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, particulately for midelist 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 resisitant 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 mas 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

Journal of Water and Wastewater



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

بهروز وحيد

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

(دریافت ۹۵/۱۰/۲۲ پذیرش ۹۲/٤/۳۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید: وحید، ب.، ۱۳۹۷، " ارزیابی حذف رنگزای راکتیو سبز ۱۹ توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته ازن/تابش فرابنفش " مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۳)، ۷۷-۶۶. 2017.72930.2322

چکیدہ

کمبود آب یک تهدید جهانی است و تصفیه پسابهای صنعتی برای جلوگیری از پیامدهای نامطلوب محیط زیستی امـری ضـروری است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، اَلایندههای آلی را با تولید گونههای فعال اکسـیژن بـدون پسـماندهای ثانویـه تخریـب میکنند. در این پژوهش، حذف ماده رنگزای راکتیو سبز ۱۹ (RG19) از محیط آبی با اسـتفاده از فراینـد ازنزنـی تحـت تـابش فرابنفش (O3/UV) بررسی شد. سامانه با جریان چرخشی مجهز به لامپ UV و مخزن ازنزنی برای تخریب ماده رنگزا بـهکار گرفته شد و غلظت RG19 توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج جذب بیشینه ۲۲۵ نانومتر اندازه گیری شد. مقایسه حـذف RG19 توسط فرایندهای O₃ و O₃/UV نشان داد که فرایند ترکیبی (O₃/UV) در شـرایط عملیاتی مشابه کـارایی رنـگزدایـی بیشتری دارد. به علاوه، نتایج بهدست آمده نشان داده که راندمان حذف با افزایش مقدار ازن و کاهش غلظت ماده رنگزا افزایش می یابد و فرایند رنگزدایی به طور مؤثری در شرایط بازی به دلیل افزایش تولید رادیکال های هیدروکسیل انجام می شود. سینتیک شبه مرتبه اول برای حذف RG19 مشاهده شد. انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه (EEO) با استفاده از فرایند ترکیبـی O3/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 پیش بینی درصد کارایی حذف در pH برابر ۱۰ برای متغیرهای مستقل شـامل غلظـت RG19 (۲۷۹/٦ تـا ۱۲۲۰/۶ میلی گرم در لیتر)، دبی جرمی ازن (۲/۵ تا ۷/۲ گرم در ساعت) و زمان فرایند (۶/۸ تا ۵۰/۲ میلی گرم در لیتر) با عملکرد مناسب (R4+ + 2) و بهینهسازی فرایند به کار گرفته شد. رنگزدایی از RG19، توسط فرایند O3/UV با موفقیت انجـام گرفـت. بعد از بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر درصد رنگزدایی، مدل غیرخطی CCD برای پیش بینی درصد حـذف توسـعه یافـت و یکی از شرایط بهینه برای تخریب کامل ماده رنگزا بهصورت غلظت رنگ ۵۲٤ میلی گرم در لیتر دبی جرمی ازن ۷ گرم در ساعت و زمان فرایند ۵٤ دقیقه در pH برابر ۱۰ پیش بینی 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 می یابد.

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

۱ - مقدمه
 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 می شود و به پساب صنعتی تبدیل

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

Journal of Water and Wastewater

مجله آب و فاضلاب دوره ۲۹، شماره ۳. سال ۱۳۹۷ www.SID.ir

کاغذ، چرم، آرایشی و غذایی کاربرد دارند. مواد رنگزای آزو که ساختار آروماتیکی مقاوم با حداقل یک پیوند -N=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 آلاینده های آلی را به فاز دیگری منتقل میکند که نیاز به دفع آنها همچنان وجود دارد. در نتیجه، توسعه روشهای تصفیه کارا برای حذف این آلاینده های اکسیداسیون تجمع خطرناک آنها در محیط آبی مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ضروری است (Chong et al., 2010).

این فرایندها مواد رنگزای مختلف را به صورت غیرانتخابی با تولید گونه های فعال اکسیژن^۱ به ویژه رادیک ال های هیدروکسیل (OH[•]) بدون تولید پسماندهای ثانویه رنگزدایی و همچنین معدنی سازی می کنند (Foster et al., 2011). از میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان تکنولوژی های تصفیه سبز^۲، ازنزنی به طور گسترده ای به دلیل داشتن پتانسیل اکسیداسیون بالا به طور گسترده ای به دلیل داشتن پتانسیل اکسیداسیون بالا به طور گسترده ای به دلیل داشتن پتانسیل اکسیداسیون بالا پر مخاطره آنها می شود (2007 , He et al. 2011). تخریب آلاینده ای پر مخاطره آنها می شود (2007 , He et al. 2001). تخریب آلاینده های تجزیه آن و تشکیل رادیکال هیدروکسیل در محیط بازی توضیح داده می شود (معادلات ۱ و ۲). در هر حال ممکن است که تخریب (Xie et al. بنا استفاده از فرایند ازن کامل نشود (Xie et al.

$$O_3 + OH^- \to HO_2^- + O_2 \tag{1}$$

$$O_3 + HO_2 \rightarrow OH^{\bullet} + O_2 \stackrel{\bullet}{\rightarrow} + O_2 \tag{(Y)}$$

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



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 (E⁰ = 2.8 V) از مولکولهای ازن هستند (Vahid et al., 2015).

$$O_3 + h\nu \to O' + O_2 \tag{(Y)}$$

$$O' + H_2 O \to H_2 O_2 \tag{(f)}$$

$$H_2O_2 + hv \to 2^{\bullet}OH \tag{(a)}$$

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2^{\circ}OH + 3O_2 \tag{(\%)}$$

پژوهش های مختلفی برای حذف آلاینده ها مانند هالواستونیتریل (Srithep and Phattarapattamawong, 2014)، بـیس فنـل (Shokri et al., 2016)، ارتوتولوئیدین (Dudziak and Burdzik, 2016) (Felis and نونیل فنل (Souza and Feris, 2015)، نونیل فنل فنل (Felis and (Miksck, 2015)، دی بوتیل فتـالات (Wang et al., 2014) و دی اکسان (Miksck et al., 2013) از محیط آبی توسط فرایند ترکیبی O3/UV با موفقیت انجام پذیرفته است.

یک راکتور با جریان چرخشی اجازه افزایش جزئی واکنش دهنده ها را با پیشرفت زمان فرایند می دهد و برای واکنش هایی که در فاز مایع انجام می شوند، مناسب تر است. کارایی تخریب یک آلاینده در فرایندهای تصفیه با زمان و عبور بیشتر محلول از راکتور افزایش می یابد. به علاوه، محلول آلوده به طور مؤثری تحت تابش UV در این نوع سامانه قرار می گیرد. در نهایت داده های به دست آمده می تواند برای طراحی یک سامانه جریانی پیوسته به کار رود (Magbanua Jr et al., 2006).

تصفیه آب توسط AOPs بهدلیل اینکه فرایند تصفیه توسط پارامترهای عملیاتی متعددی تحت تأثیر قرار میگیرد، پیچیده است بنابراین، مدل کردن فرایند بر اساس واکنش های ذاتی¹ فرایند دشوار است. طراحی ترکیب مرکزی یکی از روش های سطح پاسخ^۵ است که بهدلیل سهولت در استفاده آن برای مدلسازی و بهینهسازی

Journal of Water and Wastewater

¹ Reactive Oxygen Species (ROS)

² Green treatment technologies

³ In situ generation

⁴ Intrinsic reactions

⁵ Response Surface Methods (RSM)



شکل ۱-ساختار شیمیایی راکتیو سبز ۱۹

فرایندها به خوبی در علوم و مهندسی مورد استفاده قرار گرفته است (Asghar et al., 2014). روش CCD نیاز به تعداد قابل قبولی از آزمایش ها برای مدل کردن پاسخ دارد که توسط متغیرهای آزمایشگاهی آ تحت تأثیر قرار میگیرد، در نتیجه زمان و هزینه کمتری مورد نیاز است. این روش همچنین برای بهدست آوردن پارامترهای آزمایشگاهی بهینه برای فرایندهای تصفیه آب به منظور بهدست 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 O₃ و VU O₃/UV 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 Hp اولیه بر کارایی رنگزدایی مورد بررسی قرار گرفت. به علاوه، سینتیک رنگزدایی به همراه انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه[†] در شرایط مختلف عملیاتی ارزیابی شد. در نهایت مدل غیر خطی^۵ CCD برای پیش بینی درصد راندمان حذف و تعیین شرایط مطلوب برای دستیابی به یک مقدار معین رنگزدایی تو سعه پیدا کرد.



۲ – مواد و روشها ۲ – ۱ – مواد

ماده رنگزای دی آزو از صنعت نساجی (شکل ۱)، راکتیو سبز ۱۹ (۲۰۵۰۷۵ - C₄₀H₂₃Cl₂N₁₅Na₆O₁₉S6)، با شرماره شاخص⁶ = ۲۰۵۰۷۵. (۲۰۵۰۳۵ = میرو وزن مولکولی = ۲۹/۱۴۱۸) از شرکت سیگما آلدریچ^۷ تهیه شد. هیدروکسید سدیم ۹۹ درصد و اسید سولفوریک ۸۸ درصد از شرکت مرک⁶ خریداری شد. در تمام آزمایشها از آب مقطر استفاده شد.

۲-۲- دستگاههای آزمایشگاهی و روش اجرای فرایند

شکل ۲ سامانه ازنزنی با تابش دهی UV را با ظرفیت کاری ۵ لیتر نمایش می دهد. 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 پخش کننده^{۱۱} از کف راکتور به محیط آبی وارد و مقدار دبی

- ⁸ Merck
- $^{9}_{10}$ Rectangular plexiglass reactor
- Stainless steel photoreactor



Response

Experimental variables

³ Ozone mass flow rate

⁴/₅ Flectrical energy per order

⁵ Nonlinear model

⁶₇ Color index number

Sigma-Aldrich

¹¹ Diffuser



Fig. 2. O₃/UV experimental setup for the removal of RG19 RG19 شکل ۲- سامانه O₃/UV برای حذف ماده رنگزای O₃/U

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 بهدلیل تولید ROS و رادیکالهای هیدروکسیل بیشـــتر، توانــایی بـــالاتری در اکسیداســـیون آلاینـــده دارد



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 evalusted processes obey pseudofirst order kinetics شکل ۳- مقایسه فرایندهای UV، O₃/UV و O₃/UV در رنگزدایی از

RG19. نمودار ضمیمه نشان دهنده پیروی فرایندهای ذکر شده از سینتیک شبه مرتبه اول است (RG19]₀ =۱۰۰ mg/L]، ۲ = دبی جرمی ازن و ۲۰ = (pH)

Journal of Water and Wastewater

Vol. 29, No. 3, 2018

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 Max pressure 125 psi, 16.8 W, WaterSafe, Tiwan دیافراگمی Max pressure 125 psi, 16.8 W, WaterSafe, Tiwan در سامانه به گردش در آمد. جذب ماده رنگزا توسط یک اسپکتروفتومتر (UV-2100, Unico, USA) اندازه گیری و درصد حذف با استفاده از رابطه ۸۵/۱/۵۰) به دست آمد که ۵۵ و ۸ به ترتیب جذب محلول در لحظه آغازی و جذب محلول در هر لحظه مشخص از فرایند است.

۳- نتایج و بحث
۳-۱- آزمایشهای کنترلی و مطالعه سینتیکی
آزمایشهای کنترلی و مطالعه سینتیکی
آزمایشهای کنترلی ' در شرایط آزمایشگاهی یکسان
غلظت رنگ ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، دبی جرمی ازن ۲ گرم در
ساعت و ۱۰۰ هلی گرم در لیتر، دبی جرمی ازن ۲ گرم در
معلول آبی با استفاده از فرایند VJ/۵۰ در مقایسه با راندمان د0و
به ترتیب ۵۶/۷۹، ۹۶/۷۹ و ۶/۲۳ درصد به دست آمد. فتولیز

² Decolorization Efficiency (DE)



¹ Control experiments

(معادلات ۱-۶) (۲۵۱۵ Khataee et al., 2016). بنابراین فرایند ترکیبی برای اجرای بقیه آزمایش ها انتخاب شد. همه فرایندها از سینتیک شبه مرتبه اول ^۱ پیروی میکنند که در تطابق با سایر پژوهش هاست (Khataee et al., 2016). ثابتهای سرعت رنگزدایی (kdec) در ۱۰ = H از شیب نمودار (A₀/A) ابر 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 (2095 ≤ R) سینتیک پیشنهاد شده را تأیید میکند. به منظور تعیین اثر همافزایی فتولیز و ازناسیون، معادله ۷ با استفاده از مقدارهای kdec به دست آمده به میزان ۲۶/۵۲ با استفاده از مقدارهای kdec به دست آمده به میزان ۲۵/۵۲

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

جدول ۱ – ثابتهای سرعت رنگزدایی و انرژی الکتریکی به آوای هر مرتبه 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} (kWh m ⁻³ 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 O3 در PHهای ۳ و ۷ برای تصفیه ۱۰۰ میلیگرم در لیتر ماده رنگزا و ۲گرم در لیتر دبی جرمی ازن به ترتیب ۰/۰۳۶۴ و ۰/۰۵۴۷ بر دقیقه تخمین زده شد. سپس اثر همافزایی UV و O3 در PHهای ۳ و ۷ با توجه به داده های مربوطه در جدول ۱ و ۲ به ترتیب ۲/۲۴ و ۸/۵۹ درصد محاسبه شد. بنابراین بیشترین اثر همافزایی در محیط بازی (۱۰ =pH) مشاهده شد زیرا در محیط بازی حمله غیر مستقیم رادیکال های •O1 مسئول تخریب RG19 است. به علاوه تابش UV در محیط بازی



بهتر میتوانـد هیـدروژن پراکسـید تولیـد شـده را بـه رادیکـالهـای فعال تر تبدیل کند (معادله ۵) (Poon et al., 1999).

۲-۳ تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرایند O₃/UV و مصرف انرژی الکتریکی

فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، ترکیبات اکسید کننده مانند ازن را به کار میگیرند که در ایـن روش در Hqهـای بـالا رادیکـالهـای تخریب کننده غیر انتخابی قوی •OH تولید میشود. این رادیکالهـا بهدلیل قدرت اکسیداسیون بالا میتوانند به طـور مـؤثری پیونـدهای دوگانه مزدوج کروموفورها^۳ و گروههای عـاملی[†] ماننـد حلقـههـای بنزنی را بشکنند. بنابراین این روشها برای تخریب مـواد رنگـزا بـا پیوندهای دوگانه کاربرد دارد. ازن به فرم گازی به کار گرفته میشود و در نتیجه حجم محلول را افزایش نمی دهد و منجر بـه تولیـد لجن نمیشود (2010 , افزایش نمی دهد و منجر بـه تولیـد لجن مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۲۴ دقیقـه از زمـان فراینـد بررسی شـد. مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۴۲ دقیقـه از زمـان فراینـد بررسی شـد. مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۴۲ دقیقـه از زمـان فراینـد بررسی شـد. مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۴۲ دقیقـه از زمـان فراینـد بررسی شـد. مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۴۲ دقیقـه از زمـان فراینـد بررسی شـد. مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۴۲ دقیقـه از زمـان فراینـد بررسی شـد. مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۴۲ دقیقـه از زمـان فراینـد بررسی شـد. مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۴۲ دقیقـه از زمـان فرایـد بررسـی شـد. مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۴۲ دقیقـه از زمـان فرایـد بررسـی شـد. مقدار رنـگـزدایـی بعـد از ۴۲ دقیقـه از زمـان فرایـد بررسـی شـد.



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

Journal of Water and Wastewater

¹ Pseudo-first order kinetic

² Correlation coefficients

³ Chromophores

⁴ Functional groups

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 variuos operational conditions

Initial dye concentration (mg/L)	Ozone mass flow rate (g/h)	рН	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 بهدست آمد، در حالی که در pHهای کمتر این مقدار کاهش یافت (شکل ۶). حمله غیرمسقیم 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^۲ -min) (^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

 [RG19]₀ = ۱۰۰ mg/L) O₃/UV در فرایند DE% به pH با تشکل ۶- تأثیر Hg بر %DE

 و H g/L

 و H g/L

Journal of Water and Wastewater

Vol. 29, No. 3, 2018



Fig. 5. Effect of ozone mass flow rate on DE% forO3/UV process when ([RG19]0 = 100 mg/L andpH = 10) The depicted inset plot verify the pseudo-firstorder kinetics assumptionmg/L) O3/UV محل ۵- تأثیر دبی جرمی ازن بر %DE% راد فرایند (pH= ۱۰)exclmg/L) 03/UV دبودار ضمیمه بر اساس فرض سینتیکmg/L) 03/UV شکل ۵- تأثیر دبی جرمی ازن بر %DEmg/L) 03/UV دبودار ضمیمه بر اساس فرض سینتیک

ماده رنگزا از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ میلیگرم در لیتر تغییر میکند، درصد رنگ زدایی از ۹۴/۷۵ به ۳۵/۲۵ درصد می رسد. تحت شرایط عملیاتی مشابه، مقدار معینی از رادیکالهای OH تولید می شود، 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 می یابد نیست و در نتیجه به راندمان رنگردایی کاهش می یاب لیتر تخریب RG19 را افزایش دبی جرمی ازن از ۱ به ۲ گرم در رادیکالهای هیدروکسیل اضافی که می توانند آلایندها را تخریب کنند نسبت داده می شود (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



¹ Apparent pseudo-first-order rate constants

1 0		1			
Independent Veriables	Values under different ranges				
independent variables	+1.68	+1	0	-1	-1.68
RG19 initial concentration (X1) (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

جدول ۳– محدوده و سطوح آزمایشگاهی برای متغیرهای مستقل **Table 3.** Experimental ranges and levels of the independent variables

همافزایی فتولیز و ازنزنی در pHهای مختلف مشاهده مـیشـود. در هر حال با کاهش pH مقدار همافزایی نیز کاهش مییابـد کـه باعـث افزایش انرژی مصرفی در فرایند ترکیبی میشود.

۳-۳- توسعه و صحت مدل غیر خطی CCD

رویکرد CCD بهصورت ترکیبی از روشهای ریاضی و آماری برای پیشبینی و بهینهسازی یک فرایند است. در این پژوهش، اثر سه متغیر آزمایشگاهی شامل غلظت اولیه RG19 (X)، دبی جرمی ازن ورودی (X2) و زمان فرایند (X3) بررسی شد. نرمافزار Design تازن ورودی (X2) و زمان فرایند (X3) بررسی شد. نرمافزار RG19 برای طراحی آزمایشها و تجزیه و تحلیل دادههای بهدست آمده استفاده شد؛ مقدار متغیرهای مستقل بر اساس آزمایشهای اولیه انتخاب شد. مجموع ۲۰ آزمایش در PH برابر ۱۰ با دو بار تکرار انجام شد. متغیر مستقل _iX با استفاده از معادله ۹ بصورت _iX کد شد. در معادله زیر ₀X مقدار _iX 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).

$$x_i = \frac{x_i - x_0}{\delta X} \tag{9}$$

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

$$E\% = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + (1 \cdot)$$

$$b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1x_1 + b_{22}x_2x_2 + b_{33}x_3x_3$$

Journal of Water and Wastewater

Vol. 29, No. 3, 2018

الکتریکی به ازای هر مرتبه، پارامتر مهمی برای ارزیابی آن است و بهصورت مقدار انرژی لازم برای تخریب ۹۰ درصد از آلاینده در واحد حجم محلول (L) تعریف می شود. در سیستمهای نیمه پیوسته، ا_{EEO} از معادله زیر بهدست می آید (Bolton et al., 2001)

$$E_{el} = \frac{38.4 P_{el}}{V k_{dec}} \tag{A}$$

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 ¹-min می باشد. با توجه به این که تمامی فرایندهای به کار گرفته شده از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی میکنند، معادله ۸ میتواند برای ارزیابی انرژی الکتریکی مصرفی استفاده شود که نتایج آن در جدول های ۱ و ۲ ارائه شده است. توان های ورودی لامپ UV، پمپ و ازن ژنراتور به ترتیب برابر با ۳۰، ۱۶/۸ و ۶۹ وات بود، بنابراین مجموع توان ورودی برای هر فرایند مشخص است. نتایج محاسبه شده برای O₃/UV کاهش در انرژی الکتریکی مصرفی در فرایند V نشان میدهد فرایندهای فتولیز و ازنزنی در HT مطلوب ۱۰ نشان میدهد توجهی بر E_{EO} ارند (جدول ۲).

ذکر این نکته ضروری است که E_{EO} برای تصفیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ماده رنگزا و ۲ گرم در لیتر دبی جرمی ازن در pHهای ۳ و Wh m⁻³ order⁻¹ و ۱۸/۱۰ و ^{۱۰}-wha محلیاتی در ۱۲/۰۵ محاسبه شد. این مقدار در شرایط مشابه عملیاتی در Haهای ۳ و ۷ با استفاده از فرایند ترکیبی O₃/UV بیشتر از فرایند ازنزنی و بهترتیب برابر با ۲۲/۱۸ و ^{۱۰}-Pa order m⁻³ فرایند بود (جدول ۲). بنابراین pH اثر بسیار مهمی بر مقدار E_{EO} فرایند ترکیبی دارد و در pH بهینه مقدار آن کاهش می یابد. در ضمن اثر



² Center point

³ Step change

⁴ Dependent response variable

¹ Semi-batch

Run Order	RG19 initial concentration	ozone mass flow	Time (min)	(1	درصدتخريب (%DE	
	(mg/L)	rate (g/h)	· · · ·	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

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

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

انحراف هایی که به آزمایش ها مربوط می شود (خطاهای آزمایشگاهی یا باقیمانده). صحت مدل زمانی ثابت می شود که مقدار - ۲^۳ بزرگ تر از مقدار گزارش شده برای آن در جدول برای سطح اطمینان مشخصی باشد. مقدار – ۲ در این آزمایش ها برابر با مطح اطمینان مشخصی باشد. مقدار – ۲ در این آزمایش ها برابر با محال به دست آمد که بیشتر از مقدار گزارش شده آن در جدول برای سطح اطمینان ۹۵ درصد می باشد (۲/۲۱) که صحت مدل به دست آمده را تأیید می کند (۲/۱۹ از تجزیه و تحلیل پار تو هر پارامتر بر راندمان حذف با استفاده از تجزیه و تحلیل پار تو معادله ۱۲ بررسی شد

$$P_{i} = \left(\frac{b_{i}^{2}}{\Sigma b_{i}^{2}}\right) \times 100 \quad (i \neq 0)$$
(17)

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) مهم ترین پارامترها در فرایند O3/UV میباشند (۵۱۱, 2011)

³ F-value

Vol. 29, No. 3, 2018

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

$$\begin{split} \text{DE\%} &= 71.27 - 12.03 \text{ } \text{x}_1 - 14.76 \text{x}_2 + 5.85 \text{ } \text{x}_3 + \text{ (N)} \\ 3.82 \text{ } \text{x}_1 \text{x}_2 + 1.47 \text{ } \text{x}_1 \text{x}_3 + 0.26 \text{ } \text{x}_2 \text{x}_3 + 1.05 \text{ } \text{x}_1 \text{x}_1 + \\ 0.65 \text{ } \text{x}_2 \text{x}_2 - 3.30 \text{ } \text{x}_3 \text{x}_3 \end{split}$$

داده های آزمایشگاهی و محاسبه شده برای درصد راندمان رنگزدایی در جدول ۴ آورده شده است. همان طور که از داده های جدول ۳ نتیجه می شود، مقدارهای داده های تجربی و محاسبه شده از طریق مدل CCD به خوبی با همدیگر تطابق دارند که قابلیت مناسب مدل را برای پیش بینی راندمان رنگزدایی نشان می دهد: ضریب مهم ستگی^۱ (R²) به دست آمده برابر با ۹۹/۰ است که این مسئله را تأیید می کند. آنالیز واریانس (ANOVA^۲) راه دیگری برای آزمایش میزان صحت و قابلیت مدل برای پیش بینی متغیر وابسته است. روش ANOVA کل انحراف های موجود را به دو دسته تقسیم می کند: (۱) انحراف هایی که به مدل وابسته است و (۲)

² ANalysis of Variance (ANOVA)



Journal of Water and Wastewater

¹ Correlation coefficient

۳-۴- نمودارهای CCD و بهینهسازی فرایند

نمودارهای سطح پاسخ با استفاده از مدل CCD برای نمایش اثر پارامترهای مستقل بر فرایند O₃/UV ترسیم شدند. شکلهای ۷ و ۸ اثر دو پارامتر مستقل در محدوده آزمایشگاهی آنها بر راندمان حذف درحالی که پارامتر دیگر ثابت نگه داشته شده است را نشان میدهد. همانطور که از شکل ۷ مشاهده می شود، افزایش غلطت RG19 منجر به کاهش درصد حذف در مقدار ثابت ازن (A (d g/) طی فرایند می شود. این مسئله به دلیل حضور اضافی مولکول های RG19 و حد واسطهای حاصل از تخریب آن ها است. این آلاینده ها باید تو سط غلظت یکسانی از رادیکال های هیدروکسیل که در شرایط عملیاتی یکسان تشکیل شدهاند، اکسید شوند. شکل ۸ اثر دبی جرمی ازن بر کارایی فرایند O₃/UV را نشان می دهد؛ 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

حذف رنگ با افزایش مقدار ازن در مقدار ثابت غلظت ماده رنگزا (۸۰۰ میلیگرم در لیتر) طی فرایند بهدلیل تولید بیشتر رادیکالهای هيدروكسيل بيشتر مي شود (Rice, 1996). بعد از توسعه مدل غیر خطی، معادله CCD بهدست آمده می تواند برای محاسبه راندمان رنگزدایی در شرایط مختلف عملیاتی و همچنین مشخص کردن شرایط بهینه برای تخریب ماده رنگزا بهکار 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 بهخوبی قادر به تعیین و ییش بینی راندمان حذف بوده است. با توجه به این که کاهش رنگ محلول به منزله حذف بار آلي معادل آن نيست، معدني سازي ماده رنگزا يا روش هضم برگشتی باز ' در شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط مدل CCD انداز،گیری شد (APHA, 2005) و نتایج نشان داد که بعد از ۱۵۰ دقیقه از فرایند ۹۶/۵ در صد از COD حذف شد.

۴-نتیجهگیری

رنگزدایی از RG19، بهعنوان یک آلایند، آزو توسط فرایند O3/UV در یک راکتور با جریان چرخشی با موفقیت انجام شد. بعد از بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر درصد رنگزدایی، مدل غیر خطی CCD به صورت تابعی از غلظت اولیه ماده رنگزا، دبی جرمي ازن و زمان فرايند براي پيش بيني درصد راندمان حذف و بهینهسازی فرایند تصفیه توسعه یافت. نتایج بهدست آمده نشان میدهد که مقدارهای محاسبه شده توسط مدل در تطابق مناسبی با دادههای آزمایشگاهی هستند (R²= •/۹۹)؛ یکی از شرایط بهینه برای تخریب ماده رنگزا به صورت غلظت رنگ RG19 برابر ۵۲۴ میلیگرم در لیتر، دبی جرمی ازن ۷ گرم در ساعت و زمان فرایند ۵۴ دقیقه در pH=۱۰ پیشبینی شد که در این شرایط، راندمان بهصورت آزمایشگاهی ۹۹ درصد بهدست آمد. اثر همافزایی فتولیز و ازنزنی در pHهای مختلف مشاهده شد اما با کاهش pH بهطور قابل توجهی از آن کاسته شد، در نتیجه انرژی الکتریکی مصرفی در فرایند ترکیبی تنها در pH بهینه کاهش یافت که اهمیت این پـارامتر را در میزان انرژی مصرفی در فرایند ترکیبی O₃/UV نشان میدهد.

Journal of Water and Wastewater



¹ Open reflux method

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. & 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 processescomparison 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.
- Srithep, 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.

