

معدنی سازی راکتیو سبز ۱۹ در سامانه با جریان چرخشی توسط فرایند ترکیبی ازون/تابش فرابنفش

بهرروز وحید

گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۶ تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۲/۰۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۲۵

چکیده

در این پژوهش، تخریب ماده رنگزای راکتیو سبز ۱۹ (RG19) از محیط آبی با استفاده از ازوناسیون تحت تابشدهی فرابنفش (O_3/UV) در یک راکتور با جریان چرخشی مورد مطالعه قرار گرفت. کارایی معدنی سازی توسط فرایندهای O_3 و O_3/UV مورد مقایسه قرار گرفت که به ترتیب ۷۸/۵۴ و ۹۱/۰۳٪ بعد از ۷۰ دقیقه برای 100 mg/L از ماده رنگزا به دست آمد. سپس، اثر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه RG19، دبی جرمی ازون ورودی و pH اولیه بر میزان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) مطالعه شد. نتایج به دست آمده نشان می دهد که حذف COD با افزایش مقدار ازون و کاهش غلظت ماده رنگزا افزایش می یابد؛ فرایند معدنی سازی به طور مؤثری در شرایط بازی ($pH=10$) به دلیل افزایش تولید رادیکالهای هیدروکسیل از مولکولهای ازون انجام می شود. سینتیک شبه مرتبه اول برای معدنی سازی RG19 مشاهده شد و انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه (EEO) با استفاده از فرایند ترکیبی O_3/UV کاهش می یابد که نشان دهنده اثر هم افزایی مناسب فرایندهای فتولیز و ازوناسیون می باشد. در نهایت روش طراحی ترکیب مرکزی (CCD) با موفقیت برای پیش بینی درصد حذف COD با عملکرد مناسب ($R^2 = 0.99$) و بهینه سازی فرایند به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: ازوناسیون، تابش فرابنفش، معدنی سازی، ارزیابی انرژی الکتریکی، طراحی ترکیب مرکزی.

۱- مقدمه

بحران آب یک تهدید جهانی جدی به ویژه در کشورهای در حال توسعه به دلیل محدودیت منابع آب قابل استفاده می باشد. همه صنایع آب را برای کاربردهای مختلف مانند فراوری، شستشو، گرمایش، خنک سازی و ... مصرف و آنرا به پسابهای صنعتی تبدیل می کنند که باید قبل از تخلیه به محیط به منظور جلوگیری از اثرات نامطلوب بر اکوسیستم و کاهش کمبود آب تصفیه شوند؛ بنابراین تصفیه آبهای آلوده از دیدگاه زیست محیطی برای جلوگیری از خطرات مختلف حیاتی است.

مواد رنگزا به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف شامل نساجی، کاغذ، چرم، آرایشی و غذایی کاربرد دارند، برای مثال مواد رنگزای آزو که ساختار آروماتیکی مقاوم با حداقل یک پیوند -N=N- دارند به طور قابل توجهی (تا ۲۰٪) وارد پسابهای صنعت نساجی می‌شوند. این مواد و حدواسط‌های تخریب آنها سمی و سرطان‌زا هستند، به علاوه پسابهای صنعت نساجی بسیار رنگی و دارای اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) قابل توجهی می‌باشد. آنها معمولاً مقاوم به روشهای تصفیه بیولوژیکی متداول هستند و فرایندهای فیزیکی شیمیایی مانند انعقاد و جذب سطحی تنها آلاینده‌های آلی را به فاز دیگری منتقل می‌کند که نیاز به دفع آنها 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 (AOPs) ضروری است [۱-۵].

این فرایندها مواد رنگزای مختلف را به صورت غیرانتخابی با تولید گونه‌های فعال اکسیژن ($^{\bullet}\text{ROS}$) به ویژه رادیکالهای هیدروکسیل ($^{\bullet}\text{OH}$) بدون تولید پسماندهای ثانویه رنگ‌زدایی و همچنین معدنی‌سازی می‌کنند. از میان AOPs به عنوان تکنولوژیهای تصفیه سبز^۴، ازوناسیون به طور گسترده‌ای به دلیل داشتن پتانسیل اکسیداسیون بالا ($E^0 = 2.07 \text{ V}$) برای تخریب آلاینده‌های آب کاربرد دارد. تولید در محل^۵ اکسیدکننده‌ها مانند ازون از ذخیره و انتقال پرمخاطره آنها نظیر هیدروژن پراکسید (H_2O_2) جلوگیری می‌کند. 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 (معادله‌های ۱ و ۲)؛ در هر حال ممکن است که تخریب آلاینده‌ها تنها با استفاده از فرایند ازوناسیون کامل نشود [۶-۸].



ازوناسیون کوپل شده با تابش‌دهی فرابنفش (UV^۶) برای تصفیه آلاینده‌های آلی مختلف در محیط آبی کارا تر از فرایند ازوناسیون می‌باشد. تابش UV انرژی کافی را برای شکستن پیوندهای شیمیایی ازون را فراهم می‌کند (معادله ۳)؛ در نتیجه هیدروژن پراکسید از ازون در آب تولید می‌شود (معادله ۴) که می‌تواند تابش UV را جذب کند یا با ازون واکنش دهد تا رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شوند (معادله‌های ۵ و ۶)؛ رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده دارای پتانسیل اکسیداسیون بالاتری ($E^0 = 2.8 \text{ V}$) از مولکولهای ازون هستند [۹-۱۱].



1. Chemical Oxygen Demand
2. Advanced Oxidation Processes
3. Reactive Oxygen Species
4. Green treatment technologies
5. In situ generation
6. Ultra Violet



یک راکتور با جریان چرخشی اجازه افزایش جزئی واکنش دهنده‌ها 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 به طور مؤثری تحت تابش UV در این نوع سامانه^۱ قرار می‌گیرد. در نهایت داده‌های به دست آمده می‌تواند برای طراحی یک سامانه جریانی پیوسته به کار رود [۱۲].

تصفیه آب توسط AOPs پیچیده است به دلیل اینکه فرایند تصفیه توسط پارامترهای عملیاتی متعددی تحت تأثیر قرار می‌گیرد؛ بنابراین، مدل کردن فرایند بر اساس واکنشهای ذاتی^۲ فرایندی دشوار است. طراحی ترکیب مرکزی (CCD^۳) یکی از روشهای رویه پاسخ (RSM^۴) است که به دلیل سهولت در استفاده آن برای مدلسازی و بهینه‌سازی فرایندها به خوبی در علوم و مهندسی مورد استفاده قرار گرفته است. روش CCD نیاز به تعداد قابل قبولی از آزمایشها برای مدل کردن پاسخ^۵ دارد که توسط متغیرهای آزمایشگاهی^۶ 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 [۱۳، ۲].

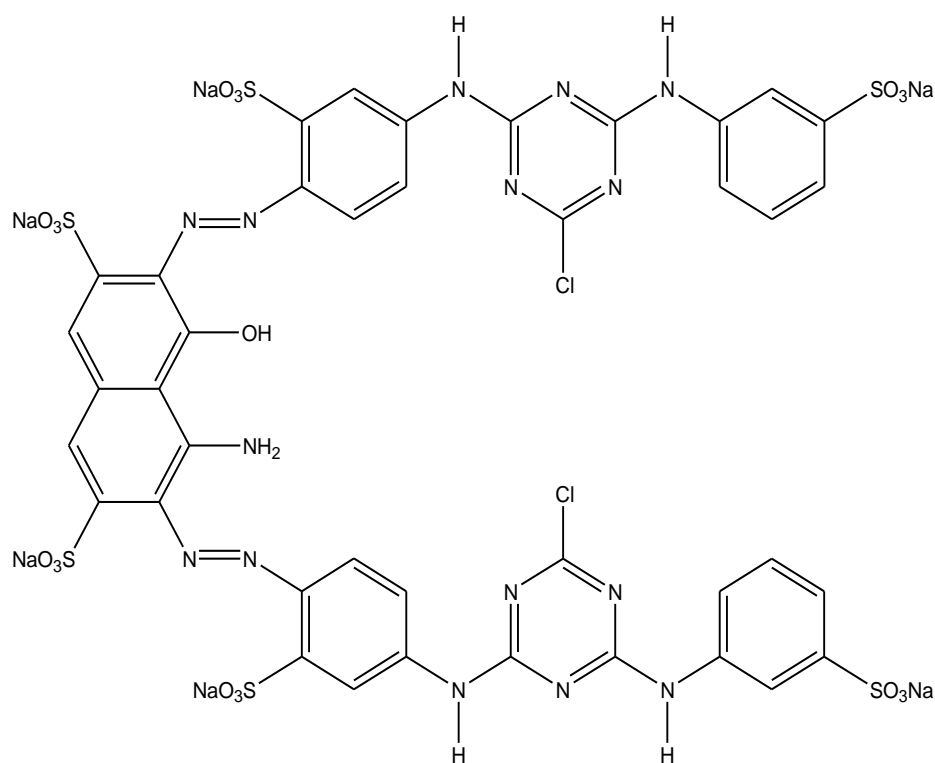
در این پژوهش معدنی‌سازی RG19 به عنوان یک ماده رنگزای مدل آزو توسط فرایندهای O₃/UV و O₃ در یک سامانه با جریان چرخشی مطالعه شد. سپس، اثر برخی از پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه ماده رنگزا، زمان فرایند، دبی جرمی ازون^۷ و pH اولیه بر کارایی حذف بار آلی مورد بررسی قرار گرفت. به علاوه، سینتیک معدنی‌سازی به همراه انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه^۸ در شرایط مختلف عملیاتی ارزیابی شد. در نهایت مدل غیرخطی^۹ CCD برای پیش‌بینی درصد حذف COD و تعیین شرایط مطلوب برای دستیابی به یک مقدار معین معدنی‌سازی توسعه پیدا کرد.

1. System
2. Intrinsic reactions
3. Central Composite Design
4. Response Surface Methods
5. Response
6. Experimental variables
7. Ozone mass flow rate
8. Electrical energy per order
9. Nonlinear model

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

ماده رنگزای دی آزو مدل از صنعت نساجی (شکل ۱)، راکتیو سبز ۱۹ (فرمول مولکولی = $C_{40}H_{23}Cl_2N_{15}Na_6O_{19}S_6$ ، شماره شاخص رنگ^۱ = ۲۰۵۰۷۵، $\lambda_{max} = 625 \text{ nm}$ و وزن مولکولی = ۱۴۱۸/۹۴) از شرکت سیگما آلدریج^۲ تهیه شد. این ماده رنگزا و ترکیبات حاصل از تخریب آن محیط زیست را به دلیل اثرهای نامطلوب مانند کاهش نفوذ نور و سمی بودن تهدید می‌کند [۱۴]. سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، پتاسیم دی کرومات، نقره سولفات، جیوه (II) سولفات، فتالات هیدروژن پتاسیم، سولفامیک اسید و ۱۰۱- فنانترولین مونوهیدرات برای آزمایشهای اندازه‌گیری COD از شرکت مرک^۳ فراهم شد. در تمام آزمایشها از آب مقطر استفاده شد.

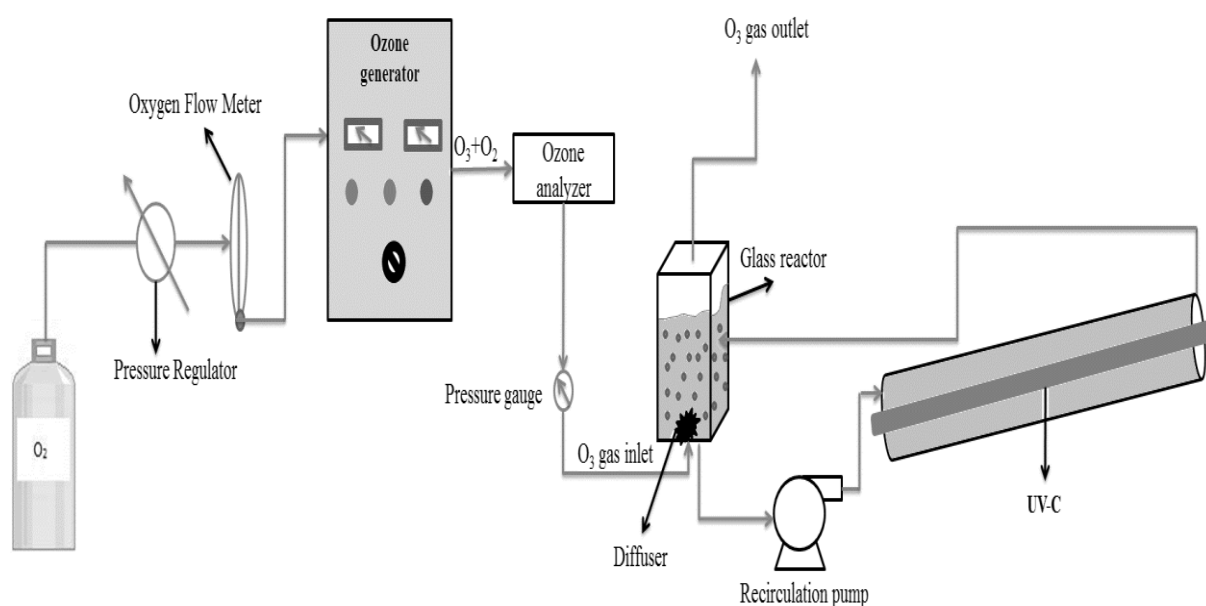


شکل ۱- ساختار شیمیایی راکتیو سبز

1. Color index number
2. Sigma-Aldrich
3. Merck

۲-۲- دستگاه‌های آزمایشگاهی و روش اجرای فرایند

شکل ۲ سامانه ازوناسیون با تابش‌دهی UV را با ظرفیت کاری ۵ L نمایش می‌دهد که از یک راکتور پلکسی گلاس مستطیلی^۱ و سپس یک فتوراکتور از استیل زنگ‌نزن^۲ تجهیز شده با لامپ UV-C (TUV-T8, 30W) تشکیل شده است. گاز ازون توسط یک ازون ژنراتور (Lab-802, Ozomatic) تولید و به وسیله یک پخش‌کننده^۳ از کف راکتور به محیط آبی وارد و مقدار دبی جرمی ازون (g/L) توسط جریان اکسیژن ورودی به ازون ژنراتور تنظیم شد. در هر آزمایش، ۵ لیتر از محلول RG19 با غلظت معین و سایر شرایط عملیاتی مشخص توسط پمپ در سامانه به گردش در آمد. از آنجاکه کاهش رنگ محلول به منزله حذف بار آلی معادل آن نمی‌باشد، معدنی‌سازی ماده رنگزا با روش هضم برگشتی باز^۴ اندازه‌گیری شد [۱۵] و مقدار حذف COD با استفاده از رابطه $(COD_0 - COD_t) / COD_0$ به دست آمد که COD_t و COD_0 به ترتیب اکسیژن مورد نیاز شیمیایی محلول در لحظه آغازی و هر لحظه مشخص از فرایند می‌باشد.



شکل ۲- سامانه ازوناسیون با تابش‌دهی UV برای معدنی‌سازی ماده رنگزای RG19

1. Rectangular plexiglas reactor
2. Stainless steel photoreactor
3. Diffuser
4. Open reflux method

۳- نتایج و بحث

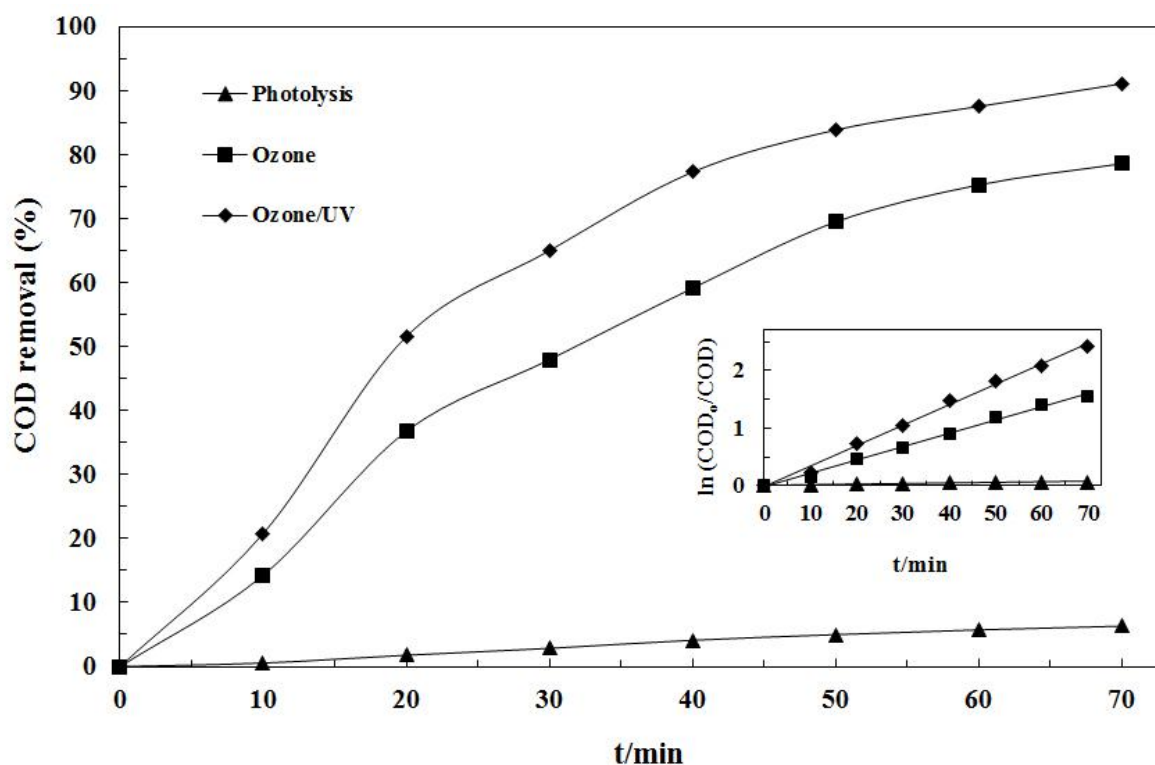
۳-۱- آزمایشهای کنترلی و مطالعه سینتیکی

آزمایشهای کنترلی^۱ در شرایط آزمایشگاهی یکسان ($[RG19]_0 = 100 \text{ mg/L}$ ، 2 g/h = دبی جرمی ازون و $\text{pH}=10$) نشان داد که بیشترین معدنی سازی RG19 در محلول آبی با استفاده از فرایند O_3/UV در مقایسه با فرایندهای O_3 و UV بعد از ۷۰ دقیقه انجام می شود (شکل ۳) و حذف COD به ترتیب $91/03$ ، $78/54$ و $6/31$ ٪ به دست آمد. فتولیز مستقیم ماده رنگزای آزو توسط UV می تواند آن را با شکستن پیوندهای شیمیایی تخریب کند، اما این یک روش کارا برای فرایند تصفیه آب نیست. کارایی بهتر فرایند ترکیبی به دلیل تولید ROS و به ویژه رادیکالهای هیدروکسیل بیشتر و در نتیجه توانایی اکسیداسیون بالاتر آن برای آلاینده با توجه به واکنشهای توضیح داده در بخش مقدمه می باشد (معادله های ۱-۶) [۱۶، ۱۷]. بنابراین فرایند ترکیبی برای اجرای بقیه آزمایشها انتخاب شد.

همه فرایندهای تخریب ماده رنگزا از سینتیک شبه مرتبه اول^۲ پیروی می کنند که در تطابق با سایر AOPs می باشد [۱۸]. ثابتهای سرعت ظاهری^۳ معدنی سازی (k_{app}) در $\text{pH}=10$ از شیب نمودار $\ln(COD_0/COD)$ 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^۴ مناسب ($R^2 \geq 0.985$) سینتیک پیشنهاد شده را تأیید می کند. به منظور تعیین اثر هم افزایی فتولیز و ازوناسیون، معادله ۷ با استفاده از مقدارهای k_{app} به دست آمده به میزان $30/99$ ٪ محاسبه شد. اثر هم افزایی مشاهده شده در محیط بازی به دلیل حمله غیر مستقیم رادیکالهای $^{\bullet}OH$ تولید شده است که مسئول اصلی تخریب مولکولهای RG19 می باشند. به علاوه تابش UV در محیط بازی بهتر می تواند هیدروژن پراکسید تولید شده را به رادیکالهای به مراتب فعال تر تبدیل کند (معادله ۵) [۱۹، ۲۰].

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

1. Control experiments
2. Pseudo-first order kinetic
3. Apparent rate constants
4. Correlation coefficients



شکل ۳- مقایسه فرایندهای O_3/UV و O_3 در معدنی سازی RG19. نمودار ضمیمه نشان دهنده پیروی فرایندهای ذکر شده از سینتیک شبه مرتبه اول است.

جدول ۱: ثابت‌های سرعت ظاهری و انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه در فرایندهای به کار گرفته شده برای معدنی سازی ماده رنگزا

| فرایند | k_{app} (min^{-1}) | R^2 | E_{EO} ($kWh\ m^{-3}\ order^{-1}$) |
|----------|-----------------------------|-------|---|
| UV | ۰/۰۰۱۰ | ۰/۹۹۰ | ۳۵۹/۴۲ |
| O_3 | ۰/۰۲۳۱ | ۰/۹۹۵ | ۲۸/۵۳ |
| O_3/UV | ۰/۰۳۵۵ | ۰/۹۹۵ | ۲۵/۰۵ |

$pH=10$ و $[RG19]_0 = 100\ mg/L$ ، $2\ g/h$ دبی جرمی ازون و

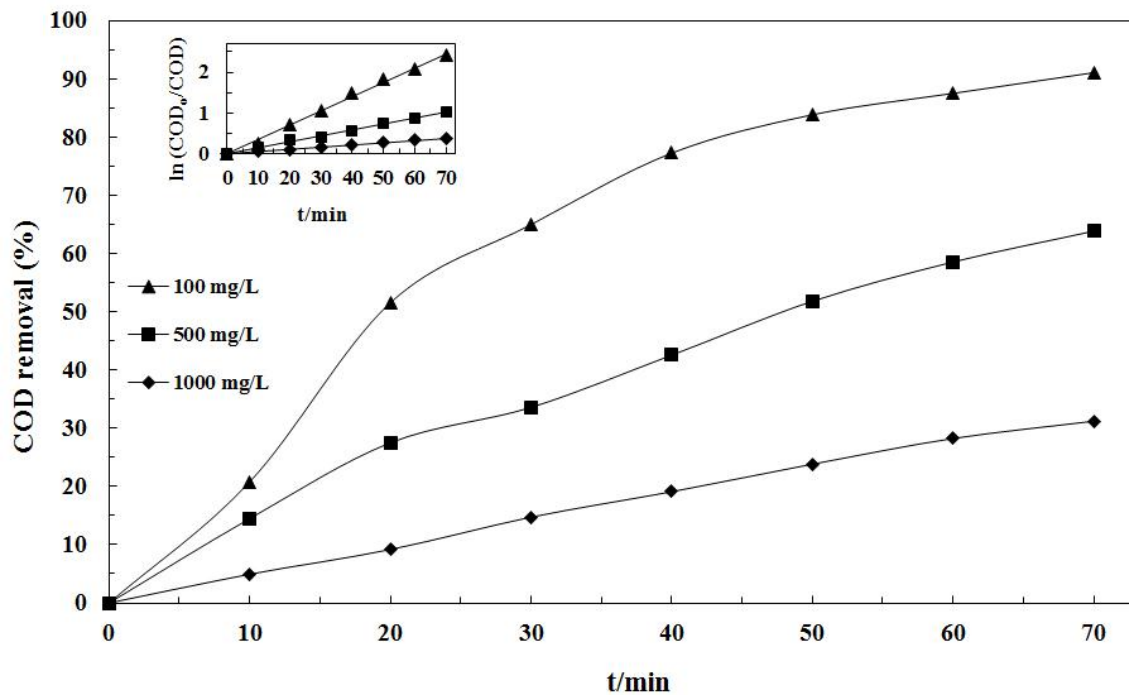
۳-۲- تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرایند O_3/UV و مصرف انرژی الکتریکی

فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی ترکیبات اکسید کننده مانند ازون را به کار می‌گیرند که در روش ازوناسیون در pHهای بالا رادیکال‌های تخریب کننده غیر انتخابی قوی $^{\bullet}OH$ تولید می‌شود. این رادیکال‌ها به دلیل قدرت اکسیداسیون بالا می‌توانند به

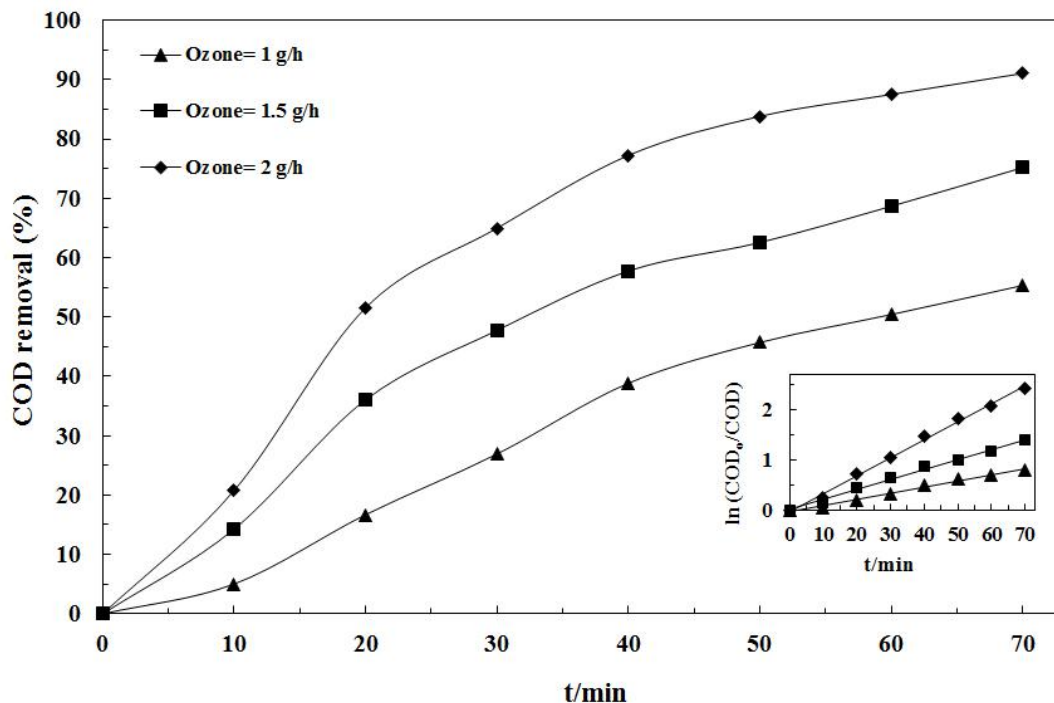
طور مؤثری پیوندهای دوگانه مزدوج کروموفورها^۱ و گروه‌های عاملی^۲ مانند حلقه‌های بنزنی را بشکنند. بنابراین این روشها برای معدنی‌سازی مواد رنگزا با پیوندهای دوگانه کاربرد دارد. ازون به فرم گازی به کار گرفته می‌شود و در نتیجه حجم محلول را افزایش نمی‌دهد یا منجر به تولید لجن نمی‌گردد [۲۱]. اثر پارامترهای مهم عملیاتی شامل غلظت اولیه RG19، دبی جرمی ازون ورودی و pH بر مقدار معدنی‌سازی بعد از ۷۰ دقیقه از زمان فرایند مطالعه 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، زمانیکه غلظت ماده رنگزا از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ mg/L تغییر می‌کند، درصد حذف COD از ۹۱/۰۳ به ۳۱/۲۱٪ می‌رسد. تحت شرایط عملیاتی مشابه، مقدار معینی از رادیکال‌های OH* تولید می‌شود، بنابراین با افزایش مولکول‌های RG19 و حدواسط-های تخریب آنها، مقدار این رادیکال‌های فعال برای اکسیداسیون آنها کافی نیست و در نتیجه معدنی‌سازی کاهش می‌یابد [۲۲]. افزایش دبی جرمی ازون از ۱ به ۲ g/L تخریب RG19 را افزایش می‌دهد (شکل ۵)، این نتیجه به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل اضافی (معادله‌های ۱-۶) که می‌توانند بار آلی را کاهش دهند نسبت داده می‌شود [۲۳]. یک پارامتر کنترل‌کننده مهم در فرایندهای شامل ازون، pH محلول می‌باشد. برای تعیین اثر pH، مقدار آن از ۳ تا ۱۰ تغییر داده شد و معدنی‌سازی مطلوب در pH = ۱۰ به دست آمد، در حالیکه 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 می‌باشد [۱۰].

به علاوه، در تمام آزمایش‌ها، سرعت معدنی‌سازی از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند و ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول ظاهری (min⁻¹) با استفاده از شیب نمودارهای ضمیمه شده به شکل‌های ۴-۶ محاسبه و در جدول ۲ ارائه شدند.

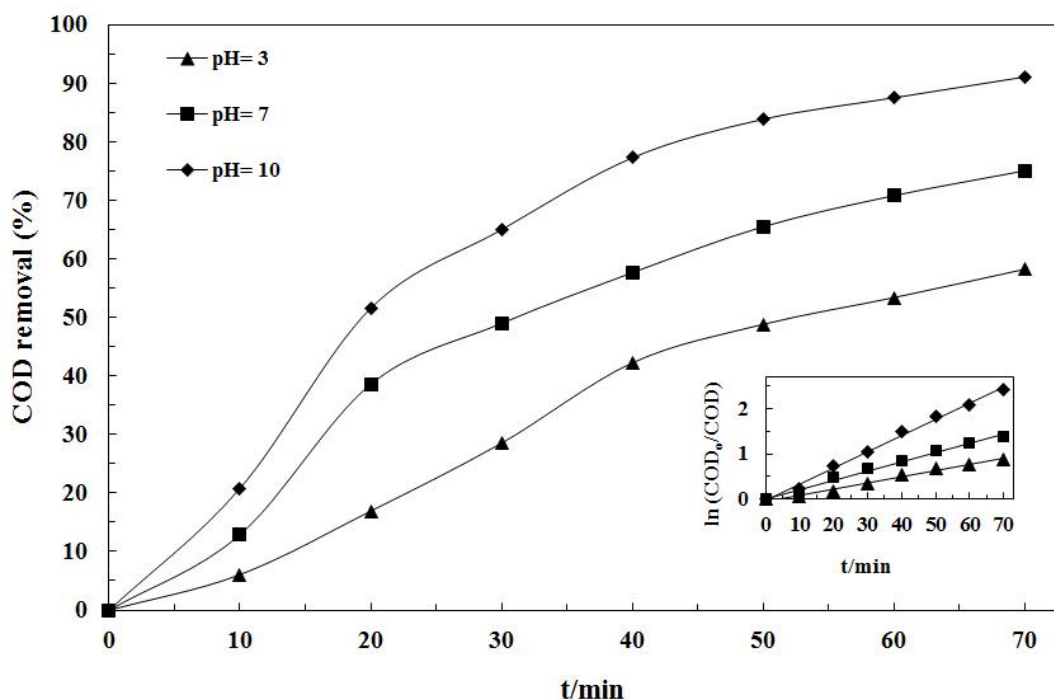
1. Chromophores
2. Functional groups



شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا بر درصد حذف COD در فرایند O_3/UV (2 g/h دبی جرمی ازون و $\text{pH}=10$). نمودار ضمیمه بر اساس فرض سینتیک شبه مرتبه اول رسم شده است.



شکل ۵- تأثیر دبی جرمی ازون بر درصد حذف COD در فرایند O_3/UV ($[RG19]_0 = 100 \text{ mg/L}$ و $\text{pH}=10$). نمودار ضمیمه بر اساس فرض سینتیک شبه مرتبه اول رسم شده است.



شکل ۶- تأثیر pH بر درصد حذف COD در فرایند O_3/UV ($[RG19]_0 = 100 \text{ mg/L}$ و 2 g/h دبی جرمی ازون). نمودار ضمیمه بر اساس فرض سینتیک شبه مرتبه اول رسم شده است.

جدول ۲: ثابت‌های سرعت معدنی‌سازی و انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه برای فرایند O_3/UV در شرایط عملیاتی مختلف

| غلظت اولیه ماده رنگزا (mg/L) | دبی جرمی ازون (g/h) | pH | k_{app} (min^{-1}) | R^2 | E_{EO} ($\text{kWh m}^{-3} \text{ order}^{-1}$) |
|---------------------------------|------------------------|----|------------------------------------|-------|--|
| ۱۰۰ | ۲ | ۱۰ | ۰/۰۳۵۵ | ۰/۹۹۵ | ۲۵/۰۵ |
| ۵۰۰ | ۲ | ۱۰ | ۰/۰۱۴۴ | ۰/۹۹۷ | ۶۱/۷۶ |
| ۱۰۰۰ | ۲ | ۱۰ | ۰/۰۰۵۵ | ۰/۹۹۸ | ۱۶۱/۷۰ |
| ۱۰۰ | ۱/۵ | ۱۰ | ۰/۰۱۹۸ | ۰/۹۹۳ | ۴۴/۹۲ |
| ۱۰۰ | ۱ | ۱۰ | ۰/۰۱۲۳ | ۰/۹۹۰ | ۷۲/۳۰ |
| ۱۰۰ | ۲ | ۷ | ۰/۰۲۰۳ | ۰/۹۹۰ | ۴۳/۸۱ |
| ۱۰۰ | ۲ | ۳ | ۰/۰۱۳۴ | ۰/۹۸۷ | ۶۶/۳۷ |

با توجه به اینکه انرژی الکتریکی سهم قابل توجهی در هزینه‌های عملیاتی فرایندهای تصفیه آب دارد؛ زمانیکه فرایند از سینتیک مرتبه اول پیروی کند، انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه پارامتر مهمی برای ارزیابی آن می‌باشد و به صورت مقدار انرژی لازم برای تخریب ۹۰٪ از آلاینده در واحد حجم محلول (L) تعریف می‌شود. در سیستمها نیمه پیوسته^۱ E_{EO} از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۴]:

$$E_{el} = \frac{38.4 P_{el}}{V k_{app}} \quad (۸)$$

در رابطه بالا P_{el} مجموع توان ورودی (kW)، V حجم محلول (L) و min^{-1} واحد k_{app} می‌باشد. با توجه به اینکه 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 جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. توان‌های ورودی لامپ UV، پمپ و ازون ژنراتور به ترتیب برابر با ۳۰، ۱۶/۸ و ۶۹ W بود، بنابراین مجموع توان ورودی برای هر فرایند مشخص است. نتایج محاسبه شده برای E_{EO} کاهش در انرژی الکتریکی مصرفی در فرایند O_3/UV را نسبت به فرایندهای فتولیز و ازوناسیون در pH مطلوب ۱۰ نشان می‌دهد (جدول ۱)، به علاوه، پارامترهای عملیاتی در فرایند ترکیبی اثر قابل توجهی بر E_{EO} دارند (جدول ۲).

۳-۳- توسعه و صحت^۲ مدل غیرخطی CCD

رویکرد CCD به صورت ترکیبی از روش‌های ریاضی و آماری^۳ برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی یک فرایند است. در این مطالعه، اثر سه متغیر آزمایشگاهی^۴ شامل غلظت اولیه RG19 (X_1) (mg/L)، دبی جرمی ازون ورودی (X_2) (g/h) و زمان فرایند (X_3) (min) مطالعه شد. نرم افزار Design Expert 7 برای طراحی آزمایش‌ها و تجزیه و تحلیل داده‌های به دست آمده استفاده شد؛ مقدارهای متغیرهای مستقل^۵ بر اساس آزمایش‌های اولیه^۶ انتخاب شد [۲۵، ۲]. مجموع بیست ۲۰ آزمایش در ۱۰ pH انجام شد. متغیر مستقل X_i با استفاده از معادله ۹ به صورت x_i کد شد. در معادله زیر X_0 مقدار X_i در نقطه مرکزی^۷ و δX تغییر پله‌ای^۸ را نشان می‌دهد. حدود و سطوح آزمایشگاهی متغیرهای عملیاتی در جدول ۳ ارائه شده است.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\delta X} \quad (۹)$$

1. Semi-batch
2. Development and validation
3. Mathematical and statistical methods
4. Experimental variables
5. Independent variables
6. Preliminary experiments
7. Center point
8. Step change

جدول ۳: محدوده‌ها و سطوح آزمایشگاهی برای متغیرهای مستقل

| محدوده‌ها و سطوح | | | | | متغیرهای مستقل |
|------------------|-----|-----|------|----------|--|
| -۱/۶۸۱۷۹ | -۱ | ۰ | +۱ | +۱/۶۸۱۷۹ | |
| ۳۷۹/۵۵ | ۵۵۰ | ۸۰۰ | ۱۰۵۰ | ۱۲۲۰/۴۵ | غلظت اولیه RG19 (X ₁) (mg/L) |
| ۲/۴۸ | ۳/۵ | ۵ | ۶/۵ | ۷/۵۲ | دبی جرمی ازون (X ₂) (g/h) |
| ۴۴/۷۷ | ۵۵ | ۷۰ | ۴۵ | ۹۵/۲۳ | زمان (X ₃) (min) |

جدول ۴ شرایط عملیاتی در هر آزمایش و درصد حذف COD تجربی مشاهده شده را به عنوان متغیر پاسخ وابسته^۱ نشان می‌دهد. معادله غیرخطی CCD برای ارتباط بین پاسخ و پارامترهای تجربی مستقل به دست می‌آید [۲۶]:

جدول ۴: ماتریکس طراحی مکعب مرکزی برای ۳-فاکتور در ۵ سطح و مقادیر پاسخ تجربی و محاسبه‌ای

| ترتیب آزمایش | غلظت اولیه RG19 | دبی جرمی ازون | زمان | درصد حذف COD | |
|--------------|-----------------|---------------|----------|--------------|-----------|
| | | | | تجربی | محاسبه‌ای |
| ۱ | -۱/۶۸۱۷۹ | ۰ | ۰ | ۸۷/۳۴ | ۸۷/۶۹ |
| ۲ | ۰ | ۰ | ۰ | ۶۴/۸۶ | ۶۴/۵۷ |
| ۳ | -۱ | +۱ | +۱ | ۹۱/۰۵ | ۹۱/۰۱ |
| ۴ | ۰ | +۱/۶۸۱۷۹ | ۰ | ۹۱/۳۹ | ۹۱/۳۷ |
| ۵ | ۰ | ۰ | ۰ | ۶۴/۳۲ | ۶۴/۵۷ |
| ۶ | +۱ | -۱ | -۱ | ۲۶/۱۵ | ۲۶/۰۲ |
| ۷ | ۰ | ۰ | ۰ | ۶۴/۳۱ | ۶۴/۵۷ |
| ۸ | ۰ | ۰ | ۰ | ۶۴/۶۷ | ۶۴/۵۷ |
| ۹ | -۱ | +۱ | -۱ | ۸۱/۸۵ | ۸۱/۶۵ |
| ۱۰ | ۰ | ۰ | +۱/۶۸۱۷۹ | ۶۵/۱۴ | ۶۵/۵۷ |
| ۱۱ | ۰ | -۱/۶۸۱۷۹ | ۰ | ۴۱/۹۰ | ۴۲/۱۶ |

1. Dependent response variable

| | | | | | |
|----|----------|----|----------|-------|-------|
| ۱۲ | -۱ | -۱ | +۱ | ۶۸/۹۱ | ۶۸/۳۳ |
| ۱۳ | +۱/۶۸۱۷۹ | ۰ | ۰ | ۴۷/۳۴ | ۴۷/۲۳ |
| ۱۴ | +۱ | +۱ | -۱ | ۶۱/۴۴ | ۶۱/۸۶ |
| ۱۵ | ۰ | ۰ | -۱/۶۸۱۷۹ | ۴۶/۱۴ | ۴۵/۹۵ |
| ۱۶ | -۱ | -۱ | -۱ | ۶۰/۰۵ | ۶۰/۱۵ |
| ۱۷ | +۱ | -۱ | +۱ | ۳۹/۹۶ | ۳۹/۹۹ |
| ۱۸ | ۰ | ۰ | ۰ | ۶۴/۵۹ | ۶۴/۵۷ |
| ۱۹ | ۰ | ۰ | ۰ | ۶۴/۷۱ | ۶۴/۵۷ |
| ۲۰ | +۱ | +۱ | +۱ | ۷۷/۲۸ | ۷۷/۰۱ |

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

با جایگزینی مقدارهای ضریبها در معادله ۱۰، که توسط نرم افزار به دست آمده اند، معادله ۱۱ به شکل زیر توسعه یافت:

$$DE\% = 64.57 - 12.03 x_1 - 14.63x_2 + 5.83 x_3 + 3.58 x_1x_2 + 1.45 x_1x_3 + 0.30 x_2x_3 + 1.02 x_1x_1 + 0.78 x_2x_2 - 3.11 x_3x_3 \quad (11)$$

داده های آزمایشگاهی و محاسبه شده برای درصد حذف COD در جدول ۴ آورده شده است؛ همانطور که از داده های جدول ۴ 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 حذف COD نشان می دهد و ضریب همبستگی^۱ (R^2) به دست آمده برابر با ۰/۹۹ 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 می باشد. روش ANOVA کل انحرافهای موجود را به دو دسته تقسیم می کند: (۱) انحرافهایی که به مدل وابسته است و (۲) انحرافهایی که به آزمایشها مربوط می شود (خطاهای آزمایشگاهی^۳ یا باقیمانده^۴). صحت مدل زمانی ثابت می شود که مقدار F-بزرگتر از مقدار گزارش شده برای آن در جدول برای سطح اطمینان^۵ مشخصی باشد. مقدار F- در این آزمایشها برابر

1. Correlation coefficient
2. ANalysis Of Variance (ANOVA)
3. Experimental errors
4. Residual
5. F-value
6. Level of significance

با ۴۷۴۴/۱۳ به دست آمد که بیشتر از مقدار گزارش شده آن در جدول برای سطح اطمینان ۹۵٪ می باشد (۲/۲۱) که صحت مدل به دست آمده را تأیید می کند.

در نهایت اثر هر پارامتر بر با استفاده از تجزیه و تحلیل پارتو (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 ازون (۰/۵۱/۰۷)، غلظت اولیه RG19 (۰/۳۴/۵۳) و زمان فرایند (۰/۸/۱۱) مهمترین پارامترها در فرایند O₃/UV می باشند [۲۷، ۲۸].

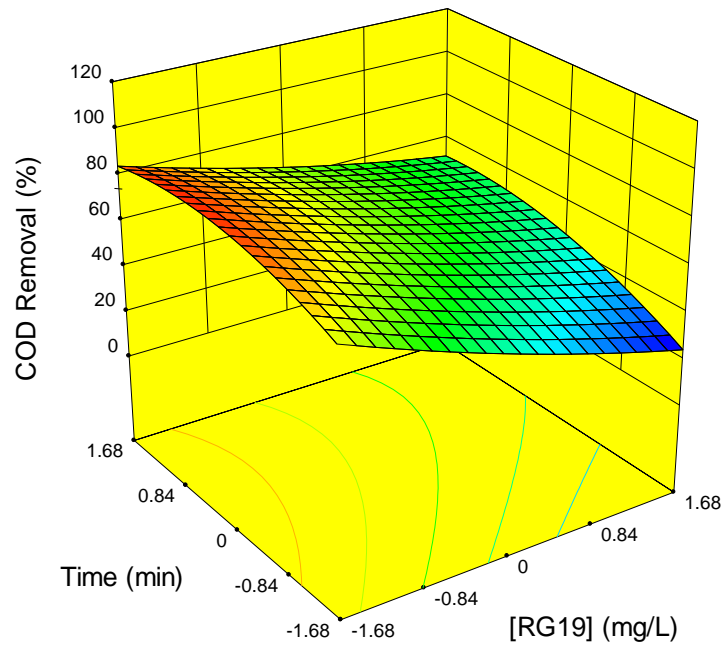
۳-۴- نمودارهای CCD و بهینه‌سازی فرایند

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 درصد حذف COD درحالیکه پارامتر دیگر ثابت نگه داشته شده است را نشان می دهد. همانطور که از شکل ۷ مشاهده می شود، افزایش غلظت RG19 منجر به کاهش حذف COD در مقدار ثابت ازون (۵ g/h) طی فرایند می شود. این مسئله به دلیل حضور اضافی مولکول‌های RG19 و حدواسط‌های 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 ازون بر کارایی فرایند O₃/UV نشان می دهد؛ حذف COD با افزایش مقدار ازون در مقدار ثابت غلظت ماده رنگزا (۸۰۰ mg/L) طی فرایند به دلیل تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر می شود [۱۰، ۱۲، ۲۹]. بعد از توسعه مدل غیرخطی، معادله CCD به دست آمده می تواند برای محاسبه درصد حذف بار آلی در شرایط مختلف عملیاتی و همچنین مشخص کردن شرایط بهینه برای معدنی‌سازی ماده رنگزا به کار رود. یکی از شرایط بهینه برای معدنی‌سازی کامل RG19 به صورت غلظت ماده رنگزای اولیه ۴۱۶ mg/L و دبی جرمی ازون ۷/۴ g/h بعد از ۷۷ دقیقه از تصفیه می باشد؛ حذف مشاهده شده آزمایشگاهی در این شرایط ۹۹/۴۷٪ می باشد که نشان می دهد مدل CCD به خوبی قادر به تعیین و پیش‌بینی میزان کاهش بار آلی محلول است.

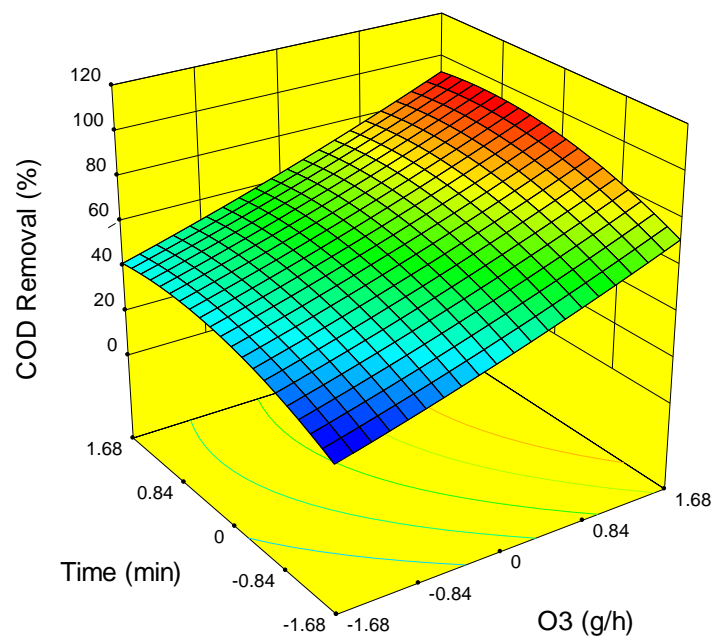
۴- نتیجه گیری

معدنی‌سازی RG19، به عنوان یک آلاینده مدل آزو توسط فرایند O₃/UV در یک راکتور با جریان چرخشی با موفقیت انجام گرفت که سینتیک معدنی‌سازی از شبه مرتبه اول پیروی می کند. بعد از بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر حذف بار آلی، مدل غیرخطی CCD به صورت تابعی از غلظت اولیه ماده رنگزا، دبی جرمی ازون و زمان فرایند برای پیش‌بینی درصد حذف COD و بهینه‌سازی فرایند تصفیه با موفقیت توسعه یافت. نتایج به دست آمده نشان می دهد که مقدارهای محاسبه شده توسط مدل

در تطابق مناسبی با داده‌های آزمایشگاهی هستند ($R^2 = 0.99$) و مدل به خوبی قادر به پیش‌بینی شرایط عملیاتی برای دستیابی به درصد حذف COD معینی می‌باشد. اثر هم‌افزایی مناسب فتولیز و ازوناسیون باعث کاهش انرژی الکتریکی مصرفی در فرایند ترکیبی O_3/UV می‌شود.



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



شکل ۸- نمودار رویه پاسخ برای معدنی‌سازی RG19: اثر ازون و زمان

۵- منابع

- [1] A. Asghar, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, Journal of cleaner production, **87** (2015) 826-838.
- [2] M.J. Bashir, S.S.A. Amr, S.Q. Aziz, N.C. Aun, S. Sethupathi, Middle-East Journal of Scientific Research, **23** (2015) 244-252.
- [3] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Water research, **44** (2010) 2997-3027.
- [۴] احمدپور، امین؛ حقیقی اصل، علی؛ فلاح، نرگس؛ مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۲۵۳.
- [۵] فیروزی، مهزاد؛ نوری، آریتا؛ نوزاد گلی کند، احمد؛ مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۲۳.
- [6] H.A. Foster, I.B. Ditta, S. Varghese, A. Steele, Applied microbiology and biotechnology, **90** (2011) 1847-1868.
- [7] Z. He, S. Song, M. Xia, J. Qiu, H. Ying, B. Lü, Y. Jiang, J. Chen, Chemosphere, **69** (2007) 191-199.
- [8] Q. Xie, X. Dong, W. Huang, H. Xu, H. Du, Environment Protection Engineering, **38** (2012) 87-98.
- [9] N. Getoff, Research on Chemical Intermediates, **27** (2001) 343-358.
- [10] B. Vahid, T. Mousanejad, A. Khataee, Research on Chemical Intermediates, **41** (2015) 7029-7042.
- [11] H. Xu, W. Xu, J. Wang, Environmental Progress & Sustainable Energy, **30** (2011) 208-215.
- [12] B.S. Magbanua Jr, G. Savant, D.D. Truax, Journal of Environmental Science and Health Part A, **41** (2006) 1043-1055.
- [13] A. Asghar, A.A. Abdul Raman, W.M.A.W. Daud, The Scientific World Journal, 2014 (2014).
- [14] K. Golka, S. Kopps, Z.W. Myslak, Toxicology letters, **151** (2004) 203-210.
- [15] W.E. Federation, A. Association, American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, (2005).
- [16] J. Gong, Y. Liu, X. Sun, Water research, **42** (2008) 1238-1244.
- [17] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Chemical reviews, **93** (1993) 671-698.
- [18] A. Khataee, P. Gholami, B. Vahid, Ultrasonics Sonochemistry, **29** (2016) 213-225.
- [19] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Desalination, **277** (2011) 1-14.
- [20] C. Poon, Q. Huang, P. Fung, Chemosphere, **38** (1999) 1005-1014.
- [21] A. Tehrani-Bagha, N. Mahmoodi, F. Menger, Desalination, **260** (2010) 34-38.
- [22] Z. Qiang, J.-H. Chang, C.-P. Huang, Water Research, **36** (2002) 85-94.
- [23] Y. Bustos-Terrones, J.G. Rangel-Peraza, A. Sanhouse, E.R. Bandala, L.G. Torres, Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, **91** (2016) 61-67.
- [24] J.R. Bolton, K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, Pure and Applied Chemistry, **73** (2001) 627-637.
- [25] A. Sennaoui, F. Sakr, S. Alahiane, A. Assabbane. International Journal of Materials Chemistry and Physics, **1** (2015) 67-73.
- [26] A. Khataee, H. Marandizadeh, B. Vahid, M. Zarei, S.W. Joo, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, **73** (2013) 103-110.

-
- [27] R. Marandi, M. Khosravi, M. Olya, B. Vahid, M. Hatami, *IET Micro & Nano Letters*, **6** (2011) 958-963.
- [28] M. Sheydaei, S. Aber, A. Khataee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20** (2014) 1772-1778.
- [29] R.G. Rice, *Ozone: science & engineering*, **18** (1996) 477-515.

