

Evaluation of the Removal of Reactive Green 19 by Using O₃/UV Advanced Oxidation Process

B. Vahid

Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Tabriz Branch,
Islamic Azad University, Tabriz, Iran
(Corresponding Author) behrouz_vahid@iaut.ac.ir

(Received Jan. 15, 2017 Accepted July 21, 2017)

To cite this article :

Vahid, B., 2018, "Evaluation of the removal of reactive green 19 by using O₃/UV advanced oxidation process."
Journal of Water and Wastewater, 29(3), 66-77. Doi: 10.22093/wwj. 2017. 72930.2322 (In Persian)

Abstract

Recently, water crisis has been a global threat for most countries, particularly for midlist countries. In this regard industrial wastewaters treatment is a vital to prevent unfavorable environmental consequences. Advanced oxidation processes are the preferred treatment process for the removal of resistant organic pollutants without producing secondary wastes. In this research study, the removal of RG19 from aqueous solution was studied by O₃/UV processes. A recirculation system equipped with an UV lamp and ozonation tank was applied for the degradation of model di-azo dye from textile industry. The RG19 concentration was measured using a spectrophotometer at 625 nm. Comparison of RG 19 removal by O₃ and O₃/UV showed that, under same operational condition, the combined process had more decolorization efficiency (DE%). Moreover, the experimental results revealed that the DE% increased by increasing the ozone amount and decreasing the concentration of RG19. The efficiency of degradation process was performed at the basic (alkali) condition due to the production of extra hydroxyl radicals. The pseudo-first order kinetic was observed for the dye decolorization. The consumption of electrical energy decreased per order using the O₃/UV process at the desired basic pH; indicating adequate synergistic effect of the photolysis and ozonation. In addition, central composite design (CCD) approach was applied for prediction of the DE% at pH= 10 for independent variables including the RG19 concentration range (379.6-1220.4 mg/L), ozone mass flow rate range (2.5-7.2 g/h), and process duration time range (4.8-55.2 min). After investigating the effect of the operational parameters on the decolorization efficiency, a nonlinear CCD model was developed for prediction of DE%. The optimum operational conditions for the complete dye degradation at pH=10 was experimentally verified when: [RG19] concentration was of 524 mg/L, ozone mass flow rate was 7 g/h, and process time was 54 min. The EEO declined at the optimized pH for the coupled process owing to the synergistic effect of ozonation and UV.

Keywords: Ozonation, UV Irradiation, Decolorization, Electrical Energy, Modeling, Optimization, Reactive Green 19

ارزیابی حذف رنگزای راکتیو سبز ۱۹ توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته ازن/تابش فرابنفش

بهروز وحید

استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران
behrouz_vahid@iaut.ac.ir ۰۹۳۶۶۹۷۷۸۹۱ (نویسنده مسئول)

پذیرش ۹۶/۴/۳۰ (دریافت ۹۵/۱۰/۲۶)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

وحید، ب.، ۱۳۹۷، "ارزیابی حذف رنگزای راکتیو سبز ۱۹ توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته ازن/تابش فرابنفش" مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۳)، ۶۶-۷۷. Doi: 10.22093/wwj.2017.2017.72930.2322

چکیده

کمبود آب یک تهدید جهانی است و تصفیه پساب‌های صنعتی برای جلوگیری از پیامدهای نامطلوب محیط زیستی امری ضروری است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، آلاینده‌های آلی را با تولید گونه‌های فعال اکسیژن بدون پسماندهای ثانویه تخریب می‌کنند. در این پژوهش، حذف ماده رنگزای راکتیو سبز ۱۹ (RG19) از محیط آبی با استفاده از فرایند ازن‌زنی تحت تابش فرابنفش (O_3/UV) بررسی شد. سامانه با جریان چرخشی مجهز به لامپ UV و مخزن ازن‌زنی برای تخریب ماده رنگزا به کار گرفته شد و غلظت RG19 توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج جذب بیشینه ۶۲۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. مقایسه حذف RG19 توسط فرایندهای O_3 و O_3/UV نشان داد که فرایند ترکیبی (O_3/UV) در شرایط عملیاتی مشابه کارایی رنگ‌زدایی بیشتری دارد. به علاوه، نتایج به دست آمده نشان داده که راندمان حذف با افزایش مقدار ازن و کاهش غلظت ماده رنگزا افزایش می‌یابد و فرایند رنگ‌زدایی به طور مؤثری در شرایط بازی به دلیل افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل انجام می‌شود. سینتیک شبه مرتبه اول برای حذف RG19 مشاهده شد. انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه (EEO) با استفاده از فرایند ترکیبی O_3/UV در pH مطلوب کاهش یافت که نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی مناسب فرایندهای فتولیز و ازن‌زنی است. در نهایت روش طراحی ترکیب مرکزی با موفقیت برای پیش‌بینی درصد کارایی حذف در pH برابر ۱۰ برای متغیرهای مستقل شامل غلظت RG19 (۳۷۹/۶ تا ۱۲۲۰/۴ میلی‌گرم در لیتر)، دبی جرمی ازن (۲/۵ تا ۷/۲ گرم در ساعت) و زمان فرایند (۴/۸ تا ۵۵/۲ میلی‌گرم در لیتر) با عملکرد مناسب ($R^2 = 0.99$) و بهینه‌سازی فرایند به کار گرفته شد. رنگ‌زدایی از RG19، توسط فرایند O_3/UV با موفقیت انجام گرفت. بعد از بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر درصد رنگ‌زدایی، مدل غیرخطی CCD برای پیش‌بینی درصد حذف توسعه یافت و یکی از شرایط بهینه برای تخریب کامل ماده رنگزا به صورت غلظت رنگ ۵۲۴ میلی‌گرم در لیتر دبی جرمی ازن ۷ گرم در ساعت و زمان فرایند ۵۴ دقیقه در pH برابر ۱۰ پیش‌بینی شد که به صورت آزمایشگاهی نیز به طور قابل قبولی تأیید شد. به دلیل اثر هم‌افزایی فتولیز و ازن‌زنی، انرژی الکتریکی مصرفی در pH بهینه کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: ازن‌زنی، تابش فرابنفش، رنگ‌زدایی، انرژی الکتریکی، مدل‌سازی، بهینه‌سازی، راکتیو سبز ۱۹

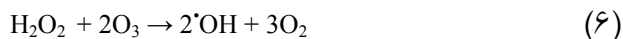
۱- مقدمه

می‌شود. این پساب باید قبل از تخلیه به محیط به منظور جلوگیری از اثرات نامطلوب بر اکوسیستم و کاهش کمبود آب تصفیه شود. بنابراین تصفیه آب‌های آلوده از دیدگاه محیط‌زیستی برای جلوگیری از خطرات مختلف حیاتی است (Asghar et al., 2015). مواد رنگزاها به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف شامل نساجی،

بحران آب به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه که منابع آب محدودی دارند، یک بحران جدی است. آب در صنایع مختلف برای کاربردهای متعدد مانند فراوری، شست و شو، گرمایش و خنک‌سازی آب را مصرف می‌شود و به پساب صنعتی تبدیل



فراهم می‌کند (معادله ۳) (Getoff, 2001)؛ در نتیجه هیدروژن پراکسید از ازن در آب تولید می‌شود (معادله ۴)، که می‌تواند تابش UV را جذب کند یا با ازن واکنش دهد تا رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شوند (معادله‌های ۵ و ۶) (Xu et al., 2011). رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده دارای پتانسیل اکسیداسیون بالاتری ($E^0 = 2.8 \text{ V}$) از مولکول‌های ازن هستند (Vahid et al., 2015).



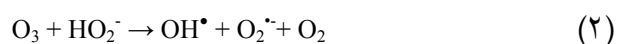
پژوهش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌ها مانند هالواستونیتریل (Srithep and Phattarapattamawong, 2014)، بیس فنل (Dudziak and Burdzik, 2016)، ارتوتولوئیدین (Shokri et al., 2016)، کافئین (Souza and Feris, 2015)، نونیل فنل (Felis and Miksck, 2015)، دی بوتیل فتالات (Wang et al., 2014) و دی اکسان (Takahashi et al., 2013) از محیط آبی توسط فرایند ترکیبی O_3/UV با موفقیت انجام پذیرفته است.

یک راکتور با جریان چرخشی اجازه افزایش جزئی واکنش‌دهنده‌ها را با پیشرفت زمان فرایند می‌دهد و برای واکنش‌هایی که در فاز مایع انجام می‌شوند، مناسب‌تر است. کارایی تخریب یک آلاینده در فرایندهای تصفیه با زمان و عبور بیشتر محلول از راکتور افزایش می‌یابد. به علاوه، محلول آلوده به‌طور مؤثری تحت تابش UV در این نوع سامانه قرار می‌گیرد. در نهایت داده‌های به‌دست آمده می‌تواند برای طراحی یک سامانه جریانی پیوسته به کار رود (Magbanua Jr et al., 2006).

تصفیه آب توسط AOPs به دلیل اینکه فرایند تصفیه توسط پارامترهای عملیاتی متعددی تحت تأثیر قرار می‌گیرد، پیچیده است بنابراین، مدل کردن فرایند بر اساس واکنش‌های ذاتی^۴ فرایند دشوار است. طراحی ترکیب مرکزی یکی از روش‌های سطح پاسخ^۵ است که به دلیل سهولت در استفاده آن برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی

کاغذ، چرم، آرایشی و غذایی کاربرد دارند. مواد رنگزای آزو که ساختار آروماتیکی مقاوم با حداقل یک پیوند $\text{N}=\text{N}$ - دارند، به‌طور قابل توجهی وارد پساب صنعت نساجی می‌شوند. این مواد و حد واسط‌های تخریب آنها سمی و سرطان‌زا هستند. به علاوه پساب صنعت نساجی بسیار رنگی و دارای COD قابل توجهی است (Bashir et al., 2015). این نوع پساب معمولاً به روش‌های تصفیه بیولوژیکی متداول مقاوم است. فرایندهای فیزیکوشیمیایی مانند انعقاد و جذب سطحی نیز فقط آلاینده‌های آلی را به فاز دیگری منتقل می‌کند که نیاز به دفع آنها همچنان وجود دارد. در نتیجه، توسعه روش‌های تصفیه کارا برای حذف این آلاینده‌ها و ممانعت از تجمع خطرناک آنها در محیط آبی مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ضروری است (Chong et al., 2010).

این فرایندها مواد رنگزای مختلف را به‌صورت غیرانتخابی با تولید گونه‌های فعال اکسیژن^۱ به‌ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^*) بدون تولید پسماندهای ثانویه رنگ‌زدایی و همچنین معدنی‌سازی می‌کنند (Foster et al., 2011). از میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان تکنولوژی‌های تصفیه سبز^۲، ازن‌زنی به‌طور گسترده‌ای به دلیل داشتن پتانسیل اکسیداسیون بالا ($E^0 = 2.07 \text{ V}$) برای تخریب آلاینده‌های آب کاربرد دارد. تولید در محل^۳ اکسیدکننده‌ها مانند ازن مانع از مشکلات ذخیره و انتقال پر مخاطره آنها می‌شود (He et al., 2007). تخریب آلاینده‌های آلی توسط واکنش الکتروفیلی O_3 با آنها در شرایط اسیدی یا توسط تجزیه آن و تشکیل رادیکال هیدروکسیل در محیط بازی توضیح داده می‌شود (معادلات ۱ و ۲). در هر حال ممکن است که تخریب آلاینده‌ها تنها با استفاده از فرایند ازن‌زنی کامل نشود (Xie et al., 2012)



ازن‌زنی ترکیب شده با تابش فرابنفش، برای تصفیه آلاینده‌های آلی مختلف در محیط آبی، کاراتر از فرایند ازن‌زنی به تنهایی است. تابش UV انرژی کافی برای شکستن پیوندهای شیمیایی ازن را

⁴ Intrinsic reactions

⁵ Response Surface Methods (RSM)

¹ Reactive Oxygen Species (ROS)

² Green treatment technologies

³ In situ generation

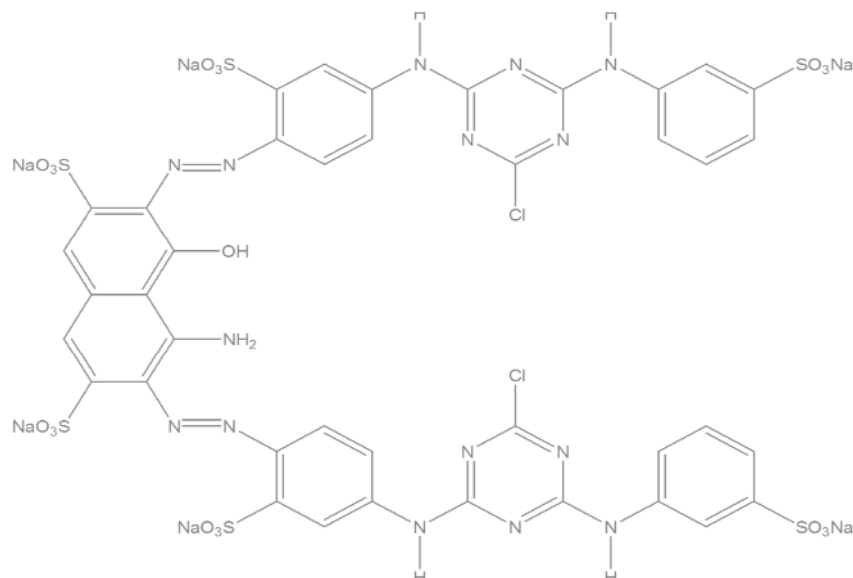


Fig. 1. Chemical structural bond of reactive green 19

شکل ۱- ساختار شیمیایی راکتیو سبز ۱۹

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

ماده رنگزای دی آزو از صنعت نساجی (شکل ۱)، راکتیو سبز ۱۹ ($C_{40}H_{23}Cl_2N_{15}Na_6O_{19}S_6$)، با شماره شاخص^۶ = ۲۰۵۰۷۵، $\lambda_{max} = 625 \text{ nm}$ و وزن مولکولی = ۱۴۱۸/۹۴ از شرکت سیگما آلد ریچ^۷ تهیه شد. هیدروکسید سدیم ۹۹ درصد و اسید سولفوریک ۹۸ درصد از شرکت مرک^۸ خریداری شد. در تمام آزمایش‌ها از آب مقطر استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌های آزمایشگاهی و روش اجرای فرایند

شکل ۲ سامانه ازن‌زنی با تابش‌دهی UV را با ظرفیت کاری ۵ لیتر نمایش می‌دهد. این سامانه شامل یک راکتور پلکسی گلاس مستطیلی^۹ و سپس یک فتوراکتور از استیل زنگ‌نزن^{۱۰} تجهیز شده با لامپ UV-C (TUV-T8, 30W) تشکیل شده بود. گاز ازن توسط یک ازن ژنراتور (Lab-802, Ozomatic) تولید و به وسیله یک پخش‌کننده^{۱۱} از کف راکتور به محیط آبی وارد و مقدار دبی

فرایندها به خوبی در علوم و مهندسی مورد استفاده قرار گرفته است (Asghar et al., 2014). روش CCD نیاز به تعداد قابل قبولی از آزمایش‌ها برای مدل کردن پاسخ^۱ دارد که توسط متغیرهای آزمایشگاهی^۲ تحت تأثیر قرار می‌گیرد، در نتیجه زمان و هزینه کمتری مورد نیاز است. این روش همچنین برای به دست آوردن پارامترهای آزمایشگاهی بهینه برای فرایندهای تصفیه آب به منظور به دست آوردن مقدار پاسخ مطلوب به کار گرفته شده است (Golka et al., 2004).

در این پژوهش رنگ‌زدایی RG19 به عنوان یک ماده رنگزای مدل آزو توسط فرایندهای O_3/UV و O_3 در یک سامانه با جریان چرخشی بررسی شد. سپس، اثر برخی از پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه ماده رنگزا، زمان فرایند، دبی جرمی ازن^۳ و pH اولیه بر کارایی رنگ‌زدایی مورد بررسی قرار گرفت. به علاوه، سینتیک رنگ‌زدایی به همراه انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه^۴ در شرایط مختلف عملیاتی ارزیابی شد. در نهایت مدل غیرخطی^۵ CCD برای پیش‌بینی درصد راندمان حذف و تعیین شرایط مطلوب برای دستیابی به یک مقدار معین رنگ‌زدایی توسعه پیدا کرد.

⁶ Color index number

⁷ Sigma-Aldrich

⁸ Merck

⁹ Rectangular plexiglass reactor

¹⁰ Stainless steel photoreactor

¹¹ Diffuser

¹ Response

² Experimental variables

³ Ozone mass flow rate

⁴ Electrical energy per order

⁵ Nonlinear model

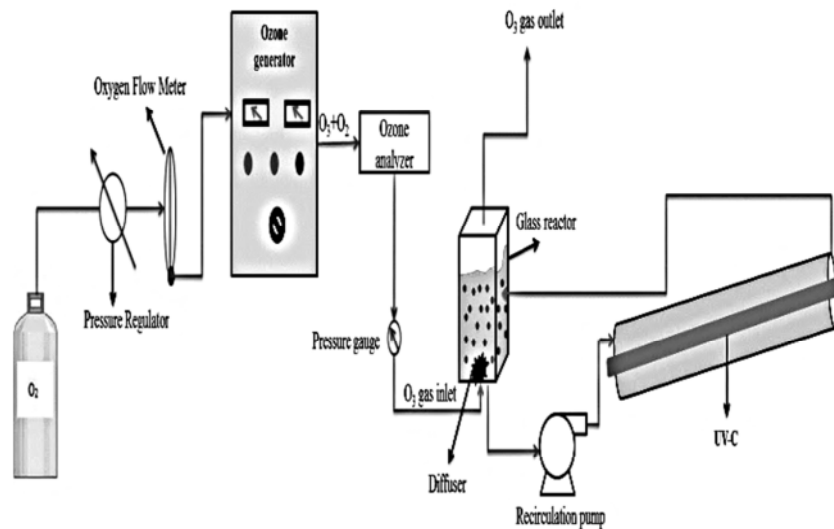


Fig. 2. O₃/UV experimental setup for the removal of RG19

شکل ۲- سامانه O₃/UV برای حذف ماده رنگزای RG19

مستقیم ماده رنگزای آزو توسط UV می‌تواند آن را با شکستن پیوندهای شیمیایی تخریب کند، اما این یک روش کارا برای فرایند تصفیه آب نیست (Legrini et al., 1993).

فرایند ترکیبی به دلیل تولید ROS و رادیکال‌های هیدروکسیل پیشتر، توانایی بالاتری در اکسیداسیون آلاینده دارد

جرمی ازن بر حسب گرم در لیتر توسط جریان اکسیژن ورودی به ازن ژنراتور تنظیم شد. در هر آزمایش، ۵ لیتر از محلول RG19 با غلظت معین و سایر شرایط عملیاتی مشخص توسط پمپ دیافراگمی Max pressure 125 psi, 16.8 W, WaterSafe, Tiwan در سامانه به گردش در آمد. جذب ماده رنگزا توسط یک اسپکتروفومتر (UV-2100, Unico, USA) اندازه‌گیری و درصد حذف با استفاده از رابطه $(A_0 - A_t)/A_0$ به دست آمد که A_t و A_0 به ترتیب جذب محلول در لحظه آغازی و جذب محلول در هر لحظه مشخص از فرایند است.

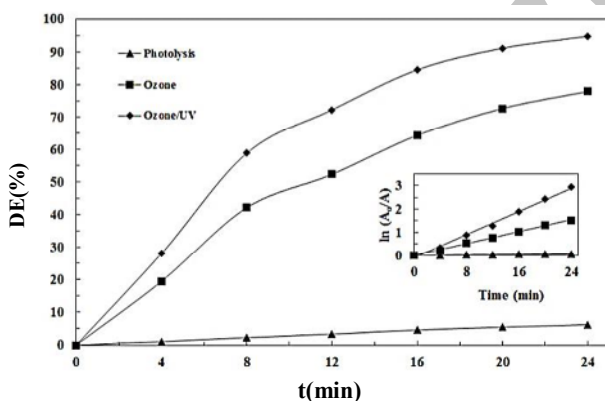


Fig. 3. Comparison of UV, ozone and O₃/UV processes for decolorization of RG19 when ([RG19]=100 mg/L, ozone mass flow rate=2 g/h and pH=10). The inset graph demonstrates that the evaluated processes obey pseudo-first order kinetics

شکل ۳- مقایسه فرایندهای UV، O₃ و O₃/UV در رنگ‌زدایی از RG19. نمودار ضمیمه نشان دهنده پیروی فرایندهای ذکر شده از سینتیک شبه مرتبه اول است ([RG19]₀ = 100 mg/L، [O₃] = 2 g/h دبی جرمی ازن و pH=10)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمایش‌های کنترلی و مطالعه سینتیکی

آزمایش‌های کنترلی^۱ در شرایط آزمایشگاهی یکسان غلظت رنگ ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دبی جرمی ازن ۲ گرم در ساعت و pH=10 نشان داد که بیشترین رنگ‌زدایی RG19 در محلول آبی با استفاده از فرایند O₃/UV در مقایسه با راندمان O₃ و UV بعد از ۲۴ دقیقه انجام می‌شود (شکل ۳) و درصد رنگ‌زدایی^۲ به ترتیب ۹۴/۷۵، ۷۷/۹۰ و ۶/۲۳ درصد به دست آمد. فتولیز

¹ Control experiments

² Decolorization Efficiency (DE)

بهرتر می‌تواند هیدروژن پراکسید تولید شده را به رادیکال‌های فعال تر تبدیل کند (معادله ۵) (Poon et al., 1999).

۲-۳- تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرایند O_3/UV و مصرف انرژی الکتریکی

فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، ترکیبات اکسید کننده مانند ازن را به کار می‌گیرند که در این روش در pHهای بالا رادیکال‌های تخریب کننده غیر انتخابی قوی OH^* تولید می‌شود. این رادیکال‌ها به دلیل قدرت اکسیداسیون بالا می‌توانند به‌طور مؤثری پیوندهای دوگانه مزدوج کروموفورها^۳ و گروه‌های عاملی^۴ مانند حلقه‌های بنزنی را بشکنند. بنابراین این روش‌ها برای تخریب مواد رنگزا با پیوندهای دوگانه کاربرد دارد. ازن به فرم گازی به کار گرفته می‌شود و در نتیجه حجم محلول را افزایش نمی‌دهد و منجر به تولید لجن نمی‌شود (Tehrani-Bagha et al., 2010). اثر پارامترهای مهم عملیاتی شامل غلظت اولیه RG19، دبی جرمی ازن ورودی و pH بر مقدار رنگ‌زدایی بعد از ۲۴ دقیقه از زمان فرایند بررسی شد. تخریب آلاینده‌های آلی توسط AOPs به غلظت اولیه آنها بستگی دارد. بنابراین آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلف از RG19 انجام شدند. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، زمانی که غلظت

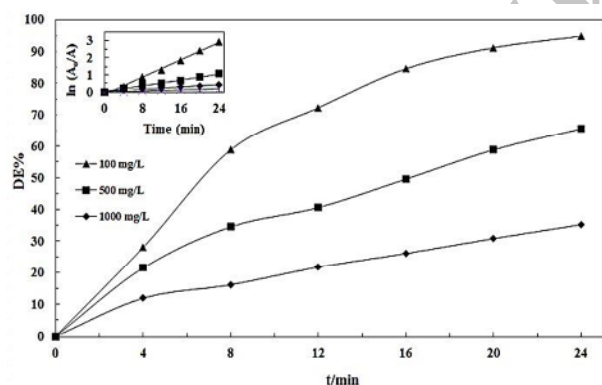


Fig. 4. The effect of initial RG19 concentration on DE% for O_3/UV process (ozone mass flow rate = 2 g/h and pH = 10). The depicted inset plot verify the pseudo-first order kinetics assumption

شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا بر DE% در فرایند O_3/UV (دبی جرمی ازن و $pH=10$). نمودار ضمیمه بر اساس فرض سینتیک شبه مرتبه اول رسم شده است.

³ Chromophores

⁴ Functional groups

(معادلات ۱-۶) (Khataee et al., 2016). بنابراین فرایند ترکیبی برای اجرای بقیه آزمایش‌ها انتخاب شد. همه فرایندها از سینتیک شبه مرتبه اول^۱ پیروی می‌کنند که در تطابق با سایر پژوهش‌هاست (Khataee et al., 2016). ثابت‌های سرعت رنگ‌زدایی (k_{dec}) در $pH=10$ از شیب نمودار $\ln(A_0/A)$ بر حسب زمان (t) (نمودار ضمیمه شده به شکل ۳) تخمین زده شد و در جدول ۱ ارائه شده است. خطوط مستقیم به دست آمده با ضریب‌های همبستگی^۲ مناسب ($R^2 \geq 0.985$) سینتیک پیشنهاد شده را تأیید می‌کند. به منظور تعیین اثر هم‌افزایی فتولیز و ازن‌اسیون، معادله ۷ با استفاده از مقدارهای k_{dec} به دست آمده به میزان ۴۶/۵۲ درصد محاسبه شد.

$$\text{Synergy\%} = \frac{k_{UV/O_3} - (k_{UV} + k_{O_3})}{k_{UV/O_3}} \times 100 \quad (7)$$

جدول ۱- ثابت‌های سرعت رنگ‌زدایی و انرژی الکتریکی به ازای هر

مرتب در فرایندهای به کار گرفته شده برای تخریب ماده رنگزا

Table 1. Decolorization constants and the usage of electric energy for different processes used for dye degradation

Process	k_{dec} (min^{-1})	R^2	E_{EO} ($\text{kWh m}^{-3} \text{order}^{-1}$)
UV	0.0028	0.995	128.37
O_3	0.0640	0.998	10.30
O_3/UV	0.1249	0.996	7.12

فتولیز ماده رنگزا توسط تابش UV در pHهای مختلف ثابت بود. به علاوه k_{dec} توسط فرایند O_3 در pHهای ۳ و ۷ برای تصفیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ماده رنگزا و ۲ گرم در لیتر دبی جرمی ازن به ترتیب ۰/۰۳۶۴ و ۰/۰۵۴۷ بر دقیقه تخمین زده شد. سپس اثر هم‌افزایی UV و O_3 در pHهای ۳ و ۷ با توجه به داده‌های مربوطه در جدول ۱ و ۲ به ترتیب ۲/۲۴ و ۸/۵۹ درصد محاسبه شد. بنابراین بیشترین اثر هم‌افزایی در محیط بازی ($pH=10$) مشاهده شد زیرا در محیط بازی حمله غیر مستقیم رادیکال‌های OH^* مسئول تخریب RG19 است. به علاوه تابش UV در محیط بازی

¹ Pseudo-first order kinetic

² Correlation coefficients

جدول ۲- ثابت‌های سرعت رنگ‌زدایی و مصرف انرژی الکتریکی به ازای حجم هر مرتبه برای فرایند O₃/UV در شرایط عملیاتی مختلف

Table 2. Decolorization rate constants and electric energy consumption per volume and order of the O₃/UV process at various operational conditions

Initial dye concentration (mg/L)	Ozone mass flow rate (g/h)	pH	k _{dec} (min ⁻¹)	R ²	E _{EO} (kWh m ⁻³ order ⁻¹)
100	2	10	0.1249	0.996	7.12
500	2	10	0.0424	0.0992	20.98
1000	2	10	0.0171	0.985	52.01
100	1.5	10	0.0567	0.988	15.69
100	1	10	0.0359	0.990	24.77
100	2	7	0.0629	0.991	14.14
100	2	3	0.0401	0.989	22.18

راندمان رنگ‌زدایی مطلوب در pH برابر ۱۰ به دست آمد، در حالی که در pHهای کمتر این مقدار کاهش یافت (شکل ۶). حمله غیرمستقیم رادیکال‌های هیدروکسیل به مولکول‌های RG19 در pHهای بازی مؤثرتر از حمله مستقیم الکتروفیلی O₃ در pHهای اسیدی در شرایط عملیاتی یکسان است (Vahid et al., 2015).

در تمام آزمایش‌ها، سرعت رنگ‌زدایی از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند. ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول ظاهری (min⁻¹)^۱ با استفاده از شیب نمودارهای ضمیمه شده به شکل‌های ۴ تا ۶ محاسبه و در جدول ۲ ارائه شدند. با توجه به این که انرژی الکتریکی سهم قابل توجهی در هزینه‌های عملیاتی فرایندهای تصفیه آب دارد، زمانی که فرایند از سینتیک مرتبه اول پیروی کند، انرژی

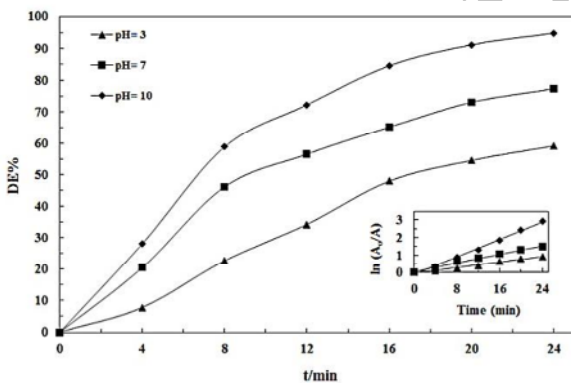


Fig.6. Effect of pH on DE% for O₃/UV process when [RG19] = 100 mg/L and ozone mass flow rate = 1.5 g/h. The inset depicted plot verify the pseudo-first order kinetics assumption

شکل ۶- تأثیر pH بر DE% در فرایند O₃/UV ([RG19]₀ = ۱۰۰ mg/L و ۲ g/h دبی جرمی از آن). نمودار ضمیمه بر اساس فرض سینتیک شبه مرتبه اول رسم شده است

¹ Apparent pseudo-first-order rate constants

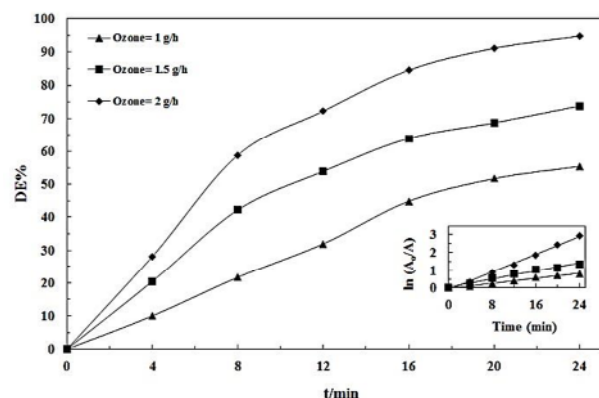


Fig.5. Effect of ozone mass flow rate on DE% for O₃/UV process when ([RG19]₀ = 100 mg/L and pH = 10). The depicted inset plot verify the pseudo-first order kinetics assumption

شکل ۵- تأثیر دبی جرمی از آن بر DE% در فرایند O₃/UV ([RG19]₀ = ۱۰۰ mg/L و pH=۱۰). نمودار ضمیمه بر اساس فرض سینتیک شبه مرتبه اول رسم شده است

ماده رنگزا از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تغییر می‌کند، درصد رنگ‌زدایی از ۹۴/۷۵ به ۳۵/۲۵ درصد می‌رسد. تحت شرایط عملیاتی مشابه، مقدار معینی از رادیکال‌های OH تولید می‌شود، بنابراین با افزایش مولکول‌های RG19 و حد واسط‌های تخریب آنها، مقدار این رادیکال‌های فعال برای اکسیداسیون آنها کافی نیست و در نتیجه راندمان رنگ‌زدایی کاهش می‌یابد (Qiang et al., 2002). افزایش دبی جرمی از آن از ۱ به ۲ گرم در لیتر تخریب RG19 را افزایش می‌دهد (شکل ۵). این نتیجه به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل اضافی که می‌توانند آلاینده‌ها را تخریب کنند نسبت داده می‌شود (Bustos-Terrones et al., 2016). یک پارامتر کنترل‌کننده مهم در فرایندهای شامل ازن، pH محلول است. برای تعیین اثر pH، مقدار آن از ۳ تا ۱۰ تغییر داده شد و مقدار

جدول ۳- محدوده و سطوح آزمایشگاهی برای متغیرهای مستقل

Table 3. Experimental ranges and levels of the independent variables

Independent Variables	Values under different ranges				
	+1.68	+1	0	-1	-1.68
RG19 initial concentration (X ₁) (mg/L)	1220.45	1050	800	550	379.55
Ozone mass flow rate (X ₂) (g/h)	7.52	6.5	5	3.5	2.48
Time (X ₃) (min)	55.23	45	30	15	4.77

هم‌افزایی فتولیز و ازن‌زنی در pHهای مختلف مشاهده می‌شود. در هر حال با کاهش pH مقدار هم‌افزایی نیز کاهش می‌یابد که باعث افزایش انرژی مصرفی در فرایند ترکیبی می‌شود.

۳-۳- توسعه و صحت مدل غیرخطی CCD

رویکرد CCD به صورت ترکیبی از روش‌های ریاضی و آماری برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی یک فرایند است. در این پژوهش، اثر سه متغیر آزمایشگاهی شامل غلظت اولیه RG19 (X₁), دبی جرمی ازن ورودی (X₂) و زمان فرایند (X₃) بررسی شد. نرم‌افزار Design Expert 7 برای طراحی آزمایش‌ها و تجزیه و تحلیل داده‌های به دست آمده استفاده شد؛ مقدار متغیرهای مستقل بر اساس آزمایش‌های اولیه انتخاب شد. مجموع ۲۰ آزمایش در pH برابر ۹ با دو بار تکرار انجام شد. متغیر مستقل X_i با استفاده از معادله ۹ به صورت X_i کد شد. در معادله زیر X₀ مقدار X_i در نقطه مرکزی^۲ و تغییر پله‌ای^۳ را نشان می‌دهد. حدود و سطوح آزمایشگاهی متغیرهای عملیاتی در جدول ۳ ارائه شده است (Körbahti 2007).

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\delta X} \quad (9)$$

جدول ۴ شرایط عملیاتی در هر آزمایش و راندمان رنگ‌زدایی تجربی مشاهده شده را به عنوان متغیر پاسخ وابسته^۴ نشان می‌دهد. معادله غیرخطی برای ارتباط بین درصد راندمان رنگ‌زدایی و پارامترهای تجربی مستقل به دست آمد (Khataee et al., 2013)

$$E\% = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1x_1 + b_{22}x_2x_2 + b_{33}x_3x_3 \quad (10)$$

² Center point

³ Step change

⁴ Dependent response variable

الکتریکی به ازای هر مرتبه، پارامتر مهمی برای ارزیابی آن است و به صورت مقدار انرژی لازم برای تخریب ۹۰ درصد از آلاینده در واحد حجم محلول (L) تعریف می‌شود. در سیستم‌های نیمه پیوسته،^۱ E_{EO} از معادله زیر به دست می‌آید (Bolton et al., 2001)

$$E_{el} = \frac{38.4 P_{el}}{V k_{dec}} \quad (8)$$

که در معادله بالا

P_{el} مجموع توان ورودی بر حسب کیلووات و V حجم محلول بر حسب لیتر است و واحد k_{dec} عدد ثابت بر حسب min⁻¹ می‌باشد. با توجه به این که تمامی فرایندهای به کار گرفته شده از سیستمیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کنند، معادله ۸ می‌تواند برای ارزیابی انرژی الکتریکی مصرفی استفاده شود که نتایج آن در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. توان‌های ورودی لامپ UV، پمپ و ازن ژنراتور به ترتیب برابر با ۱۶/۸، ۳۰ و ۶۹ وات بود، بنابراین مجموع توان ورودی برای هر فرایند مشخص است. نتایج محاسبه شده برای E_{EO} کاهش در انرژی الکتریکی مصرفی در فرایند O₃/UV را نسبت به فرایندهای فتولیز و ازن‌زنی در pH مطلوب ۱۰ نشان می‌دهد (جدول ۱)، به علاوه پارامترهای عملیاتی در فرایند ترکیبی اثر قابل توجهی بر E_{EO} دارند (جدول ۲).

ذکر این نکته ضروری است که E_{EO} برای تصفیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ماده رنگزا و ۲ گرم در لیتر دبی جرمی ازن در pHهای ۳ و ۷ برای فرایند ازن‌زنی به ترتیب ۱۸/۱۰ و ۱۸/۱۰ kWh m⁻³ order⁻¹ و ۱۲/۰۵ محاسبه شد. این مقدار در شرایط مشابه عملیاتی در pHهای ۳ و ۷ با استفاده از فرایند ترکیبی O₃/UV بیشتر از فرایند ازن‌زنی و به ترتیب برابر با ۲۲/۱۸ و ۱۴/۱۳ kWh m⁻³ order⁻¹ بود (جدول ۲). بنابراین pH اثر بسیار مهمی بر مقدار E_{EO} فرایند ترکیبی دارد و در pH بهینه مقدار آن کاهش می‌یابد. در ضمن اثر

¹ Semi-batch

جدول ۴- ماتریس طراحی مکعب مرکزی برای ۳- فاکتور در ۵ سطح و مقادیر پاسخ (DE%)

Table 4. Matrix of central composite design for 3-factors in 5 levels and the values of response (DE%)

Run Order	RG19 initial concentration (mg/L)	ozone mass flow rate (g/h)	Time (min)	درصد تخریب (DE%)		
				Experimental1	Experimental2	Predicted
1	379	5	30	93.89	94.55	94.48
2	800	5	30	71.42	71.09	71.27
3	550	6.5	45	97.67	96.91	97.29
4	800	7.52	30	97.89	98.32	97.94
5	800	5	30	71.21	71.43	71.27
6	1050	3.5	15	32.54	61.64	32.02
7	800	5	30	70.91	71.24	71.27
8	800	5	30	71.16	71.67	71.27
9	550	6.5	15	88.30	87.87	88.01
10	800	5	4.7	71.64	71.36	71.77
11	800	2.48	30	48.33	47.72	48.29
12	550	3.5	45	75.49	75.15	74.88
13	1220	5	30	53.82	54.53	54.02
14	1050	6.5	15	67.91	68.67	68.66
15	800	5	55.23	5.55	52.01	52.11
16	550	3.5	15	66.71	66.55	66.64
17	1050	3.5	45	46.45	45.79	46.12
18	800	5	30	71.05	71.44	71.27
19	800	5	30	71.15	71.56	71.27
20	1050	6.5	45	83.65	84.11	83.80

انحراف‌هایی که به آزمایش‌ها مربوط می‌شود (خطاهای آزمایشگاهی یا باقیمانده). صحت مدل زمانی ثابت می‌شود که مقدار F -بزرگ‌تر از مقدار گزارش شده برای آن در جدول برای سطح اطمینان مشخصی باشد. مقدار F - در این آزمایش‌ها برابر با $90.52/32$ به دست آمد که بیشتر از مقدار گزارش شده آن در جدول برای سطح اطمینان ۹۵ درصد می‌باشد (۲/۲۱) که صحت مدل به دست آمده را تأیید می‌کند (Sheydaei et al., 2014). اثر هر پارامتر بر راندمان حذف با استفاده از تجزیه و تحلیل پارتنو معادله ۱۲ بررسی شد

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) \times 100 \quad (i \neq 0) \quad (12)$$

بر اساس ضریب‌های مدل CCD (معادله‌های ۱۰ و ۱۱)، دبی جرمی ازن (۵۱/۲۸ درصد)، غلظت اولیه RG19 (۳۴/۰۷ درصد) و زمان فرایند (۸/۰۶ درصد) مهم‌ترین پارامترها در فرایند O_3/UV می‌باشند (Marandi et al., 2011)

با جایگزینی مقدار ضریب‌ها در معادله ۱۰، که توسط نرم‌افزار به دست آمده‌اند، معادله ۱۱ به شکل زیر توسعه یافت

$$DE\% = 71.27 - 12.03 x_1 - 14.76x_2 + 5.85 x_3 + (11) \\ 3.82 x_1x_2 + 1.47 x_1x_3 + 0.26 x_2x_3 + 1.05 x_1x_1 + \\ 0.65 x_2x_2 - 3.30 x_3x_3$$

داده‌های آزمایشگاهی و محاسبه شده برای درصد راندمان رنگ‌زدایی در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که از داده‌های جدول ۳ نتیجه می‌شود، مقدارهای داده‌های تجربی و محاسبه شده از طریق مدل CCD به خوبی با همدیگر تطابق دارند که قابلیت مناسب مدل را برای پیش‌بینی راندمان رنگ‌زدایی نشان می‌دهد؛ ضریب همبستگی^۱ (R^2) به دست آمده برابر با ۰/۹۹ است که این مسئله را تأیید می‌کند. آنالیز واریانس (ANOVA) راه دیگری برای آزمایش میزان صحت و قابلیت مدل برای پیش‌بینی متغیر وابسته است. روش ANOVA کل انحراف‌های موجود را به دو دسته تقسیم می‌کند: (۱) انحراف‌هایی که به مدل وابسته است و (۲)

³ F-value

¹ Correlation coefficient

² ANalysis of Variance (ANOVA)

حذف رنگ با افزایش مقدار ازن در مقدار ثابت غلظت ماده رنگزا (۸۰۰ میلی گرم در لیتر) طی فرایند به دلیل تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر می‌شود (Rice, 1996). بعد از توسعه مدل غیرخطی، معادله CCD به دست آمده می‌تواند برای محاسبه راندمان رنگ‌زدایی در شرایط مختلف عملیاتی و همچنین مشخص کردن شرایط بهینه برای تخریب ماده رنگزا به کار رود. شرایط بهینه برای رنگ‌زدایی کامل RG19 به صورت غلظت ماده رنگزای اولیه ۵۲۴ میلی گرم در لیتر و دبی جرمی ازن ۷ گرم در ساعت بعد از ۵۴ دقیقه از تصفیه بود. مقدار راندمان حذف پیش‌بینی شده در این شرایط ۱۰۰ درصد و راندمان حذف مشاهده شده آزمایشگاهی ۹۹ درصد بود که نشان می‌دهد مدل CCD به خوبی قادر به تعیین و پیش‌بینی راندمان حذف بوده است. با توجه به این که کاهش رنگ محلول به منزله حذف بار آلی معادل آن نیست، معدنی‌سازی ماده رنگزا با روش هضم برگشتی باز^۱ در شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط مدل CCD اندازه‌گیری شد (APHA, 2005) و نتایج نشان داد که بعد از ۱۵۰ دقیقه از فرایند ۹۶/۵ درصد از COD حذف شد.

۴- نتیجه‌گیری

رنگ‌زدایی از RG19، به عنوان یک آلاینده آزو توسط فرایند O_3/UV در یک راکتور با جریان چرخشی با موفقیت انجام شد. بعد از بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر درصد رنگ‌زدایی، مدل غیرخطی CCD به صورت تابعی از غلظت اولیه ماده رنگزا، دبی جرمی ازن و زمان فرایند برای پیش‌بینی درصد راندمان حذف و بهینه‌سازی فرایند تصفیه توسعه یافت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مقدارهای محاسبه شده توسط مدل در تطابق مناسبی با داده‌های آزمایشگاهی هستند ($R^2 = 0.99$)؛ یکی از شرایط بهینه برای تخریب ماده رنگزا به صورت غلظت رنگ RG19 برابر ۵۲۴ میلی گرم در لیتر، دبی جرمی ازن ۷ گرم در ساعت و زمان فرایند ۵۴ دقیقه در $pH=10$ پیش‌بینی شد که در این شرایط، راندمان به صورت آزمایشگاهی ۹۹ درصد به دست آمد. اثر هم‌افزایی فتولیز و ازن‌زنی در pH های مختلف مشاهده شد اما با کاهش pH به طور قابل توجهی از آن کاسته شد. در نتیجه انرژی الکتریکی مصرفی در فرایند ترکیبی تنها در pH بهینه کاهش یافت که اهمیت این پارامتر را در میزان انرژی مصرفی در فرایند ترکیبی O_3/UV نشان می‌دهد.

¹ Open reflux method

۳-۴- نمودارهای CCD و بهینه‌سازی فرایند

نمودارهای سطح پاسخ با استفاده از مدل CCD برای نمایش اثر پارامترهای مستقل بر فرایند O_3/UV ترسیم شدند. شکل‌های ۷ و ۸ اثر دو پارامتر مستقل در محدوده آزمایشگاهی آنها بر راندمان حذف در حالی که پارامتر دیگر ثابت نگه داشته شده است را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۷ مشاهده می‌شود، افزایش غلظت RG19 منجر به کاهش درصد حذف در مقدار ثابت ازن (۵ g/h) طی فرایند می‌شود. این مسئله به دلیل حضور اضافی مولکول‌های RG19 و حد واسط‌های حاصل از تخریب آنها است. این آلاینده‌ها باید توسط غلظت یکسانی از رادیکال‌های هیدروکسیل که در شرایط عملیاتی یکسان تشکیل شده‌اند، اکسید شوند. شکل ۸ اثر دبی جرمی ازن بر کارایی فرایند O_3/UV را نشان می‌دهد؛ درصد

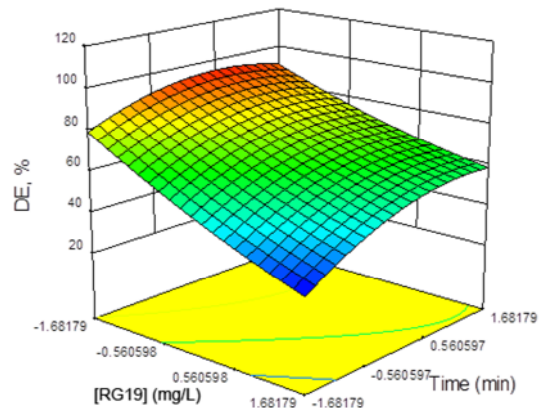


Fig.7. Response surface plot for RG19 decolorization: Effect of initial dye concentration and time

شکل ۷- نمودار رویه پاسخ برای رنگ‌زدایی RG19: اثر غلظت اولیه و زمان

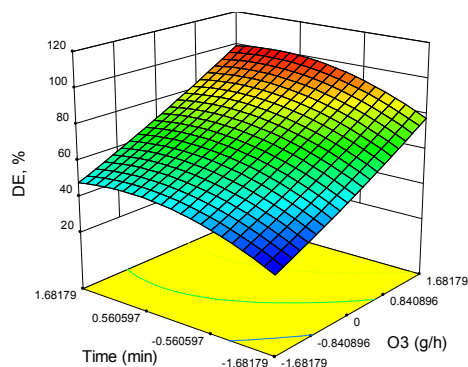


Fig.8. Response surface plot for RG19 decolorization: Effect of ozone and time

شکل ۸- نمودار رویه پاسخ برای رنگ‌زدایی RG19: اثر ازن و زمان

References

- Asghar, A., Abdul Raman, A. A. & Daud, W. M. A. W. 2014. A comparison of central composite design and Taguchi method for optimizing fenton process. *The Scientific World Journal*, doi: 10.1155/2014/869120.
- Asghar, A., Raman, A. A. A. & Daud, W. M. A. W. 2015. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. *Journal of Cleaner Production*, 87, 826-838.
- APHA. 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.
- Bashir, M. J., Amr, S. S. A., Aziz, S. Q., Aun, N. C. & Sethupathi, S. 2015. Wastewater treatment processes optimization using response surface methodology (RSM) compared with conventional methods: Review and comparative study. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 23, 244-252.
- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W. & Tolman, C. A. 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73, 627-637.
- Bustos-Terrones, Y., Rangel-Peraza, J. G., Sanhouse, A., Bandala, E. R. & Torres, L. G. 2016. Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O₃ and O₃/UV in a pilot plant. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 91, 61-67.
- Chong, M. N., JIN, B., Chow, C. W. & Saint, C. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44, 2997-3027.
- Dudziak, M. & Burdzik, E. 2016. Oxidation of bisphenol a from simulated and real urban wastewater effluents by UV, O₃ and UV/O₃. *Desalination and Water Treatment*, 57, 1075-1083.
- Felis, E. & Miksch, K. 2015. Nonylphenols degradation in the UV, UV/H₂O₂, O₃ and UV/O₃ processes—comparison of the methods and kinetic study. *Water Science and Technology*, 71, 446-453.
- Foster, H. A., Ditta, I. B., Varghese, S. & Steele, A. 2011. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90, 1847-1868.
- Getoff, N. 2001. Comparison of radiation and photoinduced degradation of pollutants in water: Synergistic effect of O₂, O₃ and TiO₂. A short review. *Research on Chemical Intermediates*, 27, 343-358.
- Golka, K., Kopps, S. & Myslak, Z. W. 2004. Carcinogenicity of azo colorants: Influence of solubility and bioavailability. *Toxicology Letters*, 151, 203-210.
- He, Z., Song, S., Xia, M., Qiu, J., Ying, H., Lü, B., et al. 2007. Mineralization of CI Reactive Yellow 84 in aqueous solution by sonolytic ozonation. *Chemosphere*, 69, 191-199.
- Khataee, A., Gholami, P. & Vahid, B. 2016. Heterogeneous sono-fenton-like process using nanostructured pyrite prepared by Ar glow discharge plasma for treatment of a textile dye. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 213-225.
- Khataee, A., Marandizadeh, H., Vahid, B., Zarei, M. & Joo, S. W. 2013. Combination of photocatalytic and photoelectro-fenton/citrate processes for dye degradation using immobilized N-doped TiO₂ nanoparticles and a cathode with carbon nanotubes: Central composite design optimization. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 73, 103-110.
- Körbahti, B. K. 2007. Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 277-286.
- Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, A. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93, 671-698.
- Magbanua JR, B. S., Savant, G. & Truax, D. D. 2006. Combined ozone and ultraviolet inactivation of *Escherichia coli*. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41, 1043-1055.



- Marandi, R., Khosravi, M., Olya, M., Vahid, B. & Hatami, M. 2011. Photocatalytic degradation of an azo dye using immobilised TiO₂ nanoparticles on polyester support: Central composite design approach. *IET Micro & Nano Letters*, 6, 958-963.
- Poon, C., Huang, Q. & Fung, P. 1999. Degradation kinetics of cuprophenyl yellow RL by UV/H₂O₂/ultrasonication (US) process in aqueous solution. *Chemosphere*, 38, 1005-1014.
- Qiang, Z., Chang, J.-H. & Huang, C.-P. 2002. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research*, 36, 85-94.
- Rice, R. G. 1996. Applications of ozone for industrial wastewater treatment—a review. *Ozone: Science & Engineering*, 18, 477-515.
- Sheydaei, M., Aber, S. & Khataee, A. 2014. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using nanolepidocrocite chips/H₂O₂/UV: Optimization and kinetics studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1772-1778.
- Shokri, A., Mahanpoor, K. & Soodbar, D. 2016. Degradation of ortho-toluidine in petrochemical wastewater by ozonation, UV/O₃, O₃/H₂O₂ and UV/O₃/H₂O₂ processes. *Desalination and Water Treatment*, 57, 16473-16482.
- Souza, F. S. & Féris, L. A. 2015. Degradation of caffeine by advanced oxidative processes: O₃ and O₃/UV, *Ozone: Science & Engineering*, 37, 379-384.
- Srithip, S. & Phattarapattamawong, S. 2017. Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H₂O₂, UV/O₃, and UV/H₂O₂/O₃). *Chemosphere*, 176, 25-31.
- Takahashi, N., Hibino, T., Torii, H., Shibata, S., Tasaka, S., Yoneya, J., et al. 2013. Evaluation of O₃/UV and O₃/H₂O₂ as practical advanced oxidation processes for degradation of 1, 4-Dioxane. *Ozone: Science & Engineering*, 35, 331-337.
- Tehrani-Bagha, A., Mahmoodi, N. & Menger, F. 2010. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination*, 260, 34-38.
- Vahid, B., Mousanejad, T. & Khataee, A. 2015. Sonocatalytic ozonation, with nano-TiO₂ as catalyst, for degradation of 4-chloronitrobenzene in aqueous solution. *Research on Chemical Intermediates*, 41, 7029-7042.
- Wang, L., FU, G. Y., Zhao, B., Zhang, Z., Guo, X. & Zhang, H. 2014. Degradation of di-n-butyl phthalate in aqueous solution by the O₃/UV process. *Desalination and Water Treatment*, 52, 824-833.
- Xie, Q., Dong, X., Huang, W., Xu, H. & Du, H. 2012. Reaction kinetics and thiourea removal by ozone oxidation. *Environment Protection Engineering*, 38, 87-98.
- Xu, H., Xu, W. & Wang, J. 2011. Degradation kinetics of azo dye reactive Red SBE wastewater by complex ultraviolet and hydrogen peroxide process. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30, 208-215.