‌طور کلی افزایش می‌یابد، اما پراکندگی زیاد نقاط حاکی از آن است که این رابطه‌ی خطی قوی نیست. هم‌چنین، توزیع نسبتاً یکنواخت نقاط اطراف خط رگرسیون می‌تواند نشان‌دهنده‌ی عدم وجود الگوی واضح در باقیمانده‌ها باشد، که ممکن است نیاز به بررسی بیشتر مدل رگرسیون یا اضافه کردن متغیرهای دیگر را ایجاب کند.

با توجه به **جدول ۱۲** معادله رگرسیونی حذف کادمیوم محاسبه شد.

جدول ۱۲. نتایج معادلات رگرسیونی حذف سرب

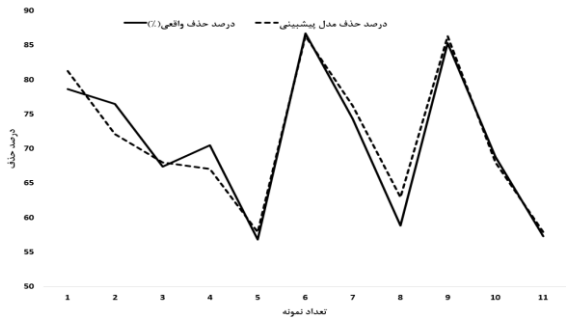
	B	Sig.
(Constant)	۱۶/۱۹۳	**۰/۰۴۱**
pH	۹/۱۶۱	**۰/۰۰۰**
Time(minute)	۰/۰۰۱	**۰/۹۸۹**
Voltage (mA/cm2)	۰/۲۵۲	**۰/۰۰۵**
Electrode	-۰/۱۹۲	**۰/۹۲۹**

در نتیجه مقادیر Sig معادله به صورت زیر است:

Y_{Pb} = pH (9.161) + voltage (0.252) + (16.193)

شکل ۹ یک نمودار مقایسه‌ای است که درصد حذف فلز سرب را بر اساس داده‌های واقعی و مدل پیش‌بینی‌شده نشان می‌دهد. این نمودار به‌منظور ارزیابی دقت مدل پیش‌بینی در مقایسه با مشاهدات واقعی طراحی شده است و می‌تواند تفاوت‌ها یا شباهت‌های بین این دو مجموعه داده را به‌صورت بصری به نمایش بگذارد.

In Press



شکل ۹. نمودار مقایسه‌ی درصد حذف بین داده‌ی واقعی و مدل پیش‌بینی در فلز سرب

نمودار نشان می‌دهد که مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل، روند کلی درصد حذف فلز سرب را به‌خوبی شبیه‌سازی کرده و نقاط داده مدل در نزدیکی مقادیر واقعی قرار دارند. در برخی شرایط، مانند زمان ۲۰ دقیقه و جریان ۴۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع با الکترود Fe-Fe، مدل مقدار حذف را کمی بیش‌تر از مقدار واقعی پیش‌بینی کرده است (۸۱/۲٪ در برابر ۷۸/۶٪) و در شرایطی دیگر مانند زمان ۵۰ دقیقه و جریان ۴۰ یلی آمپر بر سانتیمتر مربع با همان الکترود، مدل کمی کمتر پیش‌بینی کرده است (۷۲/۱٪ در برابر ۷۶/۵٪). به‌طور کلی، بیشترین انحراف مدل از داده‌ی واقعی کمتر از ۴٪ است که نشان‌دهنده‌ی دقت بالای مدل در پیش‌بینی عملکرد حذف فلز سرب است. هم‌چنین، مدل توانسته است تأثیر متغیرهای زمان، جریان و نوع الکترود را در روند حذف فلزات به درستی منعکس کند، به‌طوری‌که نقاط پیش‌بینی شده همگام با تغییرات درصد حذف واقعی افزایش و کاهش دارند. در جدول (۱۰) معادلات مدل رگرسیونی حذف فلزات سنگین و رابطه آنها با متغیرهای تحقیق به‌دست آمده است.

جدول ۱۳ نتایج آنالیز واریانس را برای مدل رگرسیونی چندگانه خطی نشان می‌دهد که برای بررسی تأثیر متغیرهای عملیاتی شامل pH، زمان واکنش، جریان و نوع الکترود بر کارایی حذف فلز سرب از پساب نفتی استفاده شده است. پارامترهای ارائه‌شده شامل مجموع مربعات، درجات آزادی، میانگین مربعات، آماره F و سطح معنی‌داری است.

جدول ۱۳. نتایج آنالیز واریانس برای مدل رگرسیونی پیش‌بینی حذف عنصر سرب با استفاده از فرآیند الکتروفنتون

ANOVA[a] (Pb)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Regression	۱۰۴۴/۱۶۲	۴	۲۶۱/۰۴۱	۲۵/۲۸۷	۰/۰۰۱
Residual	۶۱/۹۳۸	۶	۱۰/۳۲۳		
Total	۱۱۰۶/۱۰۰	۱۰			

نتایج آزمون واریانس نشان می‌دهد که مدل رگرسیونی برای پیش‌بینی کارایی حذف Pb بسیار معنادار است. سطح معنی‌داری کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که حداقل یکی از متغیرهای مستقل به طور قابل توجهی بر کارایی حذف سرب تأثیرگذار است. مجموع مربعات رگرسیون نسبت به مجموع مربعات خطا بسیار بیشتر است، که بیانگر توان بالای مدل در توصیف تغییرات داده‌های تجربی است. این نتیجه نشان می‌دهد که متغیرهای pH، زمان واکنش، جریان و نوع الکترود نقش تعیین‌کننده‌ای در بهینه‌سازی فرآیند حذف فلز سرب دارند. **جدول ۱۴** نتایج معادلات رگرسیونی نهایی برای هر فلز و ضریب همبستگی آنها را نسبت به همه متغیرها نشان می‌دهد.

جدول ۱۴. نتایج معادلات رگرسیون متغیرها در حذف فلزات سنگین

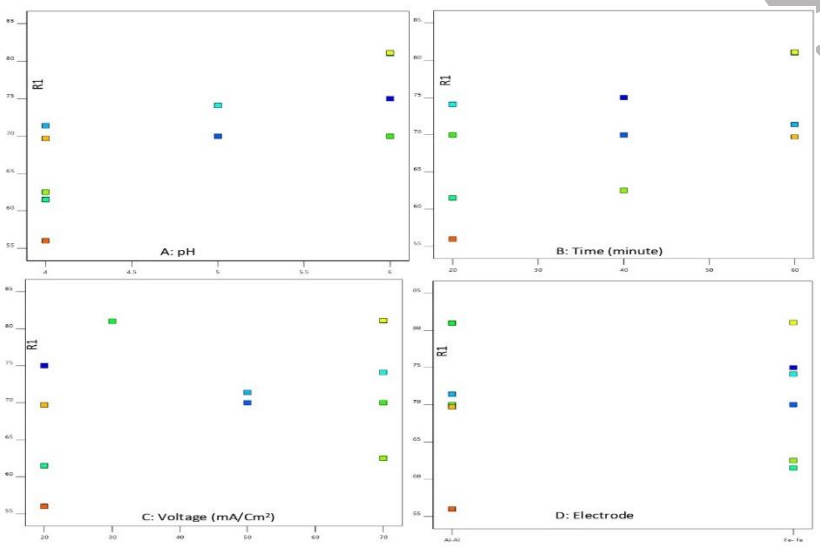
متغیر	نیکل		وانادیوم		کادمیوم		سرب	
	R^2	y	R^2	y	R^2	y	R^2	y
همه متغیرها	۰/۱۴۲	۷۰/۲۱+۳/۸*X	۰/۰۸۲	۶۷/۳۹+۳/۱۸*X	۰/۱۴۳	۶۸/۷۵+۵/۱۲*X	۰/۰۵۶	۷۱+۳/۲۱*X

In Press

نتایج معادلات رگرسیونی نشان داد حذف فلزات سنگین با روش الکتروفنتون با متغیر نوع الکترود و زمان همبستگی قوی دارد و با متغیر pH ضعیف‌ترین همبستگی را دارا است. میزان همبستگی (R^2) با نوع الکترود در فلزات بین ۰/۹۳ الی یک و برای زمان بین ۰/۸۷۹ الی ۰/۹۹۸ بود. هم‌چنین برای جریان ۰/۶۴۷ برای فلز نیکل تا ۰/۷۲۵ برای فلز سرب متفاوت بود. هم‌چنین pH نیز مقادیری بین ۰/۲۳۵ الی ۰/۴۲۱ را نشان داد. بیشترین همبستگی و معناداری برای فلز سرب بود.

شکل ۱۰ تغییرات کارایی حذف فلزات سنگین (R1) را تحت تأثیر چهار متغیر مستقل شامل pH (A)، زمان واکنش (B)، چگالی جریان (C) و نوع الکترود (D) نشان می‌دهد. داده‌ها از طراحی آزمایش به کمک نرم‌افزار Design Expert استخراج شده و بیانگر روند تغییر کارایی حذف در سطوح مختلف متغیرها هستند. هدف از این بررسی، تعیین شرایط بهینه عملیاتی برای دستیابی به بالاترین بازدهی حذف فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی است.

شکل ۱۰ نموداری است که تأثیر متغیرهای عملیاتی بر کارایی حذف فلزات سنگین با استفاده از فرآیند الکتروفنتون را به نمایش می‌گذارد. این نمودار به بررسی رابطه‌ی بین پارامترهای کلیدی فرآیند، نظیر pH، ولتاژ، و غلظت مواد اولیه با کارایی حذف فلزات سنگین می‌پردازد و می‌تواند بهینه‌سازی شرایط عملیاتی را برای افزایش کارایی فرآیند تسهیل کند.



شکل ۱۰. نمودار تأثیر متغیرهای عملیاتی بر کارایی حذف فلزات سنگین با استفاده از فرآیند الکتروفنتون

بر اساس نتایج مشاهده‌شده، افزایش pH از ۴ به سمت ۶ سبب بهبود محسوس کارایی حذف شده و نشان‌دهنده‌ی نقش مؤثر شرایط قلیایی ملایم در فرآیند الکتروفنتون است. هم‌چنین، با افزایش زمان واکنش از ۲۰ تا ۶۰ دقیقه، بازده حذف به‌تدریج افزایش یافته و بیانگر اهمیت طول مدت تماس واکنش‌دهنده‌ها است. در مورد جریان اعمالی، بازده حذف در مقادیر میانی (حدود ۳۰–۴۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع) بالاتر بوده و مقادیر خیلی پایین یا خیلی بالا بازده را کاهش می‌دهند که ناشی از تولید ناکافی رادیکال‌های فعال یا واکنش‌های جانبی ناخواسته است. علاوه بر این، نوع الکترود نیز تأثیر معنی‌داری دارد؛ به‌طوری‌که الکترود آهنی کارایی بیشتری نسبت به الکترود آلومینیومی نشان داده و این امر به‌دلیل تسهیل واکنش‌های الکتروشیمیایی و تولید بیشتر یون‌های فعال در سطح آهن است.

در **جدول ۱۵** شاخص‌های مختلف خطای پیش‌بینی شامل میانگین قدرمطلق انحراف[1]، میانگین مربعات خطا[2]، ریشه میانگین مربعات خطا[3]، و میانگین درصد خطای مطلق[4]، برای چهار فلز سنگین نیکل، وانادیوم، کادمیوم و سرب گزارش شده است. این شاخص‌ها به‌منظور ارزیابی دقت مدل در پیش‌بینی میزان حذف فلزات از پساب نفتی محاسبه گردیده‌اند. بر اساس نتایج جدول، مدل بیشترین خطای پیش‌بینی را در مورد کادمیوم داشته است (RMSE=۴/۰۳)، در حالی‌که کمترین خطا مربوط به

[1] MAD
[2] MSE
[3] RMSE
[4] MAPE

سرب برابر ۲/۳۹ است. هم‌چنین مقادیر پایین در همه‌ی فلزات (کمتر از ۵٪) نشان می‌دهد که مدل از دقت قابل قبولی در پیش‌بینی مقادیر حذف برخوردار است. به‌طورکلی، می‌توان نتیجه گرفت که مدل پیشنهادی توانسته است با خطای نسبتاً کم عملکرد حذف فلزات سنگین را پیش‌بینی نماید و در کاربردهای عملی نیز قابل اتکا خواهد بود.

نتایج حاصل از **جدول ۱۵** تحلیل خطای پیش‌بینی مدل نشان داد که دقت مدل در پیش‌بینی درصد حذف فلزات سنگین متفاوت است. بیشترین خطای پیش‌بینی مربوط به کادمیوم با RMSE برابر ۴/۰۳ و MAPE حدود ۴/۸۹٪ بود، که نشان‌دهنده‌ی دشواری مدل در تخمین دقیق مقادیر این فلز نسبت به سایر فلزات است. از سوی دیگر، سرب کمترین خطای پیش‌بینی را داشت و مدل توانست درصد حذف آن را با دقت بالاتری پیش‌بینی کند. بین دو فلز دیگر، مدل برای نیکل عملکرد بهتری نسبت به وانادیوم داشت، با این‌که تفاوت چندان چشمگیر نیست (RMSE حدود ۳ و MAPE کمتر از ۴/۳٪). مقایسه مقادیر واقعی و پیش‌بینی‌شده نشان می‌دهد که مدل توانسته است روند کلی حذف فلزات را به‌خوبی شبیه‌سازی کند و اختلاف پیش‌بینی با داده‌های واقعی در محدوده‌ی قابل قبول قرار دارد. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که مدل از قابلیت مناسبی برای پیش‌بینی درصد حذف فلزات سنگین در پساب نفتی برخوردار است و برای فلزاتی مانند سرب و نیکل دقت بالاتری دارد، در حالی‌که برای کادمیوم نیاز به بهینه‌سازی یا بررسی پارامترهای اضافی مدل ممکن است وجود داشته باشد.

در فرآیند الکتروفنتون حذف فلزات سنگین عمدتاً از طریق سازوکار رسوب‌گذاری انجام می‌شود. در این روش، اعمال جریان الکتریکی باعث آزاد شدن یون‌های آهن از الکترودها می‌شود. این یون‌ها در حضور اکسیژن و واکنش‌های فنتون (Fe^{2+}/Fe^{3+} و H_2O_2) منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و تغییر pH محیط می‌گردند. تغییر pH و حضور یون‌های آهن سه‌ظرفیتی باعث می‌شود فلزات سنگین به‌شکل هیدروکسیدهای نامحلول (مانند $Pb(OH)_2$، $Cr(OH)_3$، $Cu(OH)_2$ و غیره) رسوب کنند. این رسوبات به‌دلیل کاهش حلالیت در شرایط اسیدی–خنثی ته‌نشین شده و از فاز مایع جدا می‌شوند. بنابراین، سازوکار اصلی حذف فلزات در این فرایند، تبدیل یون‌های محلول به ترکیبات نامحلول و قابل ته‌نشینی است.

برای جداسازی فلزات رسوب‌کرده، پس از اتمام فرآیند الکتروفنتون، فاضلاب تحت عملیات ته‌نشینی یا فیلتراسیون قرار می‌گیرد. در مرحله‌ی ته‌نشینی، ذرات فلزی رسوب‌کرده در کف مخزن جمع می‌شوند و لجن حاوی فلزات از طریق تخلیه جدا می‌شود. در صورت نیاز به کارایی بالاتر، از فیلتراسیون غشایی (مانند میکروفیلتراسیون یا اولترافیلتراسیون) یا فیلتراسیون فشاری استفاده می‌شود تا ذرات ریز نیز به‌طور کامل حذف گردند. به این ترتیب، فاز مایع شفاف و عاری از فلزات سنگین به دست می‌آید، در حالی‌که فاز جامد حاوی لجن فلزی به‌عنوان پسماند نیازمند مدیریت و دفع ایمن است.

جدول ۱۵. مقایسه مقادیر واقعی و پیش‌بینی‌شده و شاخص‌های خطای مدل برای فلزات سنگین

فلزات سنگین	MAD	MSE	RMSE	MAPE
نیکل	۲/۰۵۸	۹/۲۵۶	۳/۰۴۲	۳/۰۷۸
وانادیوم	۲/۷۱۱	۹/۱۷۹	۳/۰۳	۴/۲۵۹
کادمیوم	۳/۱۸۱	۱۶/۲۴۸	۴/۰۳۱	۴/۸۸۵
سرب	۱/۹۰۸	۵/۷۰۱	۲/۳۸۸	۲/۷۴۵

بحث

اثر pH

نتایج نشان داد که pH محیط نقش بسیار مهمی در کارایی حذف فلزات سنگین دارد. در شرایط قلیایی (pH = ۶)، بیشترین درصد حذف برای Ni، V، Cd و Pb مشاهده شد. این افزایش کارایی می‌تواند به‌دلیل افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط قلیایی و تسهیل اکسیداسیون فلزات باشد. در مقابل، شرایط اسیدی (pH = ۴) کمترین کارایی را نشان داد که بیانگر محدودیت فرآیند EC/EF در محیط‌های اسیدی است. این یافته‌ها با مطالعات پیشین (۱۳ و ۱۸) هم‌خوانی دارد، که در آن‌ها pH به عنوان یک متغیر کلیدی در بهینه‌سازی حذف فلزات مطرح شده است.

این یافته‌ها با نتایج مطالعات مشابه همخوانی دارد که نشان می‌دهد pH بالاتر باعث بهبود فرآیندهای حذف فلزات سنگین می‌شود (۱۹). این نتایج در شرایط خاص پساب نفتی پالایشگاه آبادان به‌دست آمده‌اند و ممکن است با تغییر در ویژگی‌های پساب یا پارامترهای عملیاتی متفاوت باشند. علاوه بر این، اثر احتمالی ترکیبات آلی موجود در پساب نفتی بر عملکرد فرآیند

In Press

الکتروفنتون در این مطالعه نادیده گرفته شده است، که می‌تواند در شرایط واقعی منجر به تغییراتی در کارایی حذف فلزات شود. بنابراین، برای تعمیم نتایج و طراحی بهینه فرآیند در سایر پساب‌ها، نیاز به مطالعات تکمیلی و بررسی تعامل فلزات سنگین با ترکیبات آلی و سایر آلاینده‌ها وجود دارد.

اثر زمان واکنش

افزایش زمان واکنش از ۲۰ تا ۷۰ دقیقه تأثیر مثبت قابل توجهی بر کارایی حذف داشت. زمان‌های کوتاه‌تر (< ۳۰ دقیقه) اغلب نتایج کمتر از ۷۰٪ حذف را نشان دادند، در حالی‌که زمان‌های طولانی‌تر (≤ ۵۰ دقیقه) به‌طور میانگین بیش از ۷۵٪ حذف را به همراه داشتند. این موضوع بیانگر این است که تولید رادیکال‌های OH و واکنش آن‌ها با یون‌های فلزی نیازمند زمان کافی برای رسیدن به تعادل است. این نتایج با تحقیقاتی مانند مطالعه‌ی یانگ و همکاران (۲۰۲۵) (۲۰) هم‌خوانی دارد که نشان داده‌اند زمان طولانی‌تر باعث بهبود کارایی حذف فلزات می‌شود.

اثر جریان

اعمال جریان بالاتر (میلی آمپر بر سانتیمتر مربع۶۰) باعث افزایش کارایی حذف فلزات شد. جریان بالا باعث افزایش شدت جریان و در نتیجه تولید بیشتر رادیکال‌های اکسیدان می‌شود که واکنش با فلزات را تسریع می‌کند. با این‌حال، جریان‌های بسیار بالا ممکن است مصرف انرژی را افزایش دهند و از نظر اقتصادی بهینه نباشند. بنابراین، یک بازه جریان بهینه باید در طراحی صنعتی مدنظر قرار گیرد. مشابه این نتایج، تحقیقاتی مانند مطالعه‌ی دسیلوا و همکاران (۲۰۲۵) (۵) نشان داده‌اند که افزایش جریان منجر به کارایی بالاتر در حذف فلزات سنگین می‌شود.

اثر نوع الکترود

نتایج نشان داد که الکترودهای آلومینیومی به‌طور کلی کارایی بیشتری نسبت به الکترودهای آهنی دارند. دلیل این امر می‌تواند افزایش سرعت اکسیداسیون و تولید هیدروکسیدهای آلومینیوم باشد که به‌صورت طبیعی فلزات را جذب می‌کنند و نقش کمپلکس‌کننده دارند. هم‌چنین، ترکیب Fe-Al در برخی شرایط عملکرد بهینه‌ای نشان داد که بیانگر اثر سینرژیک دو نوع الکترود است. مقایسه الکترودهای آلومینیومی و آهنی نشان داد که هر چند الکترودهای آلومینیومی به‌دلیل تولید یون‌های Al^{3+} و تشکیل رسوبات هیدروکسیدی $[Al(OH)_3]$، کارایی بالاتری در حذف فلزات سنگین دارند، اما حجم لجن تولیدی در این حالت بیشتر بوده و مدیریت و دفع آن می‌تواند چالش‌زا باشد. در مقابل، الکترودهای آهنی معمولاً رسوب کمتری تولید می‌کنند زیرا بخشی از یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در واکنش‌های اکسیداسیون-کاهش و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل مصرف می‌شوند و رسوبات پایدارتر $Fe(OH)_2$ و $Fe(OH)_3$ ایجاد می‌گردند که در تخریب آلاینده‌های آلی نیز نقش مؤثری دارند. بنابراین، انتخاب نوع الکترود باید بر اساس هدف اصلی فرآیند (حذف فلزات یا تخریب آلاینده‌های آلی) و هم‌چنین در نظر گرفتن هزینه‌های مربوط به مدیریت لجن انجام گیرد. الکترودهای Al-Al معمولاً به‌دلیل تولید یون‌های Al^{3+}، قابلیت بالاتری در انعقاد و رسوب‌دهی هیدروکسیدهای فلزی دارند و بنابراین در شرایطی که غلظت فلزات بالاست یا pH نزدیک به قلیایی است، عملکرد بهتری نشان می‌دهند. در مقابل، الکترودهای Fe-Fe به‌دلیل آزادسازی یون‌های Fe^{2+}/Fe^{3+} در فرآیند الکتروفنتون، نقش مؤثرتری در تولید $OH^{\bullet}$ و اکسیداسیون آلاینده‌ها دارند؛ به همین دلیل در شرایطی که ترکیبات آلی همراه فلزات وجود دارند یا محیط اسیدی‌تر است، کارایی بهتری ایجاد می‌کنند. این یافته‌ها با نتایج مطالعه‌ی گواو و همکاران (۲۰۱۸) (۷) سازگار است که نقش الکترودهای آلومینیومی در افزایش کارایی فرآیندهای الکتروشیمیایی را تأیید کرده‌اند.

این نتایج با یافته‌های نیدش و همکاران (۲۰۲۳) هم‌خوانی دارد، که نشان می‌دهد فرآیند الکتروفنتون در حذف آلاینده‌های فلزی تحت تأثیر پارامترهای عملیاتی و شرایط محیطی قرار دارد و عملکرد بهینه در pH اسیدی تا خنثی حاصل می‌شود. با این‌حال، مطالعه‌ی حاضر نشان داد که برای پساب نفتی خاص پالایشگاه آبادان، pH قلیایی (pH = ۶) بهترین کارایی را ایجاد کرده است، در حالی‌که نیدش و همکاران بیشتر روی پساب‌های صنعتی متنوع و ترکیبات آلی متفاوت تمرکز داشتند. این مقایسه نشان می‌دهد که ویژگی‌های پساب و حضور ترکیبات آلی می‌توانند اثر قابل توجهی بر عملکرد فرآیند الکتروفنتون داشته باشند و مطالعات تکمیلی برای تعمیم نتایج به سایر پساب‌ها ضروری است.

تحلیل تعاملات متغیرها

In Press

با استفاده از نمودارهای سطح پاسخ مشاهده شد که تعامل pH و جریان بیشترین اثر را بر کارایی حذف دارد. به‌طور خاص، بیشترین حذف فلزات در شرایط pH = ۶ و جریان میلی آمپر بر سانتیمتر مربع ۶۰ حاصل شد. تعامل زمان و نوع الکترود نیز تأثیر قابل توجهی داشت، به‌طوری که استفاده از Al-Al در زمان‌های طولانی‌تر بیشترین کارایی را ایجاد کرد. این تحلیل نشان می‌دهد که تنها بررسی اثر متغیرهای منفرد کافی نیست و برای طراحی بهینه فرآیند باید تعاملات میان متغیرها نیز لحاظ شود.

نتایج حاصل از آزمایش‌های حذف فلزات سنگین Ni، V، Cd و Pb نشان داد که شرایط محیطی و پارامترهای عملیاتی تأثیر قابل توجهی بر کارایی حذف دارند. به‌طور کلی، افزایش pH به سمت محیط قلیایی (pH = ۶) موجب بهبود قابل توجه عملکرد حذف فلزات شد و شرایط اسیدی (pH = ۴) کمترین کارایی را نشان داد. هم‌چنین، زمان واکنش طولانی‌تر و اعمال جریان بالاتر ۶۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع عملکرد سیستم را بهبود بخشید. استفاده از الکترود آلومینیومی نسبت به الکترود آهنی در اکثر شرایط باعث افزایش کارایی حذف گردید، اگرچه ترکیب هر دو نوع الکترود نیز می‌تواند مزایای خاص خود را داشته باشد. مطالعه‌ی حاضر نشان داد pH قلیایی، زمان طولانی‌تر واکنش و جریان بالاتر عملکرد بهتری ایجاد کردند و استفاده از الکترود Al-Al نسبت به Fe-Fe کارایی حذف را بهبود بخشید. وجود روغن در پساب می‌تواند کارایی فرآیند فنتون و الکتروفنتون را کاهش دهد، زیرا ترکیبات آلی روغنی با رادیکال‌های هیدروکسیل برای واکنش رقابت کرده و بخشی از ظرفیت اکسیداسیون صرف تجزیه ترکیبات آلی می‌شود. علاوه بر این، لایه‌های روغنی ممکن است سطح الکترودها را پوشش داده و تولید یون‌های فعال (Fe^{2+} یا Al^{3+}) را محدود کنند. هم‌چنین تشکیل کمپلکس‌های آلی–فلزی و تغییر شرایط pH می‌تواند رسوب‌گذاری فلزات را مختل نماید. بنابراین، حضور روغن معمولاً مانع بهبود کارایی حذف فلزات در این فرآیند است و پیش‌تصفیه برای جداسازی روغن پیش از اجرای فرآیند ضروری است. علت یکسان بودن کارایی بهینه برای تمام فلزات را نمی‌توان صرفاً تصادفی دانست، بلکه به شرایط فرآیندی و سازوکار غالب حذف در سیستم بستگی دارد. در روش الکتروفنتون و استفاده از جاذب‌های کربنی، معمولاً عوامل اصلی مانند pH، زمان واکنش، غلظت پراکسید هیدروژن و شدت جریان الکتریکی تعیین‌کننده کارایی نهایی هستند. این شرایط، یک محیط نسبتاً استاندارد برای واکنش‌های اکسیداسیون و رسوب‌گذاری فلزات ایجاد می‌کنند. در نتیجه، تمامی فلزات سنگین موجود در پساب در همان شرایط بهینه واکنش نشان می‌دهند و کارایی مشابهی از خود نشان می‌دهند، چرا که محدودکننده‌ی اصلی، پارامترهای عملیاتی سیستم هستند نه ویژگی فردی هر فلز. از سوی دیگر، ظرفیت جذب سطحی جاذب‌های نانوساختاری و هم‌چنین سازوکار رسوب‌گذاری ناشی از تغییرات pH یا تولید رادیکال‌های فعال، باعث می‌شود تمامی فلزات با کارایی نزدیک به هم حذف شوند. بنابراین، این همگرایی در کارایی نه ناشی از تصادف، بلکه نتیجه‌ی هم‌افزایی میان شرایط واکنشی یکسان و سازوکار مشترک حذف است که بر تمامی فلزات اعمال شده است. مقایسه‌ی مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل RSM با داده‌های تجربی نشان داد که اختلاف بین درصد حذف واقعی و پیش‌بینی کمتر از ۵٪ است. این نشان‌دهنده‌ی توان بالای مدل RSM در پیش‌بینی رفتار سیستم و قابلیت استفاده آن برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی است.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که فرآیند الکتروفنتون در شرایط بهینه شامل pH قلیایی، زمان واکنش طولانی‌تر و جریان الکتریکی بالاتر، کارایی بسیار بالایی در حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی دارد و مدل RSM توانست رفتار سیستم را با دقت بالایی (کمتر از ۵ درصد خطا) پیش‌بینی کند. بررسی‌ها مشخص کرد که نوع الکترود، به‌ویژه استفاده از آلومینیوم، نقش مؤثری در بهبود عملکرد حذف داشته و حضور ترکیبات روغنی یکی از عوامل محدودکننده فرایند است که نیازمند پیش‌تصفیه می‌باشد. از آنجا که کارایی حذف برای فلزات مختلف تقریباً یکسان بوده است، می‌توان نتیجه گرفت که سازوکار حذف تحت‌تأثیر شرایط واکنشی مشترک بوده و نه ویژگی فردی فلزات. در مجموع، بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی کلید افزایش بازده حذف و کاهش هزینه‌های تصفیه است. در نهایت، نتایج این مطالعه تأیید می‌کند که بهینه‌سازی عوامل عملیاتی مانند pH، جریان و زمان واکنش می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی کارایی فرآیند حذف فلزات سنگین را افزایش دهد. این یافته‌ها می‌تواند به طراحی سیستم‌های تصفیه کارآمدتر برای کاهش آلودگی فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی کمک کند. برای

In Press

تکمیل این تحقیق، پیشنهاد می‌شود مطالعات بیشتری با ترکیب شرایط مختلف و استفاده از انواع دیگر الکترودها انجام شود تا تأثیرات متقابل متغیرها بهتر مشخص شود.

تشکر و قدردانی: بدین‌وسیله از همه‌ی افرادی که ما را در انجام این طرح یاری کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

تعارض منافع: نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافع اعم از حقیقی یا مادی با هم ندارند.

حمایت مالی: اجرای این پژوهش از حمایت مالی برخوردار نبوده است.

ملاحظات اخلاقی: این مقاله مستخرج از رساله‌ی دکترای تخصصی با عنوان "حذف فلزات سنگین و ترکیبات آلی فرار با روش الکتروفنتون و جاذب نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده از پساب نفتی" مصوب واحد همدان دانشگاه آزاد اسلامی با کد ۱۷۱۲۴۸۹۴۰۵۰۷۶۱۷۷۷۰۰۳۹۱۶۲۹۵۹۶۸۶ است. نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. هم‌چنین، هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

سهم نویسندگان: نویسندگان به‌طور برابر در اجرای پژوهش و نگارش برونداد حاصل از آن مشارکت و بر همه مراحل مربوطه نظارت داشته‌اند.

References

1. Tizro N, Moniri E, Saeb K, Ahmad Panahi H, Sobhanardakani S. Preparation and application of grafted β-Cyclodextrin/thermo-sensetive polymer onto modified Fe3O4@SiO2 nano-particles for fenitrothion elimination from aqueous solution. Microchem J. 2019;145:59-67. https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.005

2. Sobhanardakani S, Jamshidi K. Assessment of metals (Co, Ni and Zn) content in the sediments of Mighan Wetland using geo-accumulation index. Iran J Toxicol. 2015; 9(30):1386-1390.

3. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), & Water Environment Federation (WEF). (2023). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (24th ed.). Washington, D.C.: APHA Press.

4. Azimi A, Azari A, Rezakazemi M, Ansarpour M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. ChemBioEng Rev. 2017;4(1):37-59. https://doi.org/10.1002/cben.201600010

5. De Silva M, Cao G, Tam KC. Nanomaterials for the removal and detection of heavy metals: a review. Environ Sci: Nano. 2025;12(4):2154-2176. https://doi.org/10.1039/D4EN01041H

6. Garrido-Cardenas JA, Esteban-García B, Agüera A, Sánchez-Pérez JA, Manzano-Agugliaro F. Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends. Int J Environ Res Publ Health. 2020;17(1):170. https://doi.org/10.3390/ijerph17010170
PMid:31881722 PMCid:PMC6981484

7. Guo W, Zhang J, Xu Y. Efficiency of aluminum electrodes in electrochemical treatment of industrial wastewater. J Environ Manage. 2018;227:402-10. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.048
PMid:30121459

8. Hosseinpour M, Ghanbari F, Alizadeh R. Optimization of electro-Fenton process for removal of heavy metals using response surface methodology. Environ Technol Innov. 2020;17:100563. doi:10.1016/j.eti.2020.100563

9. Huang J, Wang S, Zhang Y. Synergistic effect of carbon nanotubes and electrochemical processes for removal of heavy metals in wastewater. J Hazard Mater. 2020;399:123047. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123047 PMid:32937711

In Press

10. Iyer S, Deshmukh SM, Tapre RW. Review on removal of heavy metals from industrial effluents by adsorption. Rev Inorg Chem. 2024;0. https://doi.org/10.1515/revic-2024-0079
11. Kew YN, Lau SY. Review on electrochemical reactors for efficient heavy metals removal from wastewater. J Ind Eng Chem. 2025;140:25-40. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.03.015
12. Lu J. A rigorous introduction to linear models. arXiv preprint 2021. https://arxiv.org/abs/2105.04240
13. Nidheesh PV, Ganiyu SO, Martínez-Huitle CA, Mousset E, Olvera-Vargas H, Trellu C, et al. Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. Crit Rev Environ Sci Technol. 2023;53(8):887-913. https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2093074
14. Omar BM, Omar BM, Zyadah MA, Ali MY, El-Sonbati MA. Pre-treatment of composite industrial wastewater by Fenton & electro-Fenton processes. Sci Rep. 2024;14:27906. https://doi.org/10.1038/s41598-024-78846-w PMid:39537851 PMCid:PMC11561168
15. Pham TD, Tan YW, Ong SA. A critical review on electro-Fenton treatment for organic pollutants in wastewater. Environ Pollut. 2021;287:117246. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117246 PMid:33940231
16. Pormazar SM, Dalvand A. Heterogeneous electro-Fenton process using a novel catalytic electrode for the degradation of direct dye from aqueous solutions: modeling, optimization, degradation pathway and toxicity evaluation. Appl Water Sci. 2025;15:52. https://doi.org/10.1007/s13201-025-02394-5
17. Rayaroth MP, Aravindakumar CT, Shah NS, Boczkaj G. Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment-unexpected nitration side reactions-a serious environmental issue: A review. Chem Eng J. 2022;430:133002. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133002
18. Wang F. Research on novel heavy metal wastewater treatment methods. Acad J Environ Earth Sci. 2023;5(3):13-20. https://doi.org/10.25236/AJEE.2023.050303
19. Wu L, Garg S, Waite TD. Progress and challenges in the use of electrochemical oxidation and reduction processes for heavy metals removal and recovery from wastewaters. J Hazard Mater. 2024;479:135581. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135581 PMid:39216250
20. Yang R, Li X, Zhao J, Chen Y. Review on electrochemical processes for the treatment of heavy-metal containing wastewaters. Chem Eng J. 2025;495:148293.

In Press