

## EXTENDED ABSTRACT

# Hybrid Soil Washing Process with Ozonation in a Sequencing Batch Reactor to Remediate Arsenic-Contaminated Soil and Petroleum Compounds

Sogand Vaziri, Roya Mafigholami \*, Sanaz Khoramipoor

*Department of Environmental Science and Engineering, Islamic Azad University West Tehran Branch, Tehran, Iran*

**Received:** 17 November 2021; **Reviewed:** 31 January 2022; **Accepted:** 05 February 2022

### Keywords:

Soil washing process, Ozonation process, Suspended biological reactor, Soil pollution, Arsenic.

## 1. Introduction

Today, soil pollution is one the most concerning issues relating to environment. Soil pollution leads to transfer of organic and inorganic contaminants to plants and animals and finally to human food chain which causes detrimental effects on human health. One of the metals that have been used by humans is Arsenic. This metal and its compounds are used in medical and dentistry purposes, electrical industry, pesticide and herbicide industry, alloy manufacturing, etc. Arsenic is one of 10 dangerous elements which is considered a threat to public health by World Health Organization.

To eliminate and mineralize organic contaminants, multiple processes have been utilized. For example, different oxidizers including Chloride or hydrogen peroxide degrade contaminants through oxidating agents like hydroxyl and superoxide radicals. Moreover, soil washing process was observed to eliminate Cadmium and lead from polluted soil. Furthermore, biological processes are one of the methods to remediate organic and inorganic pollutants. In this regard, sequencing batch reactor (SBR) is used to treat municipal and industrial wastewater. Due to some special features, this system has gained increasing attention in Europe, China, USA. The purpose of this study is to determine the efficiency of soil washing/ozonation/SBR as a hybrid process to remediate polluted soil.

## 2. Methodology

In this study, sampling was conducted in the vicinity of South Tehran refinery and petrochemical factories. Composite samples were mixed and analyzed. In this section, heavy metals concentration and total petroleum hydrocarbon (TPH; as COD index) was determined. To determine Arsenic concentration, Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy was used.

### 2.1. Experimental tests

To prepare the soil washing process, 50g of polluted soil were mixed with 500ml of surfactant with variant concentrations. Then the solutions were stirred at 300rpm for 8h. After that, solutions were kept still for 72h to settle. Subsequently, supernatant was extracted for COD and Arsenic analysis and was transferred for ozonation process. In ozonation process, Ozone gas was injected by a silicone hose to the solution. Different

concentration of Ozone gas was applied with a specified period according to RSM prior to analyzing COD and Arsenic. Finally, solutions were transferred for SBR process. A reactor with 20L capacity was used. Aeration and mixing were applied by an aerator at the bottom of the reactor.

## 2.2. Optimization experiments

To optimize the variables in three processes, response surface methodology (RSM) was used with central composite design (CCD). pH, washing time and surfactant concentration was optimized in soil washing process. In ozonation process, variables are pH, ozone concentration and reaction time and in SBR process, pH, Sludge retention time (SRT) and hydraulic retention time (HRT) were optimized. Table 1 illustrates 5 levels of variables in three processes in CCD model. Finally, COD and Arsenic concentration were determined as response in this model.

**Table 1.** Variables in three process and 5 levels in CCD model

|              |                                 | $-\alpha$ | Low | Middle | High | $+\alpha$ |
|--------------|---------------------------------|-----------|-----|--------|------|-----------|
| Soil washing | pH                              | 2         | 4   | 6      | 8    | 10        |
|              | Washing time (min)              | 20        | 40  | 60     | 80   | 100       |
|              | Surfactant concentration (mg/l) | 10        | 20  | 30     | 40   | 50        |
| Ozonation    | pH                              | 2         | 4   | 6      | 8    | 10        |
|              | Ozone concentration (mg/l.min)  | 1         | 2   | 3      | 4    | 5         |
|              | Reaction time (min)             | 10        | 20  | 30     | 40   | 50        |
| SBR          | HRT (hr)                        | 6         | 12  | 18     | 24   | 30        |
|              | SRT (day)                       | 2         | 4   | 6      | 8    | 10        |
|              | Oxygen concentration (mg/l)     | 1         | 2   | 3      | 4    | 5         |

## 3. Results and discussion

In optimization in variables in soil washing, washing time was the most effective variable in eliminating COD and Arsenic. In other words, the optimum washing time was 100min. The second effective variable was surfactant concentration which was optimized at 47.8mg/l. In ozonation process, Ozone concentration was the most effective variable in removing COD which was optimized at 5mg/l. min. in this process, Arsenic concentration remained constant. In the SBR process, the most effective variable was HRT which was optimized at 30h.

Finally, four experiments with offered optimized variables were conducted to reach the optimum COD and Arsenic degradation in all process. According to the results of this study, the optimum Arsenic and COD removal in soil washing process is  $84.3 \pm 1.7$  and  $82.3 \pm 1.2$ , respectively. Ozonation process were optimized to remove  $91.0 \pm 0.8$  of COD and finally in SRT process, the COD and Arsenic removal were observed to be  $82 \pm 2.1$  and  $84.6 \pm 2.9$ , respectively.

## 4. Conclusion

Hybrid process of soil washing/ozonation/SBR were optimized in this study to remove COD and Arsenic of polluted soil. According to the results of this study, this hybrid process is able to mineralize and degrade contaminants like leachate which is riched with COD and Arsenic. According to the results, soil washing process was able to remove  $84.3 \pm 1.7$  and  $82.3 \pm 1.2$  of COD and Arsenic, respectively. In the next process, ozonation, could remove  $91.0 \pm 0.8$  of COD, but had no effect in Arsenic removal. Finally, SBR process was able to remove  $84.6 \pm 2.9$  and  $82 \pm 2.1$  of COD and Arsenic, respectively. The final concentration of COD and Arsenic were reduced to 297.4 and 5.22mg/l, respectively.

## فرایند هیبریدی شست‌وشوی خاک با ازن‌زنی در راکتور ناپیوسته متوالی در احیای خاک آلوده به آرسنیک و ترکیبات نفتی

سوگند وزیری<sup>1</sup>، رویا مافی غلامی<sup>2\*</sup>، ساناز خرمی‌پور<sup>3</sup>

<sup>1</sup> دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی عمران محیط زیست، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب

<sup>2</sup> دانشیار گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب

<sup>3</sup> استادیار گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب

دریافت: 1400/8/26، بازنگری: 1400/11/11، پذیرش: 1400/11/16، نشر آنلاین: 1400/11/16

### چکیده

افزایش روز افزون فعالیت صنعتی بویژه صنایع مرتبط با ترکیبات نفتی، باعث مشکلات زیست‌محیطی عدید می‌شود. آلودگی منابع آبی، خاکی و هوا منجر به ایجاد صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست شده است. از این رو، پژوهشگران به دنبال ارائه راهکارهایی جهت احیا و بازیابی این منابع هستند. در این مطالعه، کارایی فرایند هیبریدی شست‌وشوی خاک/ازن‌زنی/راکتور ناپیوسته متوالی در احیای خاک آلوده به آرسنیک و ترکیبات نفتی اطراف پالایشگاه نفت جنوب تهران، مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر متغیرهای pH اولیه، زمان واکنش و غلظت سورفاکتانت (Surfactant) در فرایند شست‌وشوی خاک (حالت بهینه به ترتیب 6/6، 100 دقیقه و 47/7 میلی گرم بر لیتر) و pH اولیه، زمان واکنش و غلظت گاز ازن در فرایند ازن‌زنی (حالت بهینه به ترتیب 2، 10 دقیقه و 5 میلی گرم بر لیتر) و متغیرهای زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند لجن و غلظت اکسیژن (حالت بهینه به ترتیب 30 ساعت، 6/3 روز و 3/36 میلی گرم بر لیتر) توسط روش‌شناسی سطح پاسخ (RSM) بهینه‌سازی شدند. نتایج مشخص کرد که فرایند شست‌وشوی خاک می‌تواند  $84/3 \pm 1/7$  درصد از فلز آرسنیک و  $82/3 \pm 1/2$  درصد از کل COD را حذف کند و از فاز خاک به فاز مایع تبدیل کند. همچنین در فرایند ازن‌زنی، حداکثر میزان حذف COD برابر با  $91/0 \pm 0/8$  و آرسنیک برابر با صفر درصد بود. در نهایت، فرایند SBR موفق به حذف  $82 \pm 2/16$  درصد آرسنیک و  $84/6 \pm 2/87$  درصد از COD شد و غلظت نهایی آرسنیک و COD را به ترتیب به 5/22 و 297/4 میلی گرم در لیتر رسید.

**واژگان کلیدی:** شست‌وشوی خاک، ازن‌زنی، راکتور ناپیوسته متوالی، آلودگی خاک، آرسنیک، روش سطح پاسخ.

### 1- مقدمه

فلزات سنگین به گروهی از فلزات سنگین اطلاق می‌گردد که دارای وزن مخصوص بیش از 6 گرم بر سانتی‌متر مکعب یا جرم اتمی بیشتر از 50 می‌باشند (Kim و همکاران، 2015). فلزات سنگین تجزیه نمی‌شوند و به دلیل خاصیت تجمع‌پذیری در بافت‌های چربی، عضلات، استخوان و مفاصل انسان رسوب نموده و انباشته شده و باعث اثرات سو مانند ضعف عمومی در عضلات، کاهش اشتها، تهوع، التهاب غشاهای مخاطی چشم، بینی و حنجره و همچنین ضایعات پوستی مشکلات باروری، اختلالات روانی و عصبی و بیماری‌های قلبی، سرطان پوست، افزایش خطر ابتلا به سرطان ریه از جمله عوارض مواجهه با فلزات سنگین می‌شوند (Pourahmadi و همکاران، 2019). یکی از فلزاتی که

امروزه آلودگی خاک یکی از اصلی‌ترین مسائل نگران‌کننده آلودگی محیط زیست به‌شمار می‌آید (Mishra و همکاران، 2019). تخلیه فاضلاب شهری و صنعتی، استفاده از کودهای شیمیایی حاوی عناصر مختلف به‌ویژه فلزات سنگین، استفاده از ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه مانند آلودگی‌های نفتی از عوامل انسانی آلوده‌کننده می‌باشند. آلودگی خاک باعث انتقال آلاینده‌های آلی و غیرآلی مانند فلزات سنگین به محصولات غذایی گیاهی، حیوانی و در نهایت به زنجیره غذایی انسان می‌گردد و باعث ایجاد اثرات سو بر سلامت انسان و دیگر جانداران می‌گردد (Wu و همکاران، 2017؛ Lu و همکاران، 2015).



مطلوب حذف کادمیوم، سرب و روی در احیای EDTMP به ترتیب 92/74، 96/14 و 50/76 درصد و در احیا توسط PAA به ترتیب 84/62، 74/24 و 41/66 درصد بود. فرایندهای شستشوی خاک به طور مؤثر در دسترسی این سه عنصر در خاک را کاهش داد، بدون این که به طور قابل توجهی بر خصوصیات شیمیایی خاک تأثیر بگذارد. بنابراین، شستشوی خاک، خطر زیست محیطی کمی را متحمل می شود.

Wang و همکاران در سال 2020 طی مطالعه‌ای به بررسی فرایند شستشوی خاک در حذف فلزات سنگین پرداخته‌اند. برای یافتن محلول شستشو مناسب که بتواند فلزات سنگین را به میزان قابل توجهی حذف نموده و آسیب رسانی به کیفیت خاک را به حداقل برساند، از شش محلول شستشو ( $K_2CO_3$ ،  $H_3PO_4$ ،  $CH_3COOK$ ،  $HNO_3$  و  $KNO_3$ ) در غلظت‌های مختلف برای تصفیه خاک آلوده استفاده کردند. نتایج نشان داد که محلول بهینه شستشو  $HNO_3$  یک درصد و میزان حذف کادمیوم و سرب به ترتیب 75/7 و 60/6 درصد در شرایط تصفیه‌ای 35 درجه سانتی گراد، 90 دقیقه و نسبت جامد به مایع 1:10 بود. pH، فسفر کل، پتاسیم، فعالیت آنزیم خاک و تنوع میکروبی خاک پس از شستشو به طور قابل توجهی کاهش یافت. با این حال، پس از خنثی سازی خاک شسته شده، کلسیم، فسفر، نیتروژن کل و برخی از میکروارگانیزم‌ها در مقایسه با خاک قبل از شستشو به طور قابل توجهی افزایش یافت (Wang و همکاران، 2020).

سیستم SBR به دو صورت تصفیه هوازی و بی‌هوازی قابل استفاده است. در حقیقت، این سیستم، شکل ارتقایافته فرایند لجن فعال برای تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی است که واحدهای هوادهی، ته‌نشینی و زلال سازی در یک واحد یکپارچه عمل تصفیه را انجام می‌دهند. اصلی ترین واحدی که در این سیستم حذف شده است، واحد ته‌نشینی ثانویه است که عمل زلال سازی را انجام می‌دهد. در این سیستم، فاضلاب به یک راکتور ناپیوسته اضافه می‌شود و پس از انجام عمل تصفیه بیولوژیکی ثانویه از قسمت بالایی حوضچه، تخلیه پساب صورت می‌گیرد (He و همکاران، 2016).

با وجود زمین‌های کشاورزی واقع در شرق و جنوب شرقی پالایشگاه، احتمال جذب این دو نوع آلودگی توسط گیاهان کشت شده بسیار زیاد است. بنابراین بررسی قابلیت کاهش آلودگی خاک‌های اطراف این پالایشگاه دارای اهمیت بسزایی است. در مطالعه‌ای که در محدوده پالایشگاه جنوب تهران انجام شد، غلظت جیوه و کروم در نمونه‌های خاک آن منطقه مشخص شد که میزان آن‌ها از حد مجاز فراتر بود. آن‌ها با استفاده از روش خاکشویی با محلول 3- مرکاپتوپروپینیک اسید، موفق به کاهش

از گذشته تاکنون مورد استفاده گسترده قرار دارند، فلز آرسنیک می‌باشد. آرسنیک و ترکیبات آن در پزشکی، دامپزشکی، صنایع الکترونیک، ساخت آفت کش، علف کش، حشره کش و ساخت آلیاژهای مختلف در فرایندهای صنعتی بسیاری از جمله، در تولید سموم و آفت کش‌ها، شیشه، رنگدانه‌ها، منسوجات، کاغذ، چسب‌های فلزی، نیمه هادی‌ها، مواد نگهدارنده چوب، مهمات و دارو به کار می‌روند. آرسنیک یکی از 10 ماده شیمیایی خطرناک است که توسط سازمان جهانی بهداشت به عنوان تهدیدی بر بهداشت عمومی معرفی گردیده است (Arghavan و Beykpour، 2020). از طرفی برای حذف، معدنی سازی و تخریب کامل آلاینده‌های آلی از فرایندهای مختلفی استفاده می‌شود. به طور مثال، اکسیدکننده‌های مختلف از جمله کلر، ازن، هیدروژن پراکسید با تشکیل عوامل اکسیدکننده مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید، باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شوند (Xiao و همکاران، 2015). مولکول ازن از طریق اکسیداسیون مستقیم (خود مولکول ازن) و اکسیداسیون غیرمستقیم (اکسیداسیون توسط رادیکال‌های اکسیدکننده مانند رادیکال هیدروکسیل) باعث تخریب آلاینده یا شکستن ترکیبات مقاوم به تجزیه بیولوژیکی می‌شود (Xiao و همکاران، 2015؛ Gomes و همکاران، 2017).

فرایندهای بیولوژیکی یکی از گزینه‌های پیش رو برای تصفیه آلاینده‌های آلی و غیرآلی هستند. فرایندهای بیولوژیکی اولیه که مورد استفاده قرار گرفتند شامل برکه تثبیت، لجن فعال و صافی چکنده بودند. این فرایندها در کنار مزایایی که داشتند، ایرادات اساسی داشتند که باعث می‌شد کارایی آن‌ها برای آلاینده‌های خاص، آنچنان مطلوب نباشد. از جمله ایراد اساسی این فرایندها معلق بودن جمعیت میکروبی و عدم ایجاد زمان ماند میکروبی مطلوب جهت تجزیه آلاینده‌های مقاوم بود (Wigh و همکاران، 2016).

فرایند بیولوژیکی راکتور ناپیوسته متوالی (SBR)<sup>1</sup> جهت تصفیه فاضلاب‌های مختلف از جمله فاضلاب شهری و صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این سیستم به دلیل قابلیت‌های ویژه-ای که دارد به محبوبیت روزافزونی در سراسر دنیا به ویژه در اروپا، چین و ایالات متحده، در زمینه تصفیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی دست یافته است (Jafarnejad، 2017).

Feng و همکاران در سال 2020 طی مطالعه‌ای احیای خاک آلوده به فلز سنگین را توسط فرایند شستشوی خاک مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه فلزات کادمیوم، سرب و روی توسط اتیلن دی‌آمین تترامتیلن فسفونیک اسید (EDTMP) و پلی‌اکریلیک اسید (PAA) از خاک آلوده خارج کردند. بازده

## 2-2- روش پژوهش

در این بخش مطالعه، نمونه برداری از خاک آلوده در اطراف صنایع مرتبط با نفت (پتروشیمی و پالایشگاه جنوب تهران) صورت گرفت. در این مطالعه، نمونه برداری به روش liu در سال 2018 انجام شد (liu, 2018). به طور خلاصه، از چهار سمت شمال، جنوب، شرق و غرب نمونه از عمق 10 تا 50 سانتی متری خاک برداشته شد. سپس نمونه ها در هوای اتاق آزمایشگاه به مدت 7 روز نگه داشته شده تا خشک شوند و سپس با عبور از الک نمره 18 (سایز سوراخ برابر با یک میلی متر) ترکیب شدند. نمونه های مرکب پس از ترکیب مورد آنالیز قرار گرفتند. فرایند شستشوی خاک در مطالعه liu در سال 2018 توضیح داده شده است. به طور خلاصه، 50 گرم از خاک آلوده در بشرهای یک لیتری به همراه 500 میلی لیتر از سورفاکتانت با غلظت های مختلف به آن اضافه شد. سپس ظرف ها به مدت 8 ساعت با سرعت 300 دور بر دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شدند. سپس به مدت 72 ساعت نمونه ها در آزمایشگاه در دمای اتاق ماندند تا ته نشینی به صورت کامل انجام شود. محلول مانده روی خاک از ظرف جدا شده تا هم برای آنالیز کیفی (سنجش آرسنیک و COD) و هم برای فرایند ازن زنی منتقل شوند. فرایند ازن زنی با روش malakootian و همکاران در سال 2020 انجام شد. در این مرحله از ظرف های 300 میلی لیتری که حاوی مایع حاصل از فرایند شستشوی خاک است استفاده شد و گاز ازن از طریق شلنگ سیلیکونی مقاوم به ازن انتقال گردید. غلظت های مختلف ازن در مدت زمان های مشخص، طبق نتایج طراحی آزمایش بر نمونه ها اعمال شدند. در ادامه، جهت فرایند SBR، یک مخزن از جنس پلکسی گلاس در ابعاد 25 در 25 در 40 سانتی متر و ضخامت 5 میلی متر و حجم مفید 20 لیتر همراه با شیر نمونه برداری مورد استفاده قرار گرفت. پساب حاصل از فرایند ازن زنی به راکتور SBR منتقل شدند، به نحوی که میزان pH آن از قبل تنظیم شده بود. هوادهی و اختلاط با استفاده از یک هواده تعبیه شده در کف مخزن تأمین گردید و هوای مورد نیاز با استفاده از یک پمپ پیستونی با ظرفیت اسمی 20 لیتر بر دقیقه تأمین شد. تغذیه راکتور با استفاده از یک پمپ تزریق صورت گرفت. همچنین برای سیستم کنترل کننده مخزن از یک مدار فرمان دیجیتال استفاده شد که تمامی سیکل های مربوط به بهره برداری در آن برنامه ریزی و با انتخاب برنامه و سیکل مورد نظر که از قبل بر روی سیستم کنترل کننده تعبیه شده، راهبری مخزن انجام گردید. برای راه اندازی مخزن SBR، از لجن فعال خط برگشت تصفیه خانه فاضلاب شهری استفاده شد. در این مرحله به مدت یک هفته خارج از سیکل کاری خوراک دهی دستی به مخزن جهت تشکیل جمعیت میکروبی صورت گرفت. بازه های

87/9 درصد جیوه و 75/2 درصد کروم شدند (Gholampour و همکاران، 2016).

تمام مطالعات ذکر شده سعی بر کاهش آلودگی توسط یکی از سه روش به کار رفته در این مطالعه داشتند، اما تعداد مطالعاتی که این سه روش را به صورت هیبریدی استفاده کرده اند بسیار محدود می باشد. لذا، هدف از این مطالعه تعیین کارایی فرایند هیبریدی شستشوی خاک/ازن زنی/راکتور ناپیوسته متوالی در احیای خاک آلوده به آرسنیک و پایش میزان COD است.

## 2- روش تحقیق

### 2-1- تجهیزات

جهت اندازه گیری میزان آلودگی نفتی، غلظت COD توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (DR5000) با استفاده از روش کلرومتری<sup>3</sup> انجام شد (Majdi و Mozayani, 2018). در این بخش پس از نمونه برداری و خالص سازی نمونه ها با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، مقدار 2 سی سی از نمونه داخل ویال های COD ریخته شد و در دستگاه هاضم قرار داده شد. پس از 120 دقیقه حرارت دادن در دمای 150 درجه سانتی گراد، در دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج 620 نانومتر قرائت شد. بر اساس رابطه (1) درصد کارایی تعیین شد.

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

در فرمول (1)،  $C_0$  غلظت اولیه آلاینده در زمان صفر،  $C_t$  غلظت باقی مانده آلاینده در زمان  $t$  و  $E$  کارایی حذف پارامترهای مورد نظر بر حسب درصد است. با استفاده از این روش، میزان COD اولیه خاک 1931 میلی گرم بر لیتر مشخص شد. جهت اندازه گیری آرسنیک، از دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (DV-5300, Perkin Elmer, ICP-MS) استفاده شد (mansouri و همکاران، 2017). میزان آلودگی اولیه آرسنیک در خاک 34/4 میلی گرم بر کیلوگرم شناسایی شد و نمونه ای شاهد که از خاک باغچه تهیه شد، دارای 6/5 میلی گرم بر کیلوگرم آرسنیک بود. یک میلی لیتر از نمونه پس از انجام فرایند توسط سانتریفیوژ خالص سازی و سپس مستقیماً به دستگاه تزریق شد. در ارتباط با مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه، تمامی آن ها گریسد آزمایشگاهی بوده، از جمله اسیدسولفوریک ( $H_2SO_4$ )، هیدروکسید سدیم (NaOH)، سورفاکتانت آنیونی سدیم اودودوسیل بنزن سولفات ( $C_{18}H_{29}NaO_3S$ ) که به دلیل خاصیت آنیونی و همچنین قابلیت بالای آن در شستشوی فلزات سنگین و ترکیبات آلی انتخاب شد. برای شستشوی ظروف از آب مقطر دیونیزه استفاده شد و از ویال های COD برای اندازه گیری غلظت COD استفاده شد.

آزمایش برای هر مرحله می‌دهد که شامل 8 نقطه فاکتوریل ( $2^k$ )، 6 نقطه محوری ( $2k$ ) و 6 نقطه مرکزی ( $N_0$ ) می‌باشد.

$$N = 2^k + 2k + N_0 = 8 + 6 + 6 = 20 \quad (2)$$

در فرمول (2)،  $N$  نشان‌دهنده تعداد مراحل آزمایش می‌باشد و  $k$  تعداد متغیرهای مستقل. با مشخص کردن بازه متغیرها با کدهای بالا و پایین در نرم‌افزار Design Expert ( $\pm 1$  levels, alpha=face-centered) شرایط مختلف آزمایشی مشخص شدند. پس از انجام 20 آزمایش برای هر مرحله، رگرسیون بین متغیرهای وابسته و مستقل از طریق فرمول (3) مشخص شدند:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (3)$$

که  $Y$  نشان‌دهنده پاسخ متغیرهای وابسته،  $f$  تابعی است که متغیرهای وابسته و مستقل را ربط می‌دهد و  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$  هم  $n$  امین متغیر مستقل است که بر پاسخ تأثیر می‌گذارد. در ادامه برای به‌وجود آوردن رابطه‌ای بین متغیرهای وابسته و مستقل، یک شکلی از چند جمله‌ای دومرتبه‌ای با استفاده از فرمول (4) ارائه شد:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

که  $Y$  پاسخ پیش‌بینی شده (میزان حذف آرسنیک و COD)،  $\beta_0$  ثابت ضریب رگرسیون،  $\beta_i$  ضریب خطی،  $\beta_{ij}$  ضریب درجه دوم،  $\beta_{ij}$  ضریب تعادل،  $X_i$  و  $X_j$  کدهای بالا پایین متغیرهای مستقل هستند. آنالیز واریانس (ANOVA) و ضریب رگرسیون برای 95% سطح اطمینان با استفاده از نرم‌افزار Design Expert به‌دست آمد. چندین فاکتور دیگر برای آزمودن تناسب مدل ارائه شده بررسی شدند که شامل  $F$ -value،  $p$ -value، درجه آزادی، میانگین مربعات، جمع مربعات، ضریب همبستگی، ضریب تعیین، ضریب تعیین تنظیم شده و ضریب واریانس می‌باشند.

زمانی برنامه‌ریزی شده برای SBR شامل تغذیه فاضلاب، زمان هوادهی، زمان ته‌نشینی، زمان تخلیه و استراحت راکتور می‌باشد. بعد از این مدت جمعیت میکروبی درون مخزن تشکیل شده و سیستم آماده شروع آزمایشات می‌گردد.

### 3-2- آنالیزها

در این آزمایش، برای بهینه‌سازی حذف آرسنیک و COD، از RSM به‌روش CCD استفاده شد. از آنجا که فرایند حذف شامل سه مرحله می‌باشد، برای هر مرحله سه فاکتور، طبق جدول (1) در پنج سطح بررسی شدند تا فرایند حذف به ماکسیمم برسد. برای مرحله اول که شستشوی خاک است، فاکتورها شامل غلظت سورفاکتانت، مدت زمان شستشو و pH می‌باشد (جدول (2)). برای مرحله دوم که ازن‌زنی است فاکتورها شامل غلظت ازن، زمان واکنش و pH (جدول (3)) و برای مرحله آخر که راکتور ناپیوسته متوالی است فاکتورها شامل زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند لجن و غلظت اکسیژن می‌باشد (جدول (4)). در این مرحله، هوادهی و اختلاط با استفاده از یک هواده تعبیه شده در کف پایلوت تأمین گردید و هوای مورد نیاز با استفاده از یک پمپ هوا پیستونی با ظرفیت اسمی هوای 20 لیتر بر دقیقه تأمین شد. تغذیه راکتور نیز با استفاده از یک پمپ تزریق صورت پذیرفت. این 9 متغیر مستقل توسط طراحی آزمایش به حالت پایا رسیدند و میزان حذف آرسنیک و COD متغیرهای وابسته در نظر گرفته شدند. برای تحلیل داده‌های آماری از نرم‌افزار Design Expert® (نسخه 11) استفاده شد. بازه متغیرها 10 تا 50 میلی‌گرم بر کیلوگرم برای غلظت سورفاکتانت، 20 تا 10 دقیقه برای زمان شستشوی خاک، 2 تا 10 برای میزان pH برای شستشوی خاک، 1 تا 5 میلی‌گرم بر لیتر دقیقه برای غلظت ازن، 10 تا 50 دقیقه برای زمان واکنش، 2 تا 10 برای pH مرحله ازن‌زنی، 6 تا 30 ساعت برای زمان ماند هیدرولیکی، 2 تا 10 روز برای زمان ماند سلولی و 1 تا 5 میلی‌گرم بر لیتر برای غلظت اکسیژن انتخاب شدند. طراحی فاکتوریل کامل در CCD، طبق فرمول (2)، 20

جدول 1- بازه‌های انتخابی متغیرهای مستقل در پنج سطح

|            | $\alpha$ | بالا | متوسط | کم | $\alpha^-$ |
|------------|----------|------|-------|----|------------|
| شستشوی خاک | 10       | 8    | 6     | 4  | 2          |
|            | 100      | 80   | 60    | 40 | 20         |
|            | 50       | 40   | 30    | 20 | 10         |
| ازن‌زنی    | 10       | 8    | 6     | 4  | 2          |
|            | 5        | 4    | 3     | 2  | 1          |
|            | 50       | 40   | 30    | 20 | 10         |
| SBR        | 30       | 24   | 18    | 12 | 6          |
|            | 10       | 8    | 6     | 4  | 2          |
|            | 5        | 4    | 3     | 2  | 1          |

جدول 2- طراحی آزمایش RSM با روش CCD و مقادیر کاهش یافته واقعی و پیش‌بینی شده آرسنیک و COD در مرحله شستشوی خاک

| Run  | فاکتور 1 | فاکتور 2 | فاکتور 3 | پاسخ 1      |              | پاسخ 2   |              |
|------|----------|----------|----------|-------------|--------------|----------|--------------|
|      |          |          |          | کاهش آرسنیک |              | کاهش COD |              |
|      |          |          |          | واقعی       | پیش‌بینی شده | واقعی    | پیش‌بینی شده |
| واحد | mg/kg    | min      | -        | %           |              | %        |              |
| 1    | 10       | 60       | 6        | 61          | 57           | 62       | 58           |
| 2    | 20       | 80       | 8        | 69          | 69           | 68       | 65           |
| 3    | 40       | 80       | 4        | 75          | 75           | 78       | 78           |
| 4    | 30       | 60       | 6        | 74          | 71           | 75       | 71           |
| 5    | 20       | 80       | 4        | 65          | 68           | 69       | 74           |
| 6    | 30       | 60       | 6        | 76          | 71           | 73       | 71           |
| 7    | 30       | 60       | 10       | 55          | 53           | 59       | 60           |
| 8    | 30       | 60       | 6        | 74          | 71           | 65       | 71           |
| 9    | 20       | 40       | 4        | 47          | 53           | 54       | 55           |
| 10   | 30       | 20       | 6        | 62          | 54           | 66       | 62           |
| 11   | 40       | 40       | 8        | 58          | 62           | 79       | 76           |
| 12   | 40       | 80       | 8        | 78          | 78           | 78       | 74           |
| 13   | 30       | 60       | 6        | 76          | 71           | 79       | 71           |
| 14   | 40       | 40       | 4        | 55          | 61           | 58       | 62           |
| 15   | 50       | 60       | 6        | 77          | 75           | 77       | 79           |
| 16   | 30       | 60       | 2        | 56          | 53           | 57       | 55           |
| 17   | 20       | 40       | 8        | 45          | 51           | 50       | 56           |
| 18   | 30       | 60       | 6        | 76          | 71           | 82       | 84           |
| 19   | 30       | 100      | 6        | 84          | 86           | 82       | 71           |
| 20   | 30       | 60       | 6        | 57          | 71           | 55       | 71           |

جدول 3- طراحی آزمایش RSM با روش CCD و مقادیر کاهش یافته واقعی و پیش‌بینی شده آرسنیک و COD در مرحله ازن‌زنی

| Run  | فاکتور 1 | فاکتور 2 | فاکتور 3 | پاسخ 1      |              | پاسخ 2   |              |
|------|----------|----------|----------|-------------|--------------|----------|--------------|
|      |          |          |          | کاهش آرسنیک |              | کاهش COD |              |
|      |          |          |          | واقعی       | پیش‌بینی شده | واقعی    | پیش‌بینی شده |
| واحد | mg/l.min | min      | -        | %           |              | %        |              |
| 1    | 3        | 50       | 6        | 0           | 0            | 80       | 75           |
| 2    | 3        | 10       | 6        | 0           | 0            | 65       | 59           |
| 3    | 1        | 30       | 6        | 0           | 0            | 55       | 54           |
| 4    | 4        | 20       | 4        | 0           | 0            | 69       | 75           |
| 5    | 2        | 40       | 8        | 0           | 0            | 68       | 67           |
| 6    | 2        | 40       | 4        | 0           | 0            | 47       | 55           |
| 7    | 2        | 20       | 8        | 0           | 0            | 45       | 58           |
| 8    | 5        | 30       | 6        | 0           | 0            | 74       | 70           |
| 9    | 3        | 30       | 6        | 0           | 0            | 76       | 67           |
| 10   | 3        | 30       | 6        | 0           | 0            | 70       | 80           |
| 11   | 4        | 20       | 8        | 0           | 0            | 61       | 63           |
| 12   | 3        | 30       | 6        | 0           | 0            | 74       | 80           |
| 13   | 4        | 40       | 4        | 0           | 0            | 78       | 76           |
| 14   | 3        | 30       | 6        | 0           | 0            | 73       | 67           |
| 15   | 3        | 30       | 6        | 0           | 0            | 73       | 67           |
| 16   | 3        | 30       | 6        | 0           | 0            | 72       | 67           |
| 17   | 3        | 30       | 2        | 0           | 0            | 60       | 64           |
| 18   | 3        | 30       | 10       | 0           | 0            | 74       | 67           |
| 19   | 2        | 20       | 4        | 0           | 0            | 55       | 56           |
| 20   | 4        | 40       | 8        | 0           | 0            | 70       | 67           |

جدول 4- طراحی آزمایش RSM با ورش CCD و مقادیر کاهش یافته واقعی و پیش‌بینی شده آرسنیک و COD در مرحله SBR

| Run  | فاکتور 1<br>HRT | فاکتور 2<br>SRT | فاکتور 3<br>تمرکز اکسیژن<br>mg/l | پاسخ 1      |                   | پاسخ 2   |                   |
|------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-------------|-------------------|----------|-------------------|
|      |                 |                 |                                  | کاهش آرسنیک |                   | کاهش COD |                   |
|      |                 |                 |                                  | واقعی       | پیش‌بینی شده<br>% | واقعی    | پیش‌بینی شده<br>% |
| واحد | hr              | day             | mg/l                             |             |                   |          |                   |
| 1    | 18              | 6               | 1                                | 72          | 70                | 85       | 81                |
| 2    | 18              | 6               | 3                                | 80          | 81                | 92       | 88                |
| 3    | 18              | 6               | 3                                | 82          | 81                | 95       | 88                |
| 4    | 30              | 6               | 3                                | 85          | 81                | 91       | 89                |
| 5    | 12              | 4               | 4                                | 62          | 70                | 70       | 77                |
| 6    | 12              | 8               | 2                                | 64          | 71                | 71       | 80                |
| 7    | 18              | 2               | 3                                | 66          | 63                | 67       | 64                |
| 8    | 24              | 4               | 2                                | 75          | 77                | 80       | 71                |
| 9    | 18              | 6               | 3                                | 80          | 81                | 90       | 88                |
| 10   | 12              | 4               | 2                                | 65          | 70                | 70       | 81                |
| 11   | 18              | 6               | 3                                | 86          | 81                | 86       | 88                |
| 12   | 24              | 8               | 2                                | 75          | 80                | 78       | 83                |
| 13   | 18              | 10              | 3                                | 73          | 76                | 80       | 81                |
| 14   | 18              | 6               | 3                                | 85          | 85                | 89       | 79                |
| 15   | 12              | 8               | 4                                | 63          | 73                | 70       | 76                |
| 16   | 18              | 6               | 5                                | 80          | 72                | 94       | 86                |
| 17   | 18              | 6               | 3                                | 83          | 81                | 90       | 88                |
| 18   | 6               | 6               | 3                                | 84          | 74                | 89       | 88                |
| 19   | 24              | 4               | 4                                | 73          | 76                | 80       | 84                |
| 20   | 24              | 8               | 4                                | 75          | 75                | 80       | 86                |

### 3- نتایج و بحث

در مرحله نخست، ابتدا نمونه برداشته شده از اطراف پالایشگاه جنوب تهران آنالیز شدند تا مقدار آرسنیک و COD اولیه به دست آید. مقدار آرسنیک برابر با 34/4 میلی گرم در کیلوگرم و COD برابر با 2830 میلی گرم در لیتر شناسایی شد. در ادامه، برای شناسایی میزان کارایی سه فرایند شستشوی خاک، ازن زنی و SBR، به طور پیوسته میزان غلظت این دو آلاینده بررسی شد.

#### 3-1- فرایند شستشوی خاک

در مرحله بهینه سازی متغیرهای فرایند شستشوی خاک، طبق آنالیز واریانس در جدول (5)، زمان شستشوی خاک برای حذف آرسنیک ( $F\text{-value}=18.42$ ) و COD ( $F\text{-value}=6.87$ ) بیشترین تأثیر را داشت. به عبارت دیگر، میزان حذف این دو آلاینده در 80 و 100 دقیقه بیشترین کارایی را داشتند و بهینه ترین میزان حذف در حداکثر مدت زمان شستشو (100 دقیقه) حاصل شد. هرچند، از آنجایی که حالت بهینه توسط نرم افزار Design-Expert، 100 دقیقه تعیین شد، مدت زمان 80 دقیقه در این فرایند اقتصادی تر است. از طرفی، غلظت سورفاکتانت دومین عامل تأثیرگذار در حذف آرسنیک ( $F\text{-value}=6.02$ ) و COD ( $F\text{-value}=6.55$ ) بود به طوری که با بیشتر شدن میزان غلظت، میزان حذف نیز افزایش یافت که با توجه به نتایج حاصل از بهینه سازی با RSM، غلظت بهینه 47/8 میلی گرم بر لیتر

حاصل شد. سورفاکتانت ها، به عنوان افزودنی هایی برای افزایش حلالیت، میزان جذب ترکیبات هیدروفوبیک و فلزات سنگین از خاک و بازده استخراج این ترکیبات در فرایند شستشوی خاک مورد استفاده قرار می گیرند (Vu و همکاران، 2017).

در ادامه، pH کمترین میزان تأثیر را در حذف آرسنیک ( $F\text{-value}=0.04$ ) و COD ( $F\text{-value}=0.03$ ) در این فرایند داشت. با توجه به مدل های پیشنهادی RSM، بهینه ترین حالت حذف در زمان شستشوی 100 دقیقه، غلظت سورفاکتانت 47/7 میلی گرم بر لیتر و pH 6/65 به دست آمد که میزان حذف آرسنیک را 89 درصد و حذف COD را 85 درصد با مطلوبیت 0/75 از بین 53 مدل پیشنهادی به دست آمد. این در حالی است که متغیرها "در بازه" و پاسخ ها در "ماکسیمم" تنظیم شدند. در فرایند شستشوی خاک که یک فرایند فیزیکی محسوب می شود، pH دارای اثرگذاری زیادی بر نرخ شستشوی آلاینده است و همین امر می تواند به عنوان تعیین کننده ترین فاکتور بر میزان کارایی فرایند باشد. از آنجا که شرایط اسیدی تفکیک یون های فلز یا ترکیبات آلی را تسهیل می کند، بازده حذف معمولاً با کاهش pH، افزایش می یابد (cao و همکاران، 2017).

در مطالعه Tao و همکاران در سال 2021، که بررسی حذف فنانتروتن از خاک توسط فرایند شستشوی خاک و فوتوکاتالیتیک پرداخته اند، pH 6/5 را به عنوان pH بهینه فرایند گزارش کرده اند که به نتایج این مطالعه بسیار نزدیک است. Li و همکاران (2020)



در مطالعه خود در زمینه استفاده از فرایند شستشوی خاک آلوده به مواد نفتی با استفاده از SDBS، با غلظت 100 میلی گرم بر لیتر کارایی شستشو را به 76/96 درصد گزارش دادند که نشان می دهد سورفاکتانت انتخابی عملکرد خوبی در این مرحله دارد. López-vizcaíno و همکاران (2012) در مطالعاتی که بر روی واجذب ترکیبات آلی از محیط خاکی انجام دادند زمان 1 ساعت و 30 دقیقه را به عنوان زمان تعادل استخراج ترکیبات آلی در نظر گرفتند، اما Pang و همکارانش (2011) زمان 2 ساعت را به عنوان زمان تعادلی در واجذب PAHs از خاک با محلول سورفاکتانت Tween 80 به میزان 5 گرم در لیتر گزارش کردند. مدت زمانه بهینه شستشوی هر دو مطالعات ذکر شده به مطالعه حاضر نزدیک

بوده و این می تواند صحت این مرحله از آزمایشات را تعیین کند. در آخر جهت سنجش صحت نقاط بهینه سه متغیر مستقل، سه آزمایش در بهینه ترین حالتی که RSM پیش بینی کرد انجام شد تا اختلاف مقدار واقعی با مقدار پیش بینی مشخص شود. بر اساس نتایج آزمایش، در فرایند شستشوی خاک، آرسنیک به میزان  $84/3 \pm 1/7$  درصد (از  $34/4$  به  $5/4$  میلی گرم بر کیلوگرم کاهش و مقدار باقی مانده 29 میلی گرم بر لیتر وارد مرحله ازن زنی شد) و COD به میزان  $82/3 \pm 1/25$  درصد بود (از 2830 به  $500/9$  میلی گرم بر لیتر کاهش و مقدار باقی مانده  $2329/1$  میلی گرم بر لیتر وارد مرحله ازن زنی شد) و که نشان می دهد مدل انتخابی با آزمایشات انجام شده بسیار تناسب دارد.

جدول 5- آنالیز واریانس متغیرهای مستقل به صورت دوجمله ای در فرایند شستشوی خاک

| کاهش آرسنیک        |                |    |             |         |         | COD کاهش       |    |             |         |         |  |
|--------------------|----------------|----|-------------|---------|---------|----------------|----|-------------|---------|---------|--|
| منبع               | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value |  |
| مدل                | 1899/41        | 9  | 211/05      | 3/92    | 0/0222  | 1386/63        | 9  | 154/07      | 17/40   | 0/024   |  |
| تمرکز سورفاکتانت-A | 324/00         | 1  | 324/00      | 6/02    | 0/0341  | 450/25         | 1  | 420/25      | 6/55    | 0/0284  |  |
| زمان شستشوی خاک-B  | 992/25         | 1  | 992/25      | 18/42   | 0/0016  | 441/00         | 1  | 441/00      | 6/87    | 0/0255  |  |
| C-pH               | 2/25           | 1  | 2/25        | 0/0418  | 0/0421  | 25/00          | 1  | 25/00       | 0/3897  | 0/0464  |  |
| AB                 | 0/5000         | 1  | 0/5000      | 0/0093  | 0/0251  | 24/50          | 1  | 24/50       | 0/3819  | 0/0104  |  |
| AC                 | 2/00           | 1  | 2/00        | 0/0371  | 0/0410  | 84/50          | 1  | 84/50       | 1/32    | 0/0278  |  |
| BC                 | 4/50           | 1  | 4/50        | 0/0836  | 0/0384  | 40/50          | 1  | 40/50       | 0/6313  | 0/0453  |  |
| A <sup>2</sup>     | 44/44          | 1  | 44/44       | 0/8252  | 0/0150  | 10/18          | 1  | 10/18       | 0/1587  | 0/0987  |  |
| B <sup>2</sup>     | 2/73           | 1  | 2/73        | 0/0507  | 0/0264  | 006            | 1  | 6/00        | 0/0936  | 0/0460  |  |
| C <sup>2</sup>     | 556/48         | 1  | 556/48      | 10/33   | 0/0093  | 310/00         | 1  | 310/00      | 4/83    | 0/0426  |  |
| باقی مانده         | 538/59         | 10 | 53/86       |         |         | 461/57         | 10 | 64/16       |         |         |  |
| عدم تناسب          | 257/76         | 5  | 51/55       | 0/9178  | 0/5363  | 146/07         | 5  | 29/21       | 0/2948  | 0/8969  |  |
| خطای محض           | 280/83         | 5  | 56/17       |         |         | 495/50         | 5  | 99/10       |         |         |  |
| Cor Total          | 2438/00        | 19 |             |         |         | 2028/20        | 19 |             |         |         |  |

می رود با افزایش غلظت ازن ورودی به راکتور باعث افزایش کارایی فرایند شد (Cussler، 2009). مطالعه ای که توسط Wang و همکارانش در سال 2013 بر روی رنگبری رنگ اسید نارنجی 2 صورت گرفته است مشخص نمود که با افزایش دبی ازن از 35 به 118 میلی گرم در لیتر باعث افزایش کارایی حذف از 80 به 98 درصد شد (Bakheet و همکاران، 2013). اما نکته مهم در این فرایند این است که 3 متغیر مستقل انتخابی، هیچ تأثیری در کاهش آرسنیک نداشتند و در تمامی 20 آزمون انجام شده، میزان حذف آرسنیک برابر با صفر درصد بود. بنابراین، این متغیر وابسته (حذف آرسنیک) در فرایند آماری RSM لحاظ نشد. در ادامه، مشاهده شد که زمان واکنش، دومین تأثیر را در این فرایند داشت ( $F\text{-value}=4.20$ ). به طوری که با کاهش زمان واکنش، میزان حذف COD افزایش پیدا می کرد و در بهینه ترین حالت، مینیمم زمان واکنش (10 دقیقه) انتخاب شد. در ادامه، pH کمترین کارایی را در بین

### 3-2- فرایند ازن زنی

در مرحله ازن زنی، با بررسی متغیرها توسط RSM در جدول آنالیز واریانس (جدول 6)، بیشترین تأثیرگذاری را غلظت ازن در حذف COD داشت ( $F\text{-value}=10.79$ ). با توجه به 20 آزمون انجام شده، با افزایش میزان غلظت ازن، میزان حذف COD نیز افزایش پیدا می کرد که در نتیجه، بهینه ترین میزان غلظت این گاز، 5 میلی گرم در لیتر بر دقیقه مشخص شد. بر اساس نتایج به دست آمده کاملاً پرواضح است که کارایی فرایند رابطه مستقیمی با غلظت ازن ورودی از آن به محفظه واکنش دارد. براساس تئوری انتقال جرم، افزایش میزان دبی ورودی ازن به محفظه واکنش باعث افزایش غلظت ازن محلول در محیط می گردد و از آنجایی که ازن دارای نقش دوگانه به عنوان عامل تولیدکننده رادیکال های اکسیدکننده هیدروکسیل و اکسیداسیون مستقیم توسط خود مولکول ازن می باشد انتظار

پیش‌بینی RSM، توانایی حذف 96/32 درصد COD را با مطلوبیت 0/93 دارد. در این بررسی، این سه متغیر مستقل "در بازه" و متغیر وابسته "ماکسیم" تنظیم شدند. در ادامه، سه آزمایش در بهینه‌ترین حالت‌های متغیرهای مستقل پیش‌بینی شده انجام شد که طبق این سه آزمایش، میزان حذف COD، برابر با 91±0/82 بود (از 2122 به 191 میلی گرم بر لیتر کاهش و مقدار باقی‌مانده 1931 میلی گرم بر لیتر وارد مرحله SBR شد و آرسنیک با همان مقدار 29 میلی گرم بر لیتر، بدون کاهش وارد مرحله بعد شد) که نشان می‌دهد مدل انتخابی نسبت به نتایج آزمایشات تناسب دارد.

متغیرها دارد (F-value= 0.56). در این مطالعه، نتایج بیانگر نزدیک بودن کارایی فرایند در حذف آلاینده آلی در محدوده pH های انتخابی بود و می‌توان از این محدوده pH، برای حذف آلاینده آلی بهره برد. اما با افزایش pH در محیط فرایند به pH محدوده قلیایی، کارایی کاهش یافت. هرچند با کاهش میزان pH، افزایش حذف COD مشاهده شد که طبق رابطه مستقیم آن‌ها، 2 pH به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در نهایت در بین 90 مدل پیشنهادی، بیشترین میزان حذف COD با 2 pH، زمان واکنش 10 دقیقه و غلظت ازن 50 میلی گرم در لیتر بر دقیقه به عنوان بهینه‌ترین حالت در این فرایند انتخاب شد که طبق

جدول 6- آنالیز واریانس متغیرهای مستقل به صورت 2FI در فرایند ازن‌زنی

| کاهش COD     |                |    |             |         |         |
|--------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| منبع         | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value |
| مدل          | 1131/06        | 6  | 188/51      | 3/19    | 0/376   |
| A-pH         | 33/06          | 1  | 33/06       | 0/5597  | 0/4677  |
| B-تمرکز ازن  | 637/56         | 1  | 637/56      | 10/79   | 0/0059  |
| C-زمان واکنش | 248/06         | 1  | 248/06      | 4/2     | 0/612   |
| AB           | 91/13          | 1  | 91/13       | 1/54    | 0/2362  |
| AC           | 120/13         | 1  | 120/13      | 2/03    | 0/1774  |
| BC           | 1/13           | 1  | 1/13        | 0/016   | 0/3924  |
| باقی‌مانده   | 767/89         | 13 | 59/07       |         |         |
| عدم تناسب    | 747/89         | 8  | 93/49       | 23/37   | 0/1500  |
| خطای محض     | 20             | 5  | 4           |         |         |
| Cor Total    | 1898/98        | 19 |             |         |         |

میزان حذف این دو متغیر وابسته افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به نقطه بهینه، با ادامه روند افزایش، این دو متغیر وابسته کاهش می‌یابند. به عبارت دیگر، میزان بهینه زمان ماند لجن 6/3 روز می‌باشد. یکی از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر کارایی فرایند بیولوژیکی، زمان ماند لجن (SRT) است. این فاکتور بر اساس میزان خروجی لجن تعیین می‌گردد. با افزایش زمان ماند لجن، سیستم از فاز رشد لگاریتمی وارد فاز رشد ثابت شده و میزان تکثیر میکروارگانیسم‌ها با میزان مرگومیر تقریباً یکسان است. در بسیاری از سیستم‌های بیولوژیکی مانند لجن فعال و سیستم‌های رشد معلق، بالاترین نرخ کارایی فرایند در کاهش بار آلی گزارش شده است (Shao و همکاران، 2020).

بر اساس مطالعات مشابه صورت گرفته می‌توان به مطالعه Sathian و همکاران در سال 2014 اشاره نمود. در این مطالعه زمان ماند لجن 17 روز گزارش شد. همچنین مطالعه Regmi و همکاران در سال 2014 در جهت حذف COD و نیتریفیکاسیون/دینیتریفیکاسیون از فرایند SBR استفاده کرده‌اند. در این مطالعه زمان ماند مناسب میکروبی 4-8 روز گزارش شده است. در آخر، میزان غلظت اکسیژن کمترین تأثیر را در حذف آرسنیک (F-value=0.11) و COD (F-value=0.32) در فرایند SBR دارد.

### 3-3- فرایند SBR

در مرحله آخر که راکتور ناپیوسته متوالی است، تأثیرگذارترین فاکتور در حذف آرسنیک (F-value=2.42) و COD (F-value=1.50)، طبق آنالیز واریانس (جدول 7)، زمان ماند هیدرولیکی می‌باشد. بر اساس 20 آزمایش انجام شده، با افزایش زمان ماند هیدرولیکی، میزان حذف آرسنیک و COD نیز افزایش می‌یابد. در این رابطه، بهینه‌ترین میزان زمان ماند هیدرولیکی برای حذف آرسنیک و COD برابر با 30 ساعت می‌باشد. یکی دیگر از فاکتورهای تأثیرگذار بر کارایی فرایند بیولوژیکی، زمان ماند هیدرولیکی (HRT) است. این فاکتور بر اساس میزان خروجی جریان فاضلاب از سیستم تعیین می‌گردد. در مطالعه Gohary و همکاران در سال 2009 طی مطالعه‌ای به حذف COD و رنگبری توسط فرایند SBR از فاضلاب نساجی پرداخته‌اند. طبق این مطالعه زمان ماند هیدرولیک بهینه، پنج ساعت تعیین شد. دومین فاکتور تأثیرگذار در این فرایند برای حذف آرسنیک (F-value= 0.29) و COD (F-value= 0.55) زمان ماند لجن است.

با توجه نتایج آزمایشات انجام شده، با کاهش زمان ماند لجن میزان حذف آرسنیک و COD کاهش می‌یابد، اما با افزایش آن،

با توجه درهمکنش غلظت اکسیژن با زمان ماند هیدرولیکی، برای دو متغیر وابسته، با کاهش غلظت این دو متغیر نیز کاهش می‌یابد و با افزایش آن تا نقطه بهینه افزایش می‌یابد و سپس کاهش می‌یابد. اما در تقابل با زمان ماند لجن، با افزایش غلظت اکسیژن، میزان حذف این دو متغیر وابسته افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، نقطه بهینه غلظت اکسیژن برابر با  $3/37$  میلی گرم بر لیتر مشخص شد. در نهایت از  $23$  حالت پیش‌بینی شده، بهینه‌ترین حالت با زمان ماند لجن  $6/3$  روز، زمان ماند هیدرولیکی  $30$  ساعت و غلظت اکسیژن  $3/37$  میلی گرم بر لیتر پیش‌بینی شد که بر اساس این مدل، توانایی حذف آرسنیک  $85/49$  درصد و حذف COD برابر با  $89/70$  درصد پیش‌بینی شد که این سه متغیر مستقل "در بازه" و دو متغیر وابسته "ماکسیمم" تنظیم شدند. اکسیژن محلول (DO) پارامتر مهمی در فرایند لجن فعال است. DO کم معمولاً می‌تواند باعث رشد باکتری‌های رشته‌ای شده و منجر به ته‌نشینی ضعیف لجن شود،

همچنین می‌تواند تولید پلیمر خارج سلولی را کاهش داده و فعالیت نیترات زایی را کاهش دهد. بنابراین به‌طور معمول DO باید بیش از  $2$  میلی گرم در لیتر در راکتور حفظ شود. طبق مطالعات Zekker و همکاران در سال 2014، سطح اکسیژن مطلوب در فرایند SBR در حذف COD از فاضلاب صنعتی را  $2/1$  میلی گرم در لیتر به‌دست آوردند. در آخر جهت سنجش صحت نقاط بهینه سه متغیر مستقل، سه آزمایش در بهینه‌ترین حالتی که RSM پیش‌بینی کرد انجام شد تا اختلاف مقدار واقعی با مقدار پیش‌بینی مشخص شود. بر اساس نتایج آزمایش، در فرایند شستشوی خاک، آرسنیک به‌میزان  $82 \pm 2/16$  درصد (از  $29$  به  $5/22$  میلی گرم بر لیتر - کاهش) و COD به‌میزان  $84 \pm 2/6/87$  درصد (از  $1931$  به  $297/4$  میلی گرم بر لیتر - کاهش) بود که نشان می‌دهد مدل انتخابی با آزمایشات انجام شده بسیار تناسب دارد.

جدول 7- آنالیز واریانس متغیرهای مستقل به صورت دو جمله‌ای در فرایند SBR

| کاهش آرسنیک    |                |    |             |         |         | کاهش COD       |    |             |         |         |
|----------------|----------------|----|-------------|---------|---------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| منبع           | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value |
| مدل            | 671/30         | 9  | 74/59       | 14/36   | 0/0172  | 850/40         | 9  | 49/49       | 21/35   | 0/0238  |
| A-HRT          | 132/25         | 1  | 132/25      | 2/42    | 0/1512  | 105/06         | 1  | 105/06      | 1/50    | 0/2493  |
| B-SRT          | 16/00          | 1  | 6/00        | 0/2922  | 0/6006  | 39/06          | 1  | 39/06       | 0/5563  | 0/4729  |
| C-تمرکز اکسیژن | 6/25           | 1  | 6/25        | 0/1142  | 0/7424  | 22/56          | 1  | 22/56       | 0/3213  | 0/5833  |
| AB             | 0/5000         | 1  | 2/00        | 0/0091  | 0/9258  | 1/12           | 1  | 1/12        | 0/0160  | 0/9018  |
| AC             | 0/5000         | 1  | 3/54        | 0/0091  | 0/9258  | 1/13           | 1  | 1/13        | 0/0160  | 0/9018  |
| BC             | 2/00           | 1  | 427/82      | 0/365   | 0/8523  | 0/1250         | 1  | 0/1250      | 0/0018  | 0/9672  |
| A <sup>2</sup> | 3/54           | 1  | 157/14      | 0/0646  | 0/8045  | 29/30          | 1  | 29/30       | 0/4173  | 0/5328  |
| B <sup>2</sup> | 427/82         | 1  | 54/75       | 7/81    | 0/0189  | 681/05         | 1  | 681/05      | 9/70    | 0/0110  |
| C <sup>2</sup> | 157/14         | 1  | 103/23      | 2/87    | 0/1211  | 36/48          | 1  | 36/48       | 0/5196  | 0/4875  |
| باقی‌مانده     | 547/50         | 10 | 6/27        |         |         | 720/15         | 10 | 70/22       |         |         |
| عدم تناسب      | 516/17         | 5  |             | 0/47    | 0/0840  | 656/82         | 5  | 131/36      | 0/49    | 0/054   |
| خطا محض        | 31/33          | 5  |             |         |         |                |    |             |         |         |
| Cor Total      | 121/80         | 19 |             |         |         |                |    |             |         |         |

درصد از COD را حذف نمود و غلظت نهایی آرسنیک و COD به‌ترتیب به  $5/22$  و  $297/4$  میلی گرم در لیتر رسید.

#### 5- مراجع

- Baikpour S, Arghavani Z, "Investigation of arsenic anomalies and its probable origins in maragheh plain", Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 22 (3), 253-64.  
<https://doi.org/10.22034/jest.2020.32651.4069>  
 Bakheet B, Yuan S, Li Z, Wang H, Zuo J, Komarneni S, Wang Y, "Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater", Water Research, 2013, 47 (16), 6234-43.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.042>  
 Cao Y, Zhang S, Wang G, Li T, Xu X, Deng O, Zhang Y, Pu Y, "Enhancing the soil heavy metals removal

#### 4- نتیجه‌گیری

فرایند تلفیقی شست‌وشوی خاک، ازن‌زنی و فرایند بیولوژیکی SBR به‌دلیل کارایی نسبتاً مناسب، می‌تواند برای تجزیه و معدنی‌سازی آلاینده‌هایی مانند شیرابه که حاوی COD و آرسنیک بالایی هستند مورد استفاده قرار بگیرد. بر اساس نتایج ارائه شده، مشخص شد که فرایند شست‌وشوی خاک می‌تواند  $84/3 \pm 1/7$  درصد از فلز آرسنیک و  $82/3 \pm 1/2$  درصد از کل COD را حذف کند و از فاز خاک به فاز مایع تبدیل کند. همچنین در فرایند ازن‌زنی، حداکثر میزان حذف COD برابر با  $91/0 \pm 0/8$  بود، اما آرسنیک بدون تغییر از سیستم خارج شد. درنهایت، فرایند SBR موفق به حذف  $82/2 \pm 0/16$  درصد فلز آرسنیک و  $84/6 \pm 2/87$

- washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment", Separation and purification technology, 2012, 88, 45-51.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.038>
- Lu Y, Song S, Wang R, Liu Z, Meng J, Sweetman AJ, Jenkins A, Ferrier RC, Li H, Lui W, Wang T, "Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China", Environment international, 2015, 77, 5-15.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.12.010>
- Majdi S, Mazini K, "Investigation and measurement of chemical oxygen demand (COD) by chlorometric method and comparison with titrimetric method", The First National Conference on Modern Studies and Research in The Field of Environmental and Management Sciences, Mashhad, Iran, 2018.
- Mansouri T, Golchin A, Kouhestani H, "Effects of hematite nanoparticles and acrylic copolymer adsorbents on distribution of arsenic fractions in soil", Iranian Journal of Soil Research (Formerly Soil and Water Sciences), 2017, 31 (1), 89-101.  
<https://doi.org/10.22092/ijsr.2017.110350>
- Mishra P, Vinayagam S, Duraisamy K, Patil SR, Godbole J, Mohan A, Mukherjee A, Chandrasekaran A, "Distinctive impact of polystyrene nano-spherules as an emergent pollutant toward the environment", Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26 (2), 1537-1547.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-018-3698-z>
- Peng S, Wu W, Chen J, "Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: influencing factors and removal effectiveness", Chemosphere, 2011, 82 (8), 1173-1177.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.076>
- Regmi P, Miller MW, Holgate B, Bunce R, Park H, Chandran K, Wett B, Murthy S, Bott CB, "Control of aeration, aerobic SRT and COD input for mainstream nitrification/denitrification", Water Research, 2014, 57, 162-171.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.035>
- Sathian S, Rajasimman M, Rathnasabapathy C, Karthikeyan C, "Performance evaluation of SBR for the treatment of dyeing wastewater by simultaneous biological and adsorption processes", Journal of Water Process Engineering, 2014, 4, 82-90.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.004>
- Shao Y, Liu G-h, Wang Y, Zhang Y, Wang H, Qi L, Xu X, Wang J, He Y, Li Q, Fan H, Zhang J, "Sludge characteristics, system performance and microbial kinetics of ultra-short-SRT activated sludge processes", Environment International, 2020, 143, 105973.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105973>
- Tao Y, Monfort O, Brigante M, Zhang H, Mailhot G, "Phenanthrene decomposition in soil washing effluents using UVB activation of hydrogen peroxide and peroxydisulfate", Chemosphere, 2021, 263, 127996.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127996>
- Volgar D, Lestan D, "Pilot-scale washing of metal contaminated garden soil using EDTA", Journal of efficiency by adding HPMA and PBTCA along with plant washing agents", Journal of Hazardous Materials, 2017, 339, 33-42.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.007>
- Cussler EL, "Diffusion: mass transfer in fluid systems", Cambridge university press, 2009.
- Ebrahim Pourahmadi S, Khayatnouri M, Roufegharinejad L, "Determination of lead, cadmium and arsenic contamination in potato chips available in Tabriz market in 2016", Innovation in Food Science and Technology (Food Science and Technology), 2019, 11 (3), 95-104.
- El-Gohary F, Tawfik A, "Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process", Desalination, 2009, 249 (3), 1159-1164.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.05.010>
- Feng W, Zhang S, Zhong Q, Wang G, Pan X, Xu X, Zhou W, Li T, Luo L, Zhou Y, "Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: Properties, optimization, and risk assessment", Journal of hazardous materials, 2020, 381, 120997.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120997>
- Gholampour H, Gitipour S, Abdoli MA, Kardgar M, "Investigation of the effect of temperature and concentration of 3-mercaptopropanoic acid solution on the removal of mercury and chromium contaminants from contaminated soil by soil washing method (Case study: Tehran Oil Refinery area)", Environmental Science, 2016, 42 (2), 375-385.  
<https://doi.org/10.22059/jes.2016.58739>
- Gomes J, Costa R, Quinta-Ferreira RM, Martins RC, "Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water", Science of The Total Environment, 2017, 586, 265-283.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.216>
- He Q, Zhou J, Wang H, Zhang J, Wei L, "Microbial population dynamics during sludge granulation in an A/O/A sequencing batch reactor", Bioresource technology, 2016, 214, 1-8.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.088>
- Jafarinejad S, "Recent developments in the application of sequencing batch reactor (SBR) technology for the petroleum industry wastewater treatment", Angewandte Chemie, 2017, 3 (3), 241.  
<http://dx.doi.org/10.31221/osf.io/fu27y>
- Kim RY, Yoon JK, Kim TS, Yang JE, Owens G, Kim KR, "Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation-a critical review", Environmental geochemistry and health, 2015, 37 (6), 1041-61. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9695-y>
- Li W, Wang X, Shi L, Du X, Wang Z, "Remediation of Anthracene-Contaminated Soil with Sophorolipids-SDBS-Na2SiO3 and Treatment of Eluting Wastewater", Water, 2020, 12, 2188.  
<https://doi.org/10.3390/w12082188>
- Liu J, "Soil remediation using soil washing followed by ozone oxidation", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 65, 31-34.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.001>
- López-Vizcaíno R, Sáez C, Cañizares P, Rodrigo MA, "The use of a combined process of surfactant-aided soil

- Hazardous Materials", 2012, 215-216, 32-39.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.022>
- Vu CT, Lin C, Hung W, Huang WY, Kaewlaoyoong A, Yotapukdee S, Chen JR, Shen YH, "Ultrasonic soil washing with fish oil extract to remove polychlorinated dibenzo-p-dioxins (pcdds), dibenzofurans (pcdfs) from highly contaminated field soils", Water, Air, and Soil Pollution, 2017, 228 (9), 343.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-017-3534-y>
- Wang Z, Wang H, Wang H, Li Q, Li Y, "Effect of soil washing on heavy metal removal and soil quality: A two-sided coin", Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 203, 110981.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110981>
- Wigh A, Devaux A, Brosselin V, Gonzalez-Ospina A, Domenjoud B, Aït-Aïssa S, Creusot N, Gosset A, Bazin C, Bony S, "Proposal to optimize ecotoxicological evaluation of wastewater treated by conventional biological and ozonation processes", Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23 (4), 3008-3017.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-015-5419-1>
- Wu H, Lai C, Zeng G, Liang J, Chen J, Xu J, Dai J, Li X, Liu J, Chen M, Lu L, Hu L, Wan J, "The interactions of composting and biochar and their implications for soil amendment and pollution remediation: a review", Critical Reviews in Biotechnology, 2017, 37 (6), 754-764.  
<https://doi.org/10.1080/07388551.2016.1232696>
- Xiao J, Xie Y, Cao H, "Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation", Chemosphere, 2015, 121, 1-17.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.072>
- Zekker I, Rikmann E, Tenno T, Seiman A, Loorits L, Kroon K, Tomingas M, Vabamäe P, Tenno T, "Nitritating-anammox biomass tolerant to high dissolved oxygen concentration and C/N ratio in treatment of yeast factory wastewater", Environmental Technology, 2014, 35 (12), 1565-1576.  
<https://doi.org/10.1080/09593330.2013.874492>