

# بهینه سازی و بررسی سینتیک فرایند ازن زنی در حذف رنگزا در راکتور استوانه‌ای توسط روش سطح پاسخ

محمد قالبی زاده<sup>۱</sup>، بیتا آیتی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی دکتری مهندسی عمران و محیط زیست - دانشگاه تربیت مدرس  
۲. دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست - دانشگاه تربیت مدرس

ayati\_bi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۲/۱۳

## چکیده

هدف از این تحقیق بررسی آثار همزمان پارامترهای موثر بر فرایند ازن زنی و بهینه‌سازی آن در حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ به منظور دستیابی به بالاترین راندمان حذف برای بیشترین غلظت اولیه ممکن رنگزا در شرایط کمترین نرخ تزریق ازن، کمترین تغییر در pH طبیعی رنگزا و کوتاهترین زمان واکنش از طریق روش سطح پاسخ بود. ضریب همبستگی و ضریب همبستگی تعدیل شده به ترتیب ۹۶/۸۵ و ۹۴/۹۲ و ضریب ارزش P برای مدل (کمتر از ۰/۰۰۰۱) و عدم برازش (۰/۰۵۰۷) به ترتیب با اهمیت و بدون اهمیت بدست آمد که نشان از پیوستگی و اطمینان بالای نتایج بدست آمده بود. پس از انجام آزمایشات، راندمان حذف بالای ۹۰ درصدی رنگزا برای غلظت اولیه رنگزا برابر ۴۸۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر ۷/۷، نرخ ازن تزریقی ۰/۶ لیتر در دقیقه پس از ۶۰ دقیقه حاصل شد. تحت شرایط مذکور واکنش از نرخ شبه مرتبه اول تبعیت می‌کرد و نرخ آن ۰/۰۶۰۷ بدست آمد. در این تحقیق همچنین مشاهده شد که موثرترین فاکتورها به ترتیب نرخ ازن تزریقی، زمان، pH و غلظت رنگزا هستند. نتایج بدست آمده نشان داد که تعیین دامنه‌های مناسب می‌تواند در دستیابی به نتایج مطلوب از اهمیت بالایی برخوردار باشند. همچنین فرایند ازن زنی قادر به تصفیه رنگزا با غلظت‌های اولیه بالا با راندمان حذف بالا است که نشان دهنده قدرت بالای این فرایند کاربردی در تجزیه ترکیبات پیچیده آلی است.

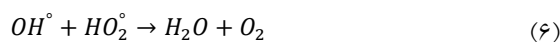
**واژگان کلیدی:** روش سطح پاسخ، روش CCD، ازن زنی، سینتیک، اسید اورانژ ۷.

## ۱- مقدمه

رنگرزی به فاضلاب تبدیل می‌شوند [1, 2] که به دلیل حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختار آنها جزو فاضلاب‌های سمی، سرطانزا و جهش‌زا به شمار می‌روند [3] همین مساله موجب

در حال حاضر از میان ۷۳۵ هزار تن رنگزای تولیدی در سال حدوداً ۱۴۶ هزار تن آن در صنایع مختلف مانند نساجی و

شده تا توجه زیادی به تصفیه اینگونه ترکیبات جلب شود [4-6]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از جمله روش‌های موثر مورد استفاده در این زمینه است [7]. در این روش‌ها برخلاف فرایندهای فیزیکی مانند انعقاد و لخته سازی، اسمز معکوس و استفاده از جاذب‌ها، مواد آلی تجزیه شده و فقط از حالتی به حالت دیگر تبدیل نمی‌شوند [8-12]. همچنین برخلاف فرایندهای بیولوژیکی میزان سمیت فاضلاب تأثیری بر عملکرد این فرایندها ندارد [13]. ازن یک اکسید کننده و گندزدای قوی است که در اثر تجزیه متوالی به ترکیبات غیر سمی تبدیل می‌شود [14] و می‌تواند بسیاری از ترکیبات آلی و برخی ترکیبات غیر آلی را به ترکیبات ساده‌تر تبدیل کند [15, 16]. ازن در محیط‌های آبی به دو صورت اکسیداسیون مستقیم [17] و غیر مستقیم از طریق تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ترکیبات آلی را از بین می‌برد [18]. پتانسیل اکسیداسیون ازن و رادیکال هیدروکسیل به ترتیب ۲/۰۷ و ۲/۸ ولت است [19] که نشان از توان بالای تجزیه ترکیبات آلی دارد. همچنین مولکول ازن توانایی انتخابگری بسیار بالایی در اکسیداسیون ترکیبات دوگانه و سه‌گانه دارد [20, 21]. از این رو این فرایند، قابلیت بالایی در حذف آلاینده‌های آلی و ترکیبات با پیوند دوگانه مانند ترکیبات آروماتیک، رنگزها و ترکیبات با گروه‌های عاملی از خود نشان داده است [19, 22]. ساز و کار ساده تجزیه مولکول‌های ازن به سایر اکسید کننده‌ها و واکنش‌های ۱ تا ۶ ارائه شده است [23].



بر اساس این ساز و کار در صورتی که واکنش ازن به صورت مستقیم قادر به تجزیه آلودگی نباشد، افزایش pH به حالت قلیایی و تولید رادیکال هیدروکسیل موجب افزایش نرخ تجزیه آلاینده خواهد شد. واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با مولکول‌های ترکیبات آلی و غیر آلی سریعتر و برخلاف مولکول ازن غیر

انتخابی است. هر چند ممکن است رادیکال هیدروکسیل در اثر ترکیب مجدد از بین برود و زنجیره واکنش‌ها را با اختلال مواجه سازد [24]. از جمله مزایای استفاده از ازن می‌توان به عدم تولید لجن، رنگ‌دایی مناسب، از بین بردن همزمان ترکیبات آلی مختلف، گند زدایی فاضلاب، افزایش قابلیت تصفیه بیولوژیکی، عدم نیاز به مواد شیمیایی افزودنی، تبدیل ازن مازاد به اکسیژن و قابلیت پیاده‌سازی آسان در صنایع اشاره کرد [25-29]. در سال‌های اخیر، تحقیقاتی در زمینه بکارگیری از ازن به منظور تصفیه فاضلاب رنگی انجام شده که در ادامه به برخی موارد اشاره می‌شود: Tehrani Bagha و همکاران (۲۰۱۰) به تجزیه رنگزای سخت تجزیه پذیر راکتیو آبی ۱۹ با غلظت اولیه ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر در حجم ۱ لیتر با بکارگیری فرایند ازن زنی پرداختند که پس از ۴۵ دقیقه ازن زنی با غلظت ۵۵ گرم بر متر مکعب، رنگزا به طور کامل حذف شد و پس از ۹۰ دقیقه راندمان حذف COD و TOC به ترتیب به ۵۵ و ۱۷ درصد رسید [25]. Sharma و همکاران (۲۰۱۳) موفق به تصفیه کامل رنگزای راکتیو قرمز ۱۳۵ با فرایند ازن زنی به نرخ ۰/۴۵ گرم در ساعت، غلظت اولیه آلاینده ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر در راکتوری ستونی به حجم ۱/۵ لیتر در ساعت پس از ۶۰ دقیقه شد. راندمان COD بدست آمده در شرایط مذکور ۵۶ درصد بود [26]. Venkatesh و همکاران (۲۰۱۶) تأثیر فرایند ازن زنی با نرخ ۵ گرم بر ساعت را بر راندمان حذف ۵۰۰ میلی لیتر رنگزای قرمز کونگو با غلظت اولیه ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر در راکتور ناپیوسته استوانه‌ای با حجم مفید ۵۰۰ میلی لیتر، ارتفاع ۶۰ سانتی متر و قطر داخلی ۹/۲ سانتی متر بررسی کردند که پس از ۲۵ دقیقه حدوداً ۹۰ درصد رنگزا حذف شد [23]. Agarwal و همکاران (۲۰۱۶) به بررسی تصفیه فاضلاب حاوی رنگ‌های ناشی از فعالیت‌های تهیه کاغذهای رنگی و کارت‌های عروسی پرداختند. در این تحقیق که راندمان حذف رنگزهای مستقیم قرمز و آبی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر برای حجم فاضلاب سنتزی ۲۰۰ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت، مشاهده شد که رنگزهای مذکور به ترتیب پس از ۶ و ۴ دقیقه تجزیه شدند. سایر ویژگی‌های شرایط بهینه شامل pH=۱۰، ۲ L/min = نرخ تزریق ازن (با درصد وزنی ۱۵٪

بکارگیری یک دبی سنج تنظیم می‌شد. به منظور رعایت ایمنی، کلیه آزمایشات در زیر هود انجام گرفت. راندمان حذف رنگزا اسید اورانژ ۷ با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر و قرائت میزان جذب در طول موج حداکثری اسید اورانژ ۷ (۴۸۵ nm) بر اساس رابطه (۷) اندازه‌گیری شد که در آن  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت رنگزای اولیه و در زمان مد نظر هستند.

$$(7) \quad \text{راندمان حذف رنگزا} (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times (100)$$

شکل ۱. شماتیک و جزئیات راکتور

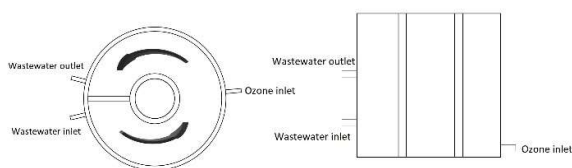


Fig. 1. Schematic and detail of reactor

### ۳-۲- طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ

در این تحقیق به منظور دستیابی به شرایط بهینه از روش سطح پاسخ (RSM) برای طراحی آزمایشات استفاده شد. RSM یک شاخه مهم در طراحی تجربی و ابزاری کارآمد به منظور توسعه فرایندها، بهینه سازی آنها و بهبود طراحی فرایند به شمار می‌رود. با استفاده از این روش می‌توان آثار و رابطه همزمان بین پارامترهای فرایند را ارزیابی کرد و بیشینه راندمان قابل دست یابی تحت شرایط مختلف را مشاهده و بکارگرفت. نرم افزار Design Expert 7 برای بهینه سازی تجزیه رنگزای اسید اورانژ ۷ مورد استفاده قرار گرفت که محدوده پارامترها و آزمایشات آن بر اساس مطالعات قبلی، محدودیت‌های آزمایشگاهی و تست‌های اولیه تعیین که در جدول ۱ انتخاب شد. همانطور که از جدول (۱) مشخص است در این مطالعه از روش ۵ سطحی نقطه مرکزی (CCD) استفاده شد و تاثیر چهار پارامتر pH، زمان، غلظت اولیه رنگزا و نرخ تزریق ازن بر راندمان حذف رنگز در نظر گرفته شد. نرم افزار ۳۰ آزمایش طراحی کرد که مشخصات و نتایج آن در جدول (۲) ارائه شده است.

کل گاز تزریقی) گزارش شد [30]. کلیه تحقیقات صورت گرفته در این زمینه به روش OFAT انجام و تک تک پارامترها به صورت مجزا بهینه سازی شده‌اند. از همین رو هدف از این تحقیق بررسی آثار همزمان پارامترهای موثر بر فرایند ازن زنی، سینتیک واکنش و دستیابی به بهترین راندمان فرایند ازن زنی رنگزا اسید اورانژ ۷ با در نظر گرفتن شرایط از پیش تعیین شده بود به شکلی که نرخ گاز ازن تزریقی در کمترین حد، غلظت آلاینده در بالاترین مقدار، عدم تغییر pH طبیعی رنگزا و کمترین زمان واکنش صورت گیرد.

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

در این تحقیق از اسید اورانژ ۷ ( $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ ) شرکت الوان ثابت به عنوان آلاینده شاخص و از NaOH و HCl شرکت Merck به منظور تنظیم pH استفاده شد. در این مطالعه از دستگاه اسپکتروفوتومتر Hach مدل DR 4000 به منظور اندازه‌گیری غلظت رنگزا، ترازوی دیجیتالی Mettler مدل PJ300 pH، متر Metrohm مدل 691، ازن ژنراتور شرکت Arda مدل cog 5s، ازن آنالیزر شرکت BMT مدل ۹۶۸ برای اندازه‌گیری ویژگی های ازن تزریقی و پمپ پرستالتیک مدل ۵۰۰۱ ساخت شرکت Heidolph برای سیرکولاسیون جریان استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

راکتور مورد استفاده از جنس پلکسی گلاس و به صورت استوانه ای با ابعاد (ارتفاع = ۱۰ cm، قطر دایره بیرونی = ۱۷ cm و قطر دایره داخلی = ۷ cm) شکل (۱) و حجم مفید ۱۵۰۰ mL بود. به منظور جلوگیری از فرار فاضلاب، کوتاه شدن مسیر حرکت آن و ایجاد فضای مرده، دیواری بین جریان ورودی و خروجی فاضلاب قرار گرفت و گردش جریان فاضلاب درون راکتور از طریق بکارگیری پمپ پرستالتیک با دبی ثابت ۸/۵ لیتر در ساعت فراهم شد. به منظور تامین ازن، از یک دستگاه ازن ژنراتور استفاده شد که با گاز اکسیژن خالص تغذیه می‌شد و دبی آن با

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بهینه سازی با بکارگیری RSM

بر اساس نتایج RSM، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و ضریب همبستگی تعدیل شده ( $\bar{R}^2$ ) برای پاسخ مدل به ترتیب ۹۶/۸۵ و ۹۴/۹۲ درصد بدست آمد که بیانگر پیوستگی بالای مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده به وسیله مدل برای پاسخ‌ها است. تحلیل واریانس این فرایند در جدول (۳) ارائه شده است. مقدار  $F > \text{prob}$  کمتر از ۰/۰۰۰۱ نشان دهنده مهم و معنی‌دار بودن عبارت و روابط مدل است. همچنین مقادیر پایین P-value و بالای F-value برای پاسخ مد نظر حاکی از سطح بالای اطمینان می‌باشد. شکل (۲ الف) مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل‌های آماری بر حسب مقادیر واقعی حاصل از آزمایش‌های تجربی را نشان می‌دهند. توزیع یکنواخت و فاصله اندک نقاط حول خط ۴۵ درجه نشان از پیوستگی بالای نتایج و نزدیک بودن مقادیر پیش‌بینی شده به وسیله نرم افزار با اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی است و میزان توانایی پیش‌بینی پاسخ توسط مدل را بیان می‌کند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، نزدیکی بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده و توزیع یکنواخت نتایج بدست آمده روی خط نرمال نشان از توزیع یکنواخت خطا دارد. شکل (۲ ب) نتایج و پیش‌بینی نرم افزار را نشان می‌دهد، توزیع و پراکندگی اتفاقی نتایج دلالت بر مناسب بودن فرض در نظر گرفته شده توسط نرم افزار در خصوص ثبات واریانس است. شکل (۲ پ) تاثیر آزمایشات بدست آمده بر پاسخ‌های ارائه شده از سوی نرم افزار را نشان می‌دهد، در صورتی که یکی از آزمایشات در خارج از محدوده باشد، این آزمایش تاثیر منفی بر نتایج کلی حاصل از نرم افزار خواهد گذاشت که در مورد آزمایشات انجام گرفته این کنترل نیز به خوبی صورت گرفته است. نرم افزار Design Expert بازدهی حذف رنگزا توسط فرایند ازن زنی را به صورت معادله ۸ ارائه نموده است.

$$\begin{aligned} & T + (5/5)[H^+] + (6/67)[H^+] + (8/06) = \text{راندمان حذف } (\%) \\ & (9/58) * Q(O_3) - (1/58)[Dye] - (2/25)[H^+] * T + (0/63) \\ & [H^+] * Q(O_3) + (1/13)[H^+] * [Dye] - (1/5)T * Q(O_3) - \\ & (1/00)T * [Dye] + (1/12) * Q(O_3) * [Dye] - (1/82) * Q(O_3)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

جدول ۱. محدوده و سطوح برای پارامترهای مورد بررسی

Parameters	Levels				
	-2	-1	0	1	2
pH	3	5	7	9	11
Time (min)	20	30	40	50	60
Ozone injection rate (L/min)	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Dye Concentration (mg/L)	50	225	400	575	750

Table 1. Levels for investigated parameters

جدول ۲. مشخصات آزمایش‌های طراحی شده و پاسخ آنها

Std	Run	pH	Time	[O <sub>3</sub> ]	[Dye]	Dye Removal
13	1	5	30	0.8	575	67
16	2	9	50	0.8	575	94
18	3	11	40	0.6	400	92
5	4	5	30	0.8	225	77
27	5	7	40	0.6	400	77
17	6	3	40	0.6	400	67
24	7	7	40	0.6	750	78
21	8	7	40	0.2	400	54
14	9	9	30	0.8	575	94
7	10	5	50	0.8	225	89
22	1	7	40	1	400	94
23	12	7	40	0.6	50	90
25	13	7	40	0.6	400	81
3	14	5	50	0.4	225	74
11	15	5	50	0.4	575	68
2	16	9	30	0.4	225	66
4	17	9	50	0.4	225	81
1	18	5	30	0.4	225	51
19	19	7	20	0.6	400	72
9	20	5	30	0.4	575	55
20	21	7	60	0.6	400	90
10	22	9	30	0.4	575	71
6	23	9	30	0.8	225	92
15	24	5	50	0.8	575	85
30	25	7	40	0.6	400	80
28	26	7	40	0.6	400	80
29	27	7	40	0.6	400	81
8	28	9	50	0.8	225	98
12	29	9	50	0.4	575	80
26	30	7	40	0.6	400	80

Table 2. Designed experiments and its responses

راندمان حذف رنگزا می‌باشند. نکته قابل ذکر اینکه به دلیل بالا بودن F-Value توان دوم پارامترهای غلظت رنگزا، pH و زمان، این فاکتورها از مدل حذف شد تا علاوه بر دست یابی به عدم برازش پایین، مدل بدست آمده دقیق‌تر باشد. نتایج بهینه سازی حذف رنگزا توسط فرایند ازن زنی با بکارگیری نرم افزار RSM و تاثیر همزمان پارامترهای موثر بر آن در شکل (۳) ارائه شده است که در ادامه به تفکیک مورد بررسی قرار می‌گیرند.

پارامترهای  $[H^+]$ ، T،  $Q(O_3)$  و [Dye] به ترتیب pH، زمان بر حسب (min)، نرخ ازن تزریقی بر حسب (L/min) و غلظت اولیه رنگزا بر حسب (mg/L) هستند. در این رابطه حاصل ضرب عوامل حاکی از تاثیر گذاری تداخلی پارامترها است. همان‌گونه که مشخص است، مهمترین پارامترها به ترتیب نرخ ازن تزریقی، pH، زمان واکنش و غلظت اولیه رنگزا هستند که در این بین کلیه پارامترها به جز غلظت اولیه رنگزا دارای تاثیر مثبت بر

جدول ۳. تحلیل واریانس عملکرد فرایند ازن زنی در تصفیه فاضلاب رنگزا

Respond	Model	Analysis of variance table					P-value		
		Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value			
Dye Removal (%)	Modified Quadratic	Model	4332.09	11	393.83	50.24	< 0.0001	significant	
		A-pH	1066.67	1	1066.67	130.06	< 0.0001		
		B-Time	726.00	1	726.00	92.61	< 0.0001		
		C-[O <sub>3</sub> ]	2204.17	1	2204.17	281.16	< 0.0001		
		D-[Dye]	60.17	1	60.17	7.67	0.0126		
		AB	81.00	1	81.00	10.33	0.0048		
		AC	6.25	1	6.25	0.8	0.3837		
		AD	20.25	1	20.25	2.58	0.1254		
		BC	36.00	1	36.00	4.59	0.0460		
		BD	16.00	1	16.00	2.04	0.1702		
		CD	20.25	1	20.25	2.58	0.1254		
		C <sup>2</sup>	95.34	1	95.34	12.16	0.0026		
		Residual	141.11	18	7.84	-			
		Lack of fit	130.28	13	10.02	4.63	0.0507		not significant
		Cor total	4473.20	29					

Table 3. Analysis of variance of ozonation process

شکل ۲. نتایج کنترل نرمال بودن خطا، استقلال خطا و ثبات واریانس

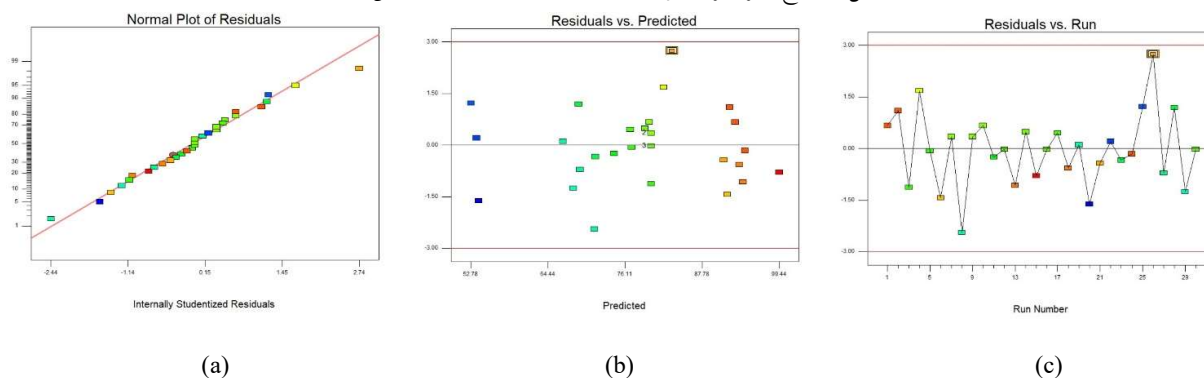


Fig. 2. Normal error, error independence and variance stability control

شکل ۳. بررسی تاثیر الف) زمان و pH، ب) نرخ ازن تزریقی و زمان، پ) غلظت رنگزا و pH، ت) نرخ ازن تزریقی و pH، ث) غلظت رنگزا و زمان، ج) نرخ ازن تزریقی و غلظت رنگزا بر راندمان حذف رنگزا

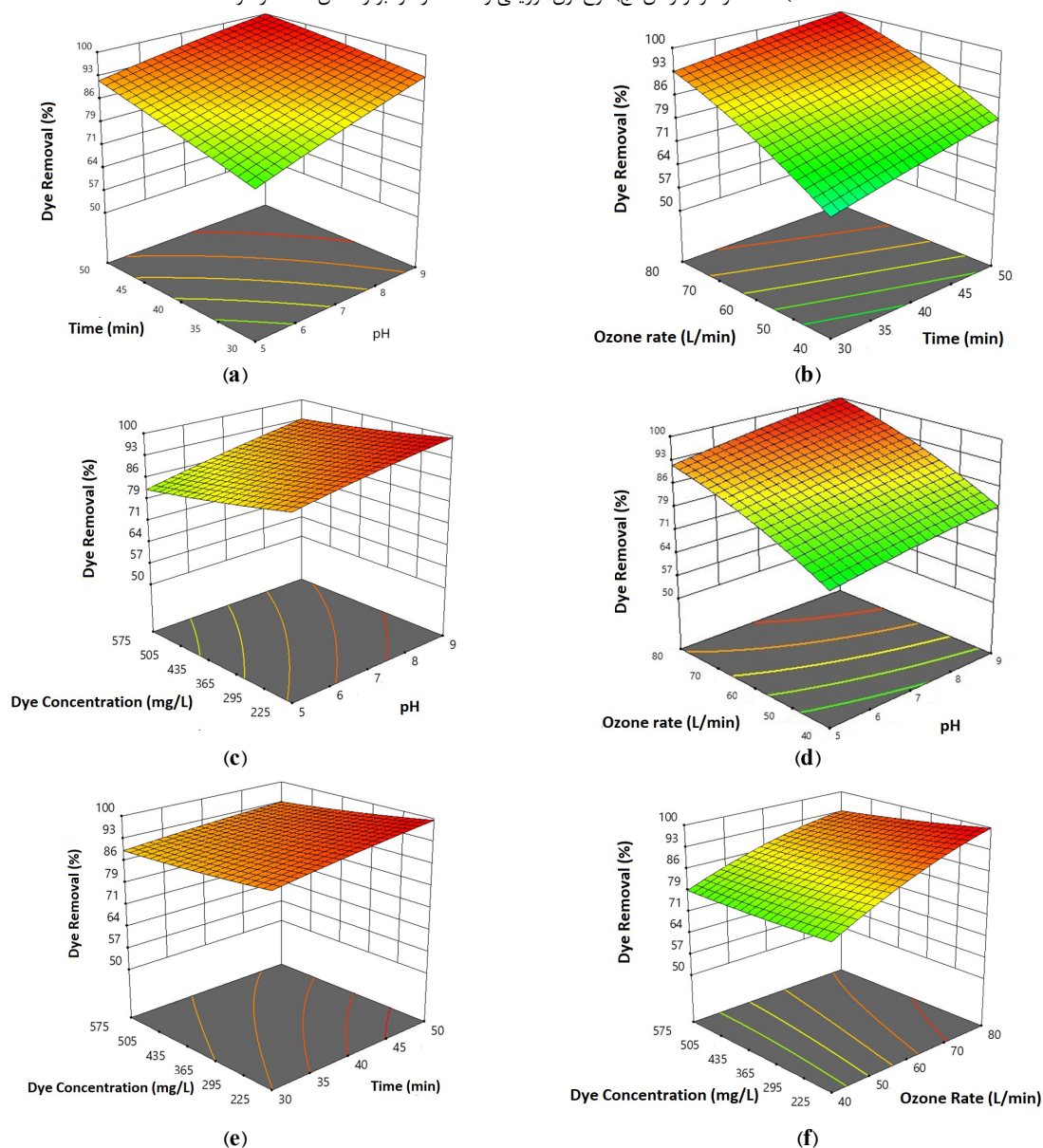


Fig. 3. Effects of a) time and pH, b) ozone injection rate and time, c) dye concentration and pH, d) ozone injection rate and pH, e) dye concentration and time, f) ozone injection rate and dye concentration on dye removal efficiency

حذف رنگزا به حدوداً ۹۹ درصد نیز می‌رسد. رادیکال هیدروکسیل و مولکول‌های ازن، اکسیدکننده‌های اصلی در تصفیه رنگزا به شمار می‌روند و پارامتری مانند pH تاثیر زیادی بر میزان و نسبت این دو اکسیدکننده در این فرایند دارد. از آنجایی که غلظت رادیکال هیدروکسیل در pHهای قلیایی بیشتر است و این اکسیدکننده از قدرت بالاتری نسبت به مولکول ازن برخوردار

### ۳-۱-۱- بررسی تاثیر زمان و pH

شکل (الف) تاثیر همزمان pH اولیه واکنش و زمان بر راندمان حذف آلاینده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، بیشترین راندمان حذف رنگزا در حداکثر pH و زمان واکنش رخ می‌دهد. بر اساس این نتایج افزایش pH از ۵ تا ۹ حتی در زمان ۳۰ دقیقه منجر به بهبود راندمان از کمتر از ۷۸ درصد به بالاتر از ۹۵ درصد می‌شود که با افزایش زمان واکنش به ۵۰ دقیقه توان

تصفیه رنگزا می‌شود. اما در حالت اسیدی به دلیل عملکرد انتخابی مولکول ازن، واکنش‌ها بین رنگزا و مولکول ازن رخ می‌دهند و بدین ترتیب راندمان حذف آن نیز بالاتر مشاهده می‌شود [36, 26].

#### ۴-۱-۳- بررسی تاثیر pH و نرخ ازن تزریقی

شکل (۳) نتایج تاثیر همزمان pH و نرخ ازن تزریقی بر راندمان حذف رنگزا را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، هر دو پارامتر pH و نرخ ازن تزریقی تاثیر مثبتی بر عملکرد فرایند ازن زنی دارند و با افزایش pH از ۵ به ۹ و نرخ ازن تزریقی از ۰/۲ L/min تا ۰/۸، راندمان حذف رنگزا پس از ۵۰ دقیقه از ۷۰ درصد به ۹۷ درصد افزایش می‌یابد. افزایش نرخ ازن تزریقی و pH به دلیل بهبود انتقال جرم مولکول‌های ازن به محلول و ایجاد شرایط قلیایی، در اثر پدیده هم افزایی، احتمال تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهد و امکان تصفیه بار آلی در اثر تماس رنگزا با این ترکیبات نیز بیشتر می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده، دو پارامتر مذکور دارای تاثیر هم افزایی بر یکدیگر و راندمان حذف رنگزا هستند. [28, 30, 37]

#### ۵-۱-۳- بررسی تاثیر زمان و غلظت اولیه رنگزا

شکل (۳) تاثیر همزمان پارامترهای زمان و غلظت اولیه رنگزا در شرایط بهینه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت اولیه رنگزا تا حدی با کاهش راندمان حذف رنگزا همراه است به شکلی که افزایش غلظت رنگزا از ۲۲۵ mg/L به ۵۷۵ با کاهش راندمان از ۹۵ درصد به ۸۹ درصد همراه است که این موضوع می‌تواند ناشی از توانایی بالای ازن در واکنش با ترکیبات با پیوندهای دوگانه باشد [20, 21]. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود افزایش زمان تاثیر زیادی بر راندمان حذف رنگزا دارد، ازن و اکسیدکننده‌های ناشی از آن با گذشت زمان، بیشتر در محلول حل می‌شوند و در اثر واکنش با آلاینده منجر به تصفیه آلاینده می‌شوند [38]. بر اساس نتایج بدست آمده، بیشترین راندمان حذف رنگزا پس از ۵۰ دقیقه و برای غلظت اولیه ۲۲۵ mg/L بدست آمد و در این مدت در حدود ۹۸ درصد از رنگزا اولیه حذف شد.

است، نرخ حذف رنگزا در این شرایط نیز بالاتر می‌رود [31]. بر اساس مطالعات Secula و Barrot (۲۰۱۳) نیز، افزایش pH منجر به افزایش نرخ انتقال جرم ازن در محلول می‌شود که می‌تواند دلیل دیگری بر بهبود عملکرد فرایند ازن زنی در pHهای قلیایی باشد (واکنش‌های ۱ تا ۶) [32].

#### ۲-۱-۳- بررسی تاثیر زمان و نرخ ازن زنی

تاثیر همزمان پارامترهای زمان و نرخ ازن تزریقی بر راندمان حذف آلاینده در شکل (۳) نشان داده شده است. بر اساس این نتایج افزایش ازن تزریقی و زمان واکنش باعث بهبود عملکرد فرایند ازن زنی می‌شود. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش نرخ ازن تزریقی از ۰/۴ L/min به ۰/۸ پس از ۳۰ دقیقه باعث افزایش راندمان حذف رنگزا از ۶۷ درصد به بالای ۹۰ درصد می‌شود. نرخ ازن ورودی تاثیر مستقیم بر میزان انتقال جرم گاز ازن به فاز محلول دارد بنابراین افزایش ازن ورودی باعث افزایش انتقال جرم مولکول‌های ازن و احتمال تولید رادیکال‌های مختلف از جمله هیدروکسیل (واکنش‌های ۱ تا ۶) در محلول می‌شود [23]. این روند تا جایی ادامه پیدا می‌کند تا غلظت ازن محلول در فرایند به حد اشباع خود برسد [33]. در تحقیق Sevimli و همکاران (۲۰۰۲) و Sevimli و همکاران (۲۰۰۳) نیز نتایج یکسانی گزارش شده است [34, 35].

#### ۳-۱-۳- بررسی تاثیر pH و غلظت اولیه رنگزا

تاثیر همزمان pH و غلظت اولیه رنگزا بر راندمان حذف رنگزا در شکل (۳) ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش و کاهش به ترتیب pH و غلظت اولیه رنگزا به ۹ و ۲۲۵ میلی‌گرم بر لیتر منجر به حذف ۹۸ درصدی رنگزا می‌شود و در نقطه مقابل کاهش و افزایش به ترتیب pH و غلظت اولیه رنگزا به ۵ و ۵۷۵ میلی‌گرم بر لیتر منجر به حذف ۸۱ درصدی رنگزا می‌شود. بدیهی است که افزایش غلظت اولیه رنگزا نیاز به ماده اکسید کننده را نیز افزایش می‌دهد و از آنجایی که در فرایندهای شیمیایی در شرایط ثابت، غلظت ثابتی از اکسیدکننده تولید می‌شود، راندمان حذف رنگزا نیز کاهش می‌یابد. از طرف دیگر واکنش رادیکال هیدروکسیل با ترکیبات میانی موجب کاهش نرخ

افزار بی نهایت شرایط بهینه را پیش بینی می کند به منظور محدود کردن این حالات، شرایطی کاربردی برای نرم افزار تعریف شد تا حالات بدست آمده از نظر اجرایی مطلوبیت بیشتری داشته باشند. جدول (۴) شرایط مطلوب تعریف شده را نشان می دهد. به طور کلی مناسب ترین حالت این است که فرایند ازن زنی با صرف ازن کم، در زمان کوتاه، در همان pH اولیه رنگزا توانایی حذف بالاترین غلظت رنگزا با راندمان بالا را داشته باشد. در چنین شرایطی پاسخ های نرم افزار با مقبولیت پایین ۰/۱ بدست آمد. بر همین اساس هدف بهینه سازی به پیدا کردن نقاطی تغییر کرد که جزئیات محدوده آن در جدول قابل مشاهده است. لازم به ذکر است که نرخ ازن تزریقی از ۰/۲ تا ۰/۶ L/min انتخاب شد (زیرا در نرخ های کمتر ازن، قابلیت تصفیه مناسب رنگزا وجود نداشت و از همین رو پاسخی از مدل با مقبولیت ۱ بدست نمی آمد). شرایط بهینه پیش بینی شده با مقبولیت ۱ به صورت ۲۲ پاسخ بدست آمد که برحسب فراوانی نقاط در جدول (۴) ارائه شده است.

### ۳-۱-۶- بررسی تاثیر غلظت اولیه آلاینده و نرخ ازن تزریقی

شکل (۳ ج) تاثیر همزمان غلظت اولیه آلاینده و نرخ ازن تزریقی بر راندمان حذف رنگزا پس از ۵۰ دقیقه واکنش را نشان می دهد. همان گونه که پیشتر نیز ذکر شد، غلظت اولیه رنگزا تا حدی با اثر منفی بر راندمان حذف رنگزا موجب کاهش عملکرد این فرایند می شود در حالی که نرخ ازن تزریقی موجب بهبود عملکرد فرایند ازن زنی می شود. بر اساس مشاهدات Tehrani Bagha و همکاران (۲۰۱۰)، به دلیل عملکرد غیر انتخابی ازن در تصفیه رنگزا، افزایش نرخ آن تاثیر مستقیمی بر بهبود راندمان حذف رنگزا دارد [25]، از طرف دیگر افزایش غلظت رنگزا از ۲۲۵ به ۵۷۵ تاثیر چندانی بر راندمان نهایی فرایند ازن زنی ندارد که حاکی از ظرفیت بالای این فرایند در شکست پیوندهای دوگانه مانند رنگزاها دارد [30, 31].

### ۳-۲- شرایط بهینه بدست آمده

هدف از طراحی آزمایش پیدا کردن عوامل معنادار و پیش بینی پاسخها از روی تعداد معدودی آزمایش است. با توجه به اینکه نرم

جدول ۴ شرایط پیش بینی شده بالاترین راندمان حذف آلاینده ناشی از مدل

parameters	pH	Time (min)	Ozone injection rate (L/min)	Dye concentration (mg/L)	Dye Removal (%)	Frequency
<b>Domain</b>	<b>7.5-8</b>	<b>20-60</b>	<b>0.2-0.6</b>	<b>150-750</b>	<b>90-100</b>	
	7.5-8	51-58	0.52-0.58	155-200	90-95	7
<b>RSM</b>	7.5-8	58-60	0.55-0.6	200-300	90-92	3
	7.5-8	59-60	0.58-0.6	300-400	90-91	7
	7.5-8	59-60	0.59-0.6	400-480	89-90	5
<b>Real experiment</b>	7.7	60	0.6	480	95	

Table 4. Model criteria range for pollution removal

### ۳-۳- بررسی سینتیک و سرعت حذف

به منظور بررسی سینتیک فرایند از مدل های سینتیک مرتبه صفر، شبه مرتبه اول، و شبه مرتبه دوم استفاده شد. همچنین تاثیر نرخ ازن تزریقی بر نرخ واکنش برای حالت های مذکور مورد بررسی قرار گرفت که نتایج ضرایب رگرسیون هر یک در جدول (۵) ارائه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، بهترین مدل از طریق بیشترین ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) انتخاب شد. بر این اساس  $R^2$  بدست آمده برای رابطه شبه مرتبه اول از سایر مقادیر بیشتر بود که به ترتیب برای نرخ ازن تزریقی ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و

برای تعیین دقت مدل، مقایسه بین نتایج واقعی حاصل در شرایط بهینه با پاسخ های پیش بینی شده مدل انجام گرفت (جدول ۴). بر این اساس، کمترین نرخ ازن تزریقی مورد نیاز برای تصفیه رنگزا با غلظت اولیه ۴۸۰ ppm تا راندمان بالای ۹۵ درصد در کوتاه زمان ممکن (۱ ساعت)، ۰/۶ L/min است که با توجه به حجم ۱/۵ L راکتور تحقیق، نشان از توان مناسب فرایند ازن زنی در تصفیه رنگزا در غلظت های بالا و برای حجم بالایی از فاضلاب دارد.



به خوبی قادر به تصفیه رنگزای اسید اورانژ ۷ در مقایسه با سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است [37]. اما بالا بردن بیشتر نرخ ازن تزریقی به ۱ لیتر در ساعت تأثیر چندانی بر نرخ واکنش شبه مرتبه اول ندارد. این موضوع علاوه بر اینکه با انتخاب حالت بهینه ۰/۶ لیتر در ساعت برای نرخ تزریق ازن توسط نرم افزار در یک راستا است، نشان می‌دهد که نرخ واکنش ازن تزریق شده به محلول با افزایش از ۰/۶ به ۱ لیتر در ساعت تغییر چندانی نداشته است که شاید مرتبط با میزان انحلال گاز ازن از فاز گاز به فاز مایع است. این پدیده یکی از نقاط ضعف و محدودیت‌های فرایند ازن زنی به شمار می‌رود که در تحقیق Soares و همکاران (۲۰۰۶) نیز به آن اشاره شده است [38].

#### ۴- نتیجه گیری

ازن زنی یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به شمار می‌رود که به صورت مستقیم و غیر مستقیم قابلیت تجزیه ترکیبات آلی از جمله رنگزاهای آزو را دارد. در این تحقیق با بکارگیری روش طراحی آزمایش CCD و از طریق نرم افزار Design Expert 7 تأثیر پارامترهای pH، غلظت رنگزا، نرخ تزریق ازن و زمان واکنش بر فرایند ازن زنی رنگزای اسید اورانژ ۷ مورد بررسی قرار گرفت. مدل بدست آمده با  $R^2$  بالای ۹۶ درصد و F-value از ۰/۰۰۰۱ از همبستگی و دقت بالایی برخوردار بود. در این مدل پارامترهای نرخ ازن تزریقی، زمان واکنش، pH و غلظت اولیه رنگزا به ترتیب موثرترین پارامترها بر فرایند شناخته شدند. نتایج بدست آمده حاکی از آن بود که فرایند ازن زنی در شرایط مختلف پارامترهای مذکور قادر به تصفیه رنگزا تا حد قابل قبول می‌باشد. از این رو سعی بر آن شد تا بیشترین راندمان حذف رنگزا در شرایط کمترین زمان واکنش، کمترین نرخ ازن تزریقی، کمترین تغییر در pH طبیعی رنگزا و بالاترین غلظت اولیه رنگزا انتخاب شود. پس از تعیین شرایط مذکور برای نرم افزار و مشاهده پاسخ های بدست آمده، شرایط بهینه به صورت غلظت اولیه رنگزا برابر ۴۸۰ میلیگرم بر لیتر، pH برابر ۷/۷، نرخ ازن تزریقی حدوداً ۰/۶ لیتر در دقیقه و زمان حدوداً ۶۰ دقیقه به عنوان حالت بهینه جهت دست یابی به راندمان بالای ۹۰ تا ۹۵ درصدی رنگزا بدست آمد. بطور کلی نتایج بدست آمده حاکی از آن بود که با تعیین بازه‌های

۱ عبارت بود از ۰/۹۷، ۰/۹۹، ۰/۹۶ و ۰/۹۸. بنابراین این مدل به عنوان مدل مناسب برای فرایند ازن زنی انتخاب شد. مدل سینتیک شبه مرتبه اول از طریق رابطه ۹ بدست آمد که در این رابطه  $C_0$  غلظت اولیه رنگزا،  $t$  زمان واکنش،  $C$  غلظت رنگزا در زمان  $t$  و  $k_1$  ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول است که نتایج آن در شکل (۴) آمده است.

$$\ln C_0/C = k_1 t \quad (9)$$

جدول ۵ ضرایب رگرسیون برای سینتیک‌های مختلف

Inlet Ozone (L/min)	Zero order	pseudo first order	pseudo second order
0.2	0.9	0.97	0.56
0.4	0.87	0.99	0.67
0.6	0.85	0.96	0.54
1	0.75	0.98	0.57

Table 5. Regression coefficient for different kinetics

شکل ۴. بررسی تأثیر نرخ ازن تزریقی بر سینتیک شبه مرتبه اول ازن زنی

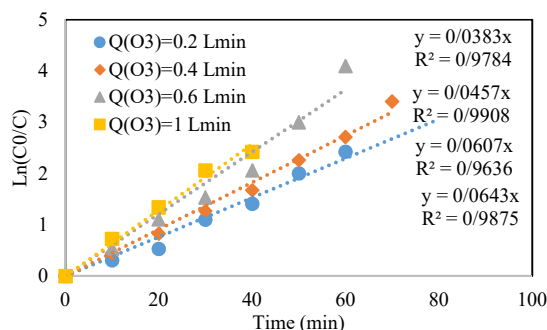


Fig. 4. Effect of ozone injection rate on

بررسی نتایج بدست آمده از نرخ واکنش شبه مرتبه اول و تأثیر نرخ ازن تزریقی بر آن در شکل (۴) نشان می‌دهد که افزایش نرخ ازن تزریقی از ۰/۲ تا ۰/۶ باعث افزایش سرعت واکنش از  $0.13 \text{ min}^{-1}$  به  $0.06 \text{ min}^{-1}$  می‌شود. در تحقیق Agarwal و همکاران (۲۰۱۶) این نرخ برای غلظت اولیه  $50 \text{ mg/L}$ ، ازن زنی  $2/25 \text{ g/hr}$  و  $\text{pH}=6$  مقدار  $0.371$  بدست آمده است [30]. بر اساس تحقیق Siminghad و همکاران (۲۰۱۹) نرخ تصفیه رنگزای اسید اورانژ ۷ در اثر فرایند فتوکاتالیستی با غلظت اولیه  $35 \text{ mg/L}$  برابر با  $0.32 \text{ min}^{-1}$  بدست آمد [36]. از طرف دیگر طبق تحقیق Orimolade و Arotiba (۲۰۱۹)، نرخ واکنش شبه مرتبه اول رنگزای اسید اورانژ ۷ به ترتیب  $0.16 \text{ min}^{-1}$  و  $0.09 \text{ min}^{-1}$  برای فرایندهای فتوکاتالیستی و الکتروشیمیایی نشان داد که ازن

- Nanocomposite. *Nanomaterials*. 2020 Jan;10(1):170.
- [5] Kahloul M, Ounifi I, Hafiane A. Investigation of dye removal from aqueous solutions by Preyssler assisted-ultrafiltration: UV-visible and photoluminescence study. *Materials Research Express*. 2020 Jan 8;6(12):125541.
- [6] Roy U, Manna S, Sengupta S, Das P, Datta S, Mukhopadhyay A, Bhowal A. Dye removal using microbial biosorbents. *InGreen Adsorbents for Pollutant Removal 2018* (pp. 253-280). Springer, Cham.
- [7] Ghalebizade M, Ayati B. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 with ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coated on stainless steel electrode. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016 Sep 1;103:192-202.
- [8] Liu Y, Zhang F, Zhu W, Su D, Sang Z, Yan X, Li S, Liang J, Dou SX. A multifunctional hierarchical porous SiO<sub>2</sub>/GO membrane for high efficiency oil/water separation and dye removal. *Carbon*. 2020 Jan 3.
- [9] Regti A, Laamari MR, Stiriba SE, El Haddad M. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. *Microchemical Journal*. 2017 Jan 1;130:129-36.
- [10] Mozafarjalali M, Hajjani M, Haji A. Efficiency of *Aptenia Cordifolia Mucilage* in Removal of Anion Dyes from Aqueous Solution. *International Journal of New Chemistry*. 2020 Apr 1;7(2):111-24.
- [11] Chen W, Mo J, Du X, Zhang Z, Zhang W. Biomimetic dynamic membrane for aquatic dye removal. *Water Research*. 2019 Mar 15;151:243-51.
- [12] Nidheesh PV, Zhou M, Oturan MA. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 2018 Apr 1;197:210-27.
- [13] Ayati B. Study of reactive blue 171 dye degradation in hybrid system of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & SBAR. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013 Dec 15;6(3):393-406.
- [14] Pulicharla R, Proulx F, Behmel S, Sérodes JB, Rodriguez MJ. Trends in Ozonation Disinfection By-Products—Occurrence, Analysis and Toxicity of Carboxylic Acids. *Water*. 2020 Mar;12(3):756.
- [15] Zhang J, Huang GQ, Liu C, Zhang RN, Chen

مناسب می توان به پاسخ های مطلوبتری از طراحی آزمایش دست یافت و فرایند ازن زنی قادر به تجزیه رنگزا با غلظت های اولیه بالا در حجم بالای ۱/۵ لیتر می باشد. همچنین سینتیک واکنش ازن زنی و رنگزا مذکور شبه مرتبه اول بدست آمد و افزایش نرخ ازن تزریقی از ۰/۲ به ۰/۶ L/min با افزایش سرعت واکنش از ۰/۳ به ۰/۶ همراه بود و افزایش بیشتر ازن تزریقی تاثیر چندانی بر نرخ واکنش نشان نداد. همانگونه که ملاحظه می شود، فرایند ازن زنی قادر به تصفیه غلظت بالای ۴۸۰ میلیگرم بر لیتر رنگزا در مدت زمان ۱ ساعت می باشد که نشان می دهد این فرایند می تواند از عملکرد خوبی در حذف ترکیبات پیچیده آلی حتی تا غلظت های بالا برخوردار باشد.

### حمایت مالی

این کار با حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

### اعلام تعارض منافع

نویسندگان اعلام می کنند که هیچ نوع تعارض منافی وجود ندارد.

### ۵- مراجع

- [1] Nautiyal P, Subramanian KA, Dastidar MG. Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in-situ transesterification: alternate use of waste of biodiesel industry. *Journal of Environmental Management*. 2016 Nov 1;182:187-97.
- [2] Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018 Aug 1;6(4):4676-97.
- [3] Mao B, Sidhureddy B, Thirupathi AR, Wood PC, Chen A. Efficient dye removal and separation based on graphene oxide nanomaterials. *New Journal of Chemistry*. 2020;44(11):4519-28.
- [4] Yadav S, Asthana A, Chakraborty R, Jain B, Singh AK, Carabineiro SA, Susan M, Hassan AB. Cationic Dye Removal Using Novel Magnetic/Activated Charcoal/ $\beta$ -Cyclodextrin/Alginate Polymer

- from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination*. 2010 Sep 30;260(1-3):34-8.
- [26] Sharma S, Buddhdev J, Patel M, Ruparelia JP. Studies on degradation of reactive red 135 dye in wastewater using ozone. *Procedia Engineering*. 2013 Jan 1;51:451-5.
- [27] Altmann J, Ruhl AS, Zietzschmann F, Jekel M. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*. 2014 May 15;55:185-93.
- [28] Gomes J, Costa R, Quinta-Ferreira RM, Martins RC. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Science of The Total Environment*. 2017 May 15;586:265-83.
- [29] Liang J, Ning XA, Sun J, Song J, Hong Y, Cai H. An integrated permanganate and ozone process for the treatment of textile dyeing wastewater: Efficiency and mechanism. *Journal of Cleaner Production*. 2018 Dec 10;204:12-9.
- [30] Agarwal S, Sharma A, Singh K, Gupta AB. Decolorization of direct red and direct blue dyes used in handmade paper making by ozonation treatment. *Desalination and Water Treatment*. 2016 Feb 13;57(8):3757-65.
- [31] Gomes AC, Fernandes LR, Simões RM. Oxidation rates of two textile dyes by ozone: Effect of pH and competitive kinetics. *Chemical Engineering Journal*. 2012 May 1;189:175-81.
- [32] Secula MS, Barrot Y, Cagnon B, Versaveau F, Chedeville O. Diethyl phthalate removal by continuous-flow ozonation: Response surface modeling and optimization. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2013 Apr 1;224(4):1484.
- [33] Wang C, Yediler A, Lienert D, Wang Z, Kettrup A. Ozonation of an azo dye CI Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. *Chemosphere*. 2003 Aug 1;52(7):1225-32.
- [34] Sevimli MF, Sarikaya HZ. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. 2002 Jul;77(7):842-50.
- [35] Sevimli MF, Sarikaya HZ, Yazgan MS. A new approach to determine the practical ozone dose for color removal from textile wastewater. XX, Zhang L. Synergistic effect of microbubbles and activated carbon on the ozonation treatment of synthetic dyeing wastewater. *Separation and Purification Technology*. 2018 Aug 7;201:10-8.
- [16] Boudissa F, Mirilà D, Arus VA, Terkmani T, Semaan S, Proulx M, Nistor ID, Roy R, Azzouz A. Acid-treated clay catalysts for organic dye ozonation—Thorough mineralization through optimum catalyst basicity and hydrophilic character. *Journal of Hazardous Materials*. 2019 Feb 15;364:356-66.
- [17] Souza-Chaves BM, Dezotti M, Vecitis CD. Synergism of ozonation and electrochemical filtration during advanced organic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 2020 Jan 15;382:121085.
- [18] Shimizu A, Takuma Y, Kato S, Yamasaki A, Kojima T, Urasaki K, Satokawa S. Degradation kinetics of azo dye by ozonation in water. *Journal of Faculty Science Technology*. 2013 Sep 30;50:1-4.
- [19] Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science and Engineering*. 2006 Dec 1;28(6):353-414.
- [20] El Hassani K, Kalnina D, Turks M, Beakou BH, Anouar A. Enhanced degradation of an azo dye by catalytic ozonation over Ni-containing layered double hydroxide nanocatalyst. *Separation and Purification Technology*. 2019 Feb 8;210:764-74.
- [21] Zefrei FG, Ayati B, Ganjidoust H, Ma'mouri RS. Treatment of wastewater containing acid orange 7 using ozonation process and determination of the intermediate by-products.
- [22] Wang H, Yuan S, Zhan J, Wang Y, Yu G, Deng S, Huang J, Wang B. Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process. *Water Research*. 2015 Sep 1;80:20-9.
- [23] Venkatesh S, Quaff AR, Pandey ND, Venkatesh K. Decolorization and mineralization of CI direct red 28 azo dye by ozonation. *Desalination and Water Treatment*. 2016 Feb 19;57(9):4135-45.
- [24] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010 Aug 31;99(1-2):27-42.
- [25] Tehrani-Bagha AR, Mahmoodi NM, Menger FM. Degradation of a persistent organic dye

- Ozone Science & Engineering*. 2003 Apr 1;25(2):137-43.
- [36] Siminghad, M., Sheshmani, S., & Shahvelayati, A. S. (2019). Application, optimisation and kinetic studies of SnO micro-square in photoinduced decolourisation of Acid Orange 7 and Acid Orange 10 under visible light irradiation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-9.
- [37] Orimolade, B. O., & Arotiba, O. A. (2019). An Exfoliated Graphite-Bismuth Vanadate Composite Photoanode for the Photoelectrochemical Degradation of Acid Orange 7 Dye. *Electrocatalysis*, 10(4), 429-435.
- [38] Soares OS, Orfao JJ, Portela D, Vieira A, Pereira MF. Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2006 Oct 11;137(3):1664-73.

# Modeling, optimization and kinetic investigation of Acid Orange 7 degradation using ozonation in a cylindrical reactor with recirculation flow with RSM

Mohamad Ghalebizade<sup>1</sup>, Bita Ayati<sup>2\*</sup>

1 Ph.D. candidate of environmental engineering, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University

\*2. Associate Professor, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University

## Abstract

Currently tons of dye produced per year, about the one sixth tons are converted into wastewater in various industries such as textiles and dyeing, which are among the toxic, carcinogenic and mutagenic wastes due to the presence of aromatic rings in their structure. This issue has attracted a lot of attention to the purification of such compounds. Ozone is one of the strong oxidizers, which produces non-toxic compounds due to its decomposition. Ozone can convert many organic materials into simpler compounds through both direct and indirect oxidation mechanisms, including degradation of wastewater that contains double bonds components such as aromatic compounds and dyes. The purpose of this study was to investigate modeling, optimization and the interactions between parameters affecting the ozonation process in removal of Acid Orange 7 in order to achieve the highest removal efficiency for the highest possible initial dye concentration under the lowest ozone injection rate, no change in initial wastewater pH and the shortest reaction time by the use of response surface method. The RSM was performed using 4 parameters pH, initial dye concentration, ozone injection rate and time with 5 levels which ends up in 30 experimental tests.

The results showed that correlation coefficients and adjusted correlation coefficients were 96.85 and 94.92, respectively, and p-value for model (less than 0.0001) and lack of fit (0.0507) were obtained as significant and non-significant, respectively. These results indicate the consistency and high reliability of the modeling results. Normal error, error independence and variance stability control were also checked which showed that the closeness between the actual and predicted values and the uniform distribution of the results obtained on the normal line indicates the uniform distribution of the error. The results and predictions of the software, the random distribution and distribution of the results indicate the suitability of the assumption considered by the software regarding the stability of the variance. Based on variance stability control, the effect of the experiments on the responses provided by the software. If one of the experiments is outside the range, this experiment will have a negative impact on the overall results of the software. In the case of experiments performed, this control was also well performed.

Based on model equation the most important parameters are the injection rate of ozone (Q (O<sub>3</sub>)), pH, reaction time (T) and initial dye concentration [Dye], respectively, in which all parameters except the initial dye concentration have a positive effect on dye removal efficiency. After the related tests the optimum condition were the initial dye concentration of 480 mg/L, pH of 7.7, ozonation rate of 0.6 L/min and ozonation duration of 60 min which resulted in 90% dye removal efficiency. It was also found that the most effective factors were injectable ozone rate, time, pH, and dye concentration, respectively. The results showed that determining the appropriate domains can be of great importance in achieving the desired results from the response surface method. Also, the ozonation process is able to purify the dye from high initial concentrations to high removal efficiency, indicating the high strength of this applied process in the decomposition of complex organic compounds. Ozonation kinetic rate is based on pseudo first order which was increased from 0.3 to 0.6 by enhancing injected ozone rate from 0.2 to 0.6 L/min respectively and further increase of ozone injection rate didn't had any effect on its kinetic rate.

**Keywords:** Ozonation; Acid Orange 7; CCD method; RSM; Modeling