

# بهینه سازی آب آلوده به پارا نیترو فنل توسط فناوری پلاسمای غیر حرارتی و ازن زنی به روش سطح پاسخ

امیرحسین خورشیدی<sup>۱</sup>، فرهاد قادری<sup>۲\*</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل  
۲- دانشیار دانشکده مهندسی عمران-محیط زیست دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

F.Qaderi@nit.ac.ir

تاریخ پذیرش

تاریخ دریافت

## چکیده

آلاینده‌های آلی و غیرقابل تجزیه زیادی وجود دارند که در نتیجه توسعه صنعتی تولید شده اند، از جمله ترکیبات نفتی. استفاده از فناوری پلاسمای برای تصفیه فاضلاب به دلیل پتانسیل آن جهت حذف موثر طیف گسترده ای از آلاینده ها مورد توجه روزافزون قرار گرفته است. از طرفی ازن به عنوان یک فرآیند اکسیدکننده قوی، مزایای زیادی در تصفیه فاضلاب دارد و پتانسیل استفاده عملی در مقیاس صنعتی را دارد. استفاده از فرآیند ازن زنی در کنار تکنولوژی پلاسمای علاوه بر کاربردی که در بالا بردن سرعت و کم کردن زمان تصفیه آلاینده‌های آلی همچون پارانیتروفنول دارد، در بالا بردن راندمان حذف، کاهش مصرف انرژی که منجر به اقتصادی‌تر شدن این فرآیند است نیز کمک می‌کند. در تحقیق کنونی، پس از بررسی راندمان حذف پارانیتروفنول با استفاده از فرآیند پلاسمای-ازن در شرایط مختلف، تاثیر متغیرهای موثر در این تکنیک نیز مورد بررسی قرار گرفت. سپس سازوکار احتمالی حذف پارانیتروفنول با استفاده از پلاسمای و ازن نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همچنین با توجه به آثار هم افزایی و کاهش و آثار همزمان متغیرها، شرایط بهینه حذف آلاینده‌ها با استفاده از مدل درجه دوم مبتنی بر تحلیل واریانس (ANOVA) و تعیین سطح معنی داری هر متغیر بالاترین راندمان حذف (بیش از 95٪) در ولتاژ اعمالی 14 kV، شدت جریان اکسیژن 6 l/h، pH اولیه 10، مدت زمان فرآیند 6 دقیقه، غلظت اولیه PNP 200 mg/l به دست آمد.

**واژگان کلیدی:** ازن زنی، پلاسمای سرد، تصفیه فاضلاب، AOPs، PNP

## ۱. مقدمه

توجه آب شده است [1]. یکی از این آلاینده‌ها پارانیتروفنول (PNP) است که یک ماده مقاوم و نسوز است. بقایای رها شده آن در محیط، تهدید زیست‌محیطی زیادی را به دنبال دارد. وجود PNP می‌تواند آثار مضر بر انسان و حیوانات داشته

توسعه کشاورزی و صنعت در کشورهای در حال توسعه که فاضلاب آلی غیرقابل تجزیه زیست تخریب پذیر مانند محرک های رشد و آفت کش ها را به دنبال دارد، منجر به آلودگی قابل

باشد، از جمله اختلالات خونی و آسیب به سیستم عصبی، کبد و کلیه‌ها [2]. پس، آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (US-EPA) PNP را به عنوان آلاینده اولویت‌دار تعیین کرده است و غلظت قابل قبول این ترکیب در آب‌های طبیعی و آشامیدنی را 10 میکروگرم در لیتر تعیین کرده است [3]. این ترکیب در فاضلاب صنایع داروسازی و همچنین در فرآورده های کشاورزی مانند حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها و محصولات صنعتی از جمله مواد منفجره و رنگ‌های مصنوعی یافت می‌شود [1].

برای تجزیه PNP در آب، تحقیقات متعددی با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند تجزیه زیستی، جذب فیزیکی، و تخریب فتواکسیداتیو انجام شده است [4]. فرآیندهای فیزیکی مانند جذب فقط آلاینده‌ها را از فازی به فاز دیگر، بدون حذف کامل منتقل می‌کنند و نیاز به یک مرحله دیگر تصفیه دارند [2]. همچنین روش‌های شیمیایی مرسوم که متکی به اکسیدان‌های شیمیایی پرهزینه می‌باشند، می‌توانند نگرانی‌هایی را در مورد آلودگی ثانویه ایجاد کنند [5]. از طرفی، فرآیندهای بیولوژیکی، زمان تصفیه نسبتاً کندی را دارند و مقادیر قابل توجهی از لجن بیولوژیکی را تولید می‌کنند که نیاز به پردازش و دفع مناسب دارد [6]. در نتیجه، توسعه یک تکنیک نوآورانه و کارآمد به منظور تخریب PNP، از اهمیت بالایی برخوردار است [7].

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)، که به صورت جداگانه یا در ترکیب با روش‌های دیگر به کار گرفته می‌شوند، به عنوان راه‌حلی بسیار کارآمد ظهور کرده‌اند [8]. روش‌های AOP مانند فنتون [9] فوتوکاتالیز [10]،  $O_3/TiO_2/H_2O_2$ ، ازن، اکسیداسیون پرسولفات [11] و غیره برای حذف آلاینده‌های آلی با استفاده از گونه‌های اکسیدکننده قوی، روشی بسیار امیدوارکننده و کارا در این سال‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [12]. همچنین به منظور بالا بردن راندمان حذف و کاهش زمان تصفیه، تلاش‌های زیادی برای ترکیب پلاسمای تخلیه الکتریکی با جاذب‌ها [9] و کاتالیزورها [13] انجام شده است. با این وجود، افزودن جاذب‌ها و کاتالیزورها از غیرفعال شدن کاتالیزورها و خطرات احتمالی آلودگی ثانویه ناشی از نشت

نانوجاذب‌ها و کاتالیزورها رنج می‌برد. در میان AOPs پلاسمای غیرحرارتی (NTP<sup>3</sup>) یک روش امیدوارکننده که خواص و سازوکار مفید دیگر AOPs را در یک فرآیند واحد در بر می‌گیرد، برجسته است [14]. NTP چندین مزیت از جمله غیرانتخابی بودن، سرعت تجزیه بالا و دوستدار محیط زیست را شامل می‌شود [15]. از طرفی دیگر، ازن با پتانسیل اکسیداسیونی بالا (2.07 v) از طریق واکنش مستقیم یا غیرمستقیم (تولید رادیکال‌های هیدروکسیل) در واکنش‌های زنجیره‌ای، با ترکیبات آلی واکنش می‌دهد [16]. یعنی زمانی که با اکسیژن ترکیب شود، موجب تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل شده که خود موجب تجزیه مولکول‌های آلی می‌شود. این ترکیب بسیار واکنش‌پذیر و ناپایدار است که ظرفیت اکسیداسیون حتی بالاتری نسبت به ازن دارد [17]. از محاسن فرآیند ازن‌زنی می‌توان همچنین به واکنش‌پذیری در دمای اتاق و فشار کم اشاره کرد.

تعداد کمی از مطالعات قبلی نشان می‌دهد که پلاسمای ازن می‌تواند اثر هم‌افزایی را برای بهبود انرژی و عملکرد تخریب برای آلاینده‌های آلی سبب شوند [18,19]. علاوه بر این، خود تجزیه  $O_3$  پس از تصفیه دارای باقیمانده اکسیدان کم در فناوری پلاسمای ازن است که نشان دهنده خطرات زیست محیطی کم است. با این حال، دانش اساسی در مورد سازوکار هم‌افزایی بین پلاسمای تخلیه و ازن به دور از درک است. علاوه بر این، طبق مطالعات ما، هیچ گزارشی در مورد تخریب PNP توسط فرآیند پلاسمای ازن یافت نشده است.

در تحقیق کنونی، از روش تزریق مستقیم گاز ازن ( $O_3$ ) با استفاده از دستگاه ازن ژنراتور به راکتور پلاسمای حاوی محلول آلاینده پارانیتر و فنول استفاده شد. هدف اصلی این تحقیق، بررسی راندمان حذف پارانیتر و فنول از محلول با استفاده از یک فرآیند ترکیبی که شامل پلاسمای ازن می‌شود، است. این پژوهش همچنین به سازوکارهای احتمالی مرتبط با حذف آلاینده پارانیتر و فنول پرداخته است. در مرحله نهایی تحقیق، نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها توسط تحلیل آماری مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این تحلیل شامل بررسی تأثیر هر متغیر

شده‌اند. همچنین یک کپسول اکسیژن 20 kg و یک فلومتر برای تنظیم جریان اکسیژن تهیه شد. ازن با استفاده از یک ژنراتور ازن (مدل PO-10 شرکت SATIA) با بیشترین دوز ازن gr/L.min 0.83 تولید شد. خروجی ازن این دستگاه با استفاده از تحلیگر ازن تایید شده است. شماتیک پایلوت در شکل (۱) نشان داده شده است.

## ۲-۲. پارامترهای وابسته و مستقل

ولتاژ اعمالی، pH اولیه محلول، غلظت اولیه آلاینده و زمان تصفیه از جمله موثرترین پارامترها در فرآیندهای تصفیه پلاسما و ازن زنی هستند [24]. محدوده تغییرات هر متغیر مستقل برای طراحی CCD با توجه به پیش‌آزمایش‌ها تعیین شد (ولتاژ اعمالی 10 تا 14 kV، جریان اکسیژن از 4 تا 6 L/m، pH اولیه از 4 تا 10، زمان از 4 تا 10 دقیقه و غلظت آلاینده از 200 g/L تا 400). با استفاده از RSM تکنیک‌های ریاضی و آماری بررسی شده و نیز آزمایش‌ها با همگام‌سازی مدل تجربی مطابق با داده‌های به‌دست‌آمده تنظیم می‌شوند [25].

## 3.2 روش آزمایش

در مجموع 50 آزمایش هر یک با استفاده از محلول 200 CC پارانیتروفنول و آب تهیه شد. شرایط هر آزمایش در جدول 2 نشان داده شده است. برای اندازه‌گیری غلظت پارانیتروفنول در آب از روش اسپکتروسکوپی توسط اسپکتروفتومتر استفاده شد. پارانیتروفنول دارای حداکثر جذب در طول موج 317 nm است [11].

شکل 1. نمای شماتیک سیستم

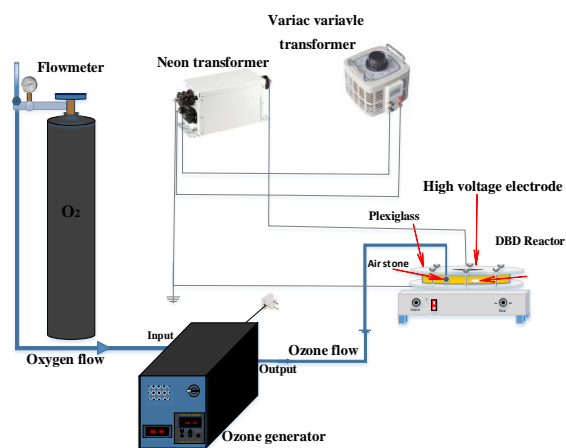


Figure 1. System schematic

مستقل به صورت جداگانه، تأثیر همزمان متغیرهای مستقل روی عملکرد سیستم و ارزیابی تأثیر متقابل متغیرها روی حذف پارانیتروفنول می‌شود. علاوه بر این، با استفاده از روش‌شناسی سطح پاسخ (RSM)، مدل‌های کارایی حذف به دست آمده و بهینه‌سازی متغیرها برای بهبود عملکرد فرآیند انجام شده است. این تحقیق ارزشمند به تفسیر بهتر و بهبود فرآیند حذف پارانیتروفنول از آب و به توسعه روش‌های پیشرفته‌تر برای پاکسازی آلاینده‌ها از محیط‌های مختلف کمک می‌کند.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲-۱. مواد و راکتور مورد آزمایش

پارانیتروفنول به عنوان آلاینده، سدیم هیدروکسید 0.01 مولار و هیدروکلریک اسید 0.01 مولار برای تنظیم pH از شرکت Merck خریداری شد. از ابزار چندکاره Lutron مدل WA-2017SD برای تنظیم pH محلول قبل و بعد از تصفیه استفاده شد. ترازوی دیجیتال (Radwag AS 120.R2) به منظور توزین مواد شیمیایی و از همزن دیجیتالی مدل (Alpha analog model HS860) برای همگن نگه داشتن محلول در طول آزمایش استفاده شده است. یک راکتور DBD استوانه‌ای برای تشکیل پلاسما استفاده می‌شود که یکی از رایج‌ترین موارد استفاده در میان هندسه‌های مختلف راکتورهای پلاسما در تصفیه آب و فاضلاب است که مطابق به مطالعات قبلی طراحی شده است [20-22]. جنس صفحات از فولاد ضد زنگ با قطر 77 mm و ضخامت 1 mm به عنوان الکترود فشارقوی استفاده می‌شود. یک صفحه پلکسی گلس به قطر 130 mm و ضخامت 2 mm که در زیر الکترود فشار قوی قرار دارد به عنوان یک پوشش دی‌الکتریک عمل می‌کند. الکترود اتصال به زمین از فولاد ضد زنگ ساخته شده است و دارای ابعادی مشابه الکترود فشار قوی است که با محلول پایین راکتور استوانه‌ای در تماس است. محفظه راکتور به قطر داخلی 110mm، قطر خارجی 120 mm و ارتفاع 22.7 mm است. فاصله بین سطح آب و پوشش دی الکتریک 5 mm لحاظ شد و این مقدار در تمام آزمایش‌ها ثابت بوده است. حجم محلول در راکتور حدود 200 mL است [20,23]. منبع تغذیه پایلوت شامل یک دستگاه واریاک و یک دستگاه ترانس نون است که به صورت سری به یکدیگر متصل

از آنجایی که PNP بیشتر در حالت پروتونه است، در pH کمتر از 6، پیک جذب، در طول موج 317 nm مشاهده می‌شود، به طوری که در pH 3.5 و کمتر، تمام مولکول‌های پارانیتر و فنول در حالت پروتونه قرار دارند. راندمان حذف پارانیتر و فنول با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

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

در آن،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت PNP در زمان اولیه و در زمان  $t$  می‌باشند که در آن،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت PNP در زمان اولیه و در زمان  $t$  می‌باشند.

### ۳- نتیجه و بحث

رابطه بین پنج متغیر مستقل و لتاژ اعمالی، جریان اکسیژن، pH اولیه، زمان و غلظت اولیه، و متغیر وابسته یعنی حذف PNP با استفاده از RSM مدل‌سازی و آنالیز شد. برای ارزیابی و اعتبارسنجی پاسخ این مدل از ANOVA استفاده شد. مقدار F را 54.26 نشان داده شده است که قابل توجه است؛ تنها 0.01% احتمال دارد که مقدار F به این بزرگی به دلیل نویز ایجاد شود.

شکل ۲. مقایسه نتایج واقعی و مدل برای حذف PNP در فرآیند ازن-پلازما

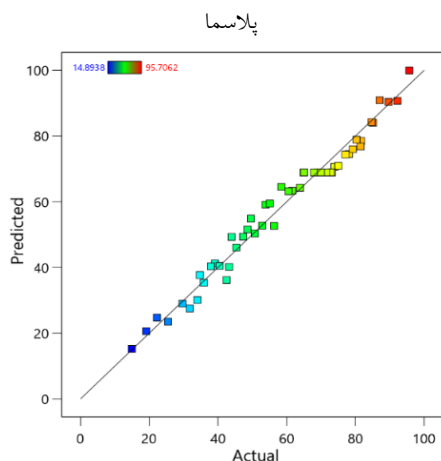


Fig. 2. Comparison of actual and model results for PNP removal in combined ozone-plasma process

همچنین A, B, C, D, E, AB, AE, BC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup>, E<sup>2</sup> معنادار هستند. مقدار 2.06 عدم تناسب را نشان داده که نسبت به خطای خالص معنادار نیست. همچنین به احتمال 16.47% عدم تناسب مقدار F به دلیل نویز وجود دارد. R<sup>2</sup> پیش‌بینی شده 0.91 با R<sup>2</sup>

جدول ۱. نتایج راندمان حذف PNP برای فرآیند ازن-پلازما در طراحی

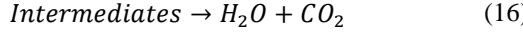
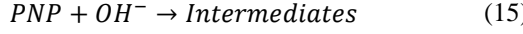
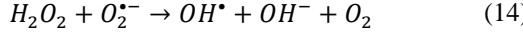
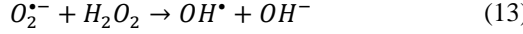
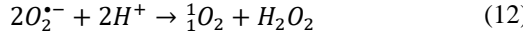
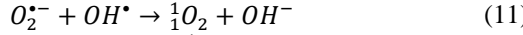
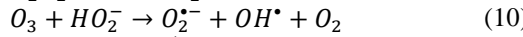
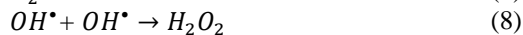
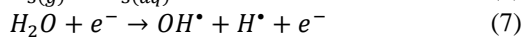
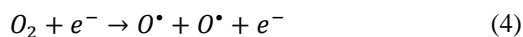
CCD						
Removal (%)	v (kV)	f (l/h)	pH	t (min)	C (mg/l)	n
95.70	14	6	10	6	200	1
67.97	12	5	7	4	400	2
53.85	10	6	10	6	600	3
52.88	10	6	10	2	600	4
81.62	14	6	4	2	200	5
73.93	12	5	11.5	4	400	6
60.551	12	5	7	4	700	7
58.46	10	6	4	2	200	8
40.46	14	4	10	2	200	9
79.24	14	6	10	2	600	10
37.93	14	4	10	6	600	11
69.97	12	5	7	4	400	12
64.94	12	5	7	4	400	13
31.76	10	4	4	6	600	14
43.95	10	4	4	6	200	15
48.57	10	4	10	6	200	16
47.33	10	6	4	6	600	17
39.10	10	4	10	2	200	18
77.09	14	6	4	6	600	19
61.62	14	6	4	2	600	20
84.708	14	6	10	6	600	21
75.051	12	5	7	7	400	22
89.68	14	6	4	6	200	23
35.85	14	4	4	2	200	24
63.895	15	5	7	4	400	25
50.71	14	4	4	6	200	26
56.33	14	4	10	6	200	27
71.46	12	5	7	4	400	28
25.45	14	4	4	2	600	29
55.08	12	5	2.5	4	400	30
69.01	12	5	7	4	400	31
42.49	10	4	4	2	200	32
72.85	12	5	7	4	400	33
81.47	10	6	10	2	200	34
92.24	12	5	7	4	100	35
87.03	14	6	10	2	200	36
78.12	10	6	4	6	200	37
33.97	10	4	10	6	600	38
14.89	10	4	4	2	600	39
19.11	10	4	10	2	600	40
43.26	10	6	4	2	600	41
85.14	10	6	10	6	200	42
49.59	12	5	7	1	400	43
45.30	9	5	7	4	400	44
29.67	14	4	10	2	600	45
73.15	12	5	7	4	400	46
65.056	12	5	7	4	400	47
22.22	12	3.5	7	4	400	48
80.27	12	6.5	7	4	400	49
34.72	14	4	4	6	600	50

Table 1. PNP removal efficiency results for ozone-plasma process in CCD design

## ۳-۱. سازوکارهای احتمالی فرآیند پلازما-ازن

با وجود تعداد زیادی از مطالعات انجام شده در مورد تخلیه NTP بر روی سطح آب، سازوکار تخریب پلازما هنوز به عنوان یک پدیده پیچیده در نظر گرفته می‌شود. NTP از طریق تولید چندین رادیکال و گونه‌های فعال همچون  $\text{H}\cdot$ ،  $\text{O}\cdot$ ،  $\text{OH}\cdot$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{O}_3$ ، و همچنین الکترون‌های آزاد پرانرژی، و پدیده‌های فیزیکی مانند نور مرئی فرابنفش، گرما و موج شوک عمل می‌کند [26].

انواع و مقادیر گونه‌های فعال تولید شده توسط پلازما فاز گازی روی سطح مایع به شدت به ترکیب گاز حامل بستگی دارد [27]. در این مطالعه از ازن ژنراتور که مولد ازن و حامل کمی اکسیژن است به عنوان فرآیند تقویتی استفاده شد. تخلیه پلازما باعث آزاد شدن الکترون‌ها از مولکول‌های گاز می‌شود که سپس با  $\text{O}_2$  برخورد کرده و باعث تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن مانند  $\text{OH}\cdot$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$ ،  $\text{O}_3$  می‌شوند. معادلات زیر نشان می‌دهد که چگونه  $\text{O}_3$  در یک راکتور پلازما تولید می‌شود و برای تماس با مولکول‌های PNP نیاز به عبور از سطح مشترک گاز-مایع دارند. همچنین بخشی از ازن تولید شده در آب حل می‌شود.



هنگامی که پلازما در آب آزاد می‌شود، الکترون‌های آزاد با مولکول‌های آب واکنش می‌دهند و  $\text{OH}\cdot$  تولید می‌کنند، تعدادی از آن‌ها دوباره ترکیب می‌شوند و  $\text{H}_2\text{O}_2$  را تشکیل می‌دهند. علاوه بر این، در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، ازن می‌تواند با  $\text{H}_2\text{O}_2^-$  واکنش داده و آن را به آنیون‌های رادیکال سوپراکسید فعال ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )

تعدیل شده 0.95 هم‌خوانی دارد. یعنی تفاوت کمتر از 0.2 است. نسبت شما 29.90 نشان دهنده آن است سیگنال کافی است. پس از این مدل می‌توان برای طراحی استفاده کرد. دقت کافی در این آزمایش 68.31 و انحراف معیار آن 4.13 محاسبه شد.

با استفاده از شکل (۲)، می‌توانیم کفایت تقریبی مدل پیشنهادی را با استفاده از مقایسه بین مقادیر پاسخ پیش‌بینی شده و نتایج واقعی تخمین بزنیم. هماهنگی خوبی بین پیش‌بینی مدل و داده‌های آزمایشگاهی طبق راندمان حذف PNP وجود دارد.

در RSM یک معادله کدگذاری شده برای نمایش رابطه بین متغیرهای مستقل و وابسته به صورت کدگذاری شده یا بدون بعد استفاده می‌شود. این معادله کدگذاری شده به ویژه برای انجام آزمایش‌ها و بهینه‌سازی فرآیندها مفید است.

$$Y = +68.92 + 6.06A + 18.06B + 3.7C + 5.3 - 9.1E + 3.7AB + 0.01AC + 0.46AD + 2.2AE + 1.8BC - 0.7BD - 0.8BE - 0.7CD + 0.07CE - 0.2DE - 6.1A^2 - 7.6B^2 - 1.7C^2 - 2.6D^2 + 3.57E^2 \quad (2)$$

که Y راندمان حذف PNP بعد از t دقیقه تصفیه برحسب % است. A، B، C، D و E به ترتیب متناظر با متغیرهای مستقل ولتاژ اعمالی، شدن جریان اکسیژن، pH اولیه محلول، مدت زمان تصفیه و غلظت اولیه PNP هستند. با توجه به این معادله، سهم هر یک در حذف PNP به ترتیب، 33.11، 46.35، 17.21 و 14.56 و 19.53 درصد بدست آمد.

جدول ۲. نتایج آنالیز واریانس مدل فرآیند ازن-پلازما

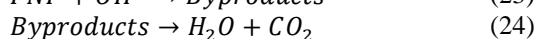
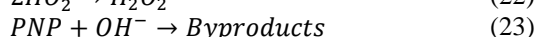
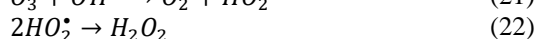
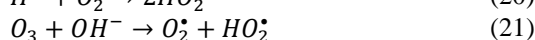
p-value	F-value	Mean square	Sum of squares	df	Source
< 0.0001	61.5	1049.3	20985.9	20	Model
< 0.0001	78.7	1342.35	1342.3	1	A-v
< 0.0001	698.6	11908.7	11908.7	1	B-f
< 0.0001	29.9	509.8	509.8	1	C-pH
< 0.0001	61.2	509.8	1043.6	1	D-t
< 0.0001	180.1	1043.6	3070.9	1	E-C
		17.04	494.2	29	Residual
0.1987	1.8	19.22	422.79	22	Lack of fit
		10.21	71.5	7	Pure Error
		1049.3	21480.2	49	Cor Total

Table 2. Model variance analysis results

باعث می شود آن ها به گونه های کمتر واکنش پذیر و پایدارتر تجزیه شوند [29]. علاوه بر این، توان تخلیه بالاتر مقدار قابل توجهی نیترات و نیتريت نیتروژن تولید می کند که می تواند با گونه های فعال واکنش داده و بخشی از آن ها را مصرف کند. فرض بر این است که وقتی ولتاژ به حداکثر مقدار خود یعنی اکسیژن حدود 13.2 kV می رسد، آثار منفی تغییرات pH و دما به اندازه کافی قابل توجه می شوند که منجر به کاهش راندمان تخریب خواهند شد.

تجزیه کند.  $O_2^-$  می تواند مستقیماً به تخریب آلاینده ها کمک کند یا  $\bullet OH$  اکسیداتیو قوی تر و اکسیژن منفرد ( $\frac{1}{4}O_2$ ) تولید کند.

از سوی دیگر، در یک سیستم پلاسما-ازن، اضافه شدن ازن توسط ژنراتور می تواند منجر به یک اثر تخریب هم زمان و افزایش دهد. مکانیسم هایی که به فرآیند پلاسما توسط ازن زنی کمک می کنند عبارتند از تولید الکترون توسط لامپ UV موجود در ژنراتور و به وجود آوردن گروه های عاملی و اکسیدکننده ی قوی طبق سازوکار زیر:



علاوه بر ازن، هیدروژن پروکسید و رادیکال های هیدروکسیل نیز به تجزیه آلاینده کمک می کنند [28].

### ۳-۲. اثر هر یک از متغیرهای مستقل

#### ۱،۲،۳- تاثیر ولتاژ اعمالی بر حذف PNP

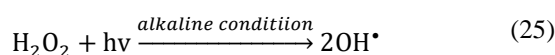
شکل (۳-الف) تاثیر ولتاژ اعمالی بر حذف PNP را نشان می دهد. آزمایش ها در شرایط ثابت جریان اکسیژن 5 L/min، pH اولیه محلول 7، زمان تصفیه 5 دقیقه، غلظت اولیه 400 mg/L انجام شد. با افزایش ولتاژ اعمالی، راندمان تخریب بهبود می یابد. به طوری بیشترین راندمان حذف در ولتاژ تخلیه حدود 13.2 kV به 71% اتفاق افتاد. ولتاژ اعمال شده بالاتر به تولید الکترون های پراورژی و گونه های فعال کمک می کند و احتمال واکنش بین مولکول های PNP و گونه های تولید شده را افزایش می دهد. شرایط اسیدی برای تخریب PNP در فرآیند  $NTP+O_3$  مطلوب نیست. تخلیه پلاسما منجر به تولید گونه های اسیدی می شود. هنگامی که ولتاژهای بالاتری به راکتور اعمال می شود، این گونه های اسیدی با سرعت و در مقادیر بیشتر تشکیل شوند که باعث کاهش قابل توجه pH خواهد شد. همچنین، با افزایش ولتاژ تخلیه، دما در منطقه تخلیه نیز افزایش می یابد. این دمای بالاتر منجر به ناپایداری گونه های فعال تولید شده می شود و

### ۲،۲،۳- تاثیر جریان اکسیژن بر راندمان حذف PNP

تزریق ازن به میزان موجود بستگی دارد که به نوبه خود بر کارایی آن تاثیر می گذارد. راندمان حذف آلاینده از آب با افزایش خلوص و مقدار اکسیژن افزایش می یابد. همانطور که در شکل (۳-ب) نشان داده شده است در شرایط ثابت یعنی ولتاژ اعمالی 12 kV، غلظت اولیه 400 mg/L، زمان 4 دقیقه و pH اولیه 7، هنگامی که جریان اکسیژن 6 L/min باشد، بیشترین مقدار حذف PNP به دست می آید (79.38%). با توجه به معادلات مقدار بیشتر اکسیژن منجر به افزایش مقدار ازن می شود که در نهایت منجر به میزان بیشتری از حذف PNP می شود.

### ۳،۲،۳- تاثیر pH اولیه محلول بر راندمان حذف PNP

شکل (۳-ج) اثر مقادیر مختلف pH را بر راندمان تخریب PNP در فرآیند ترکیبی ازن-پلاسما نشان می دهد. سایر شرایط تجربی ثابت نگه داشته شد. راندمان حذف PNP در فرآیند ازن-پلاسما در شرایط قلیایی در مقایسه با سایر شرایط به طور مداوم بالاتر بوده، به طوری که بیشترین راندمان حذف 74.15% بود. کمترین میزان حذف آلاینده در محلول های اسیدی یعنی 69.01% مشاهده شد. علاوه بر  $O_3$ ، تجزیه  $H_2O_2$  در سطوح pH بالا نیز می تواند به حذف PNP کمک کند [22]. معادله (۵) نشان می دهد که چگونه pH بالا تجزیه  $H_2O_2$  را به OH واکنش پذیرتر (که پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به  $H_2O_2$  دارد) در حضور نور UV تشدید می کند.



۴،۲،۳- تاثیر زمان تصفیه بر راندمان حذف PNP



### ۵,۲,۳- تأثیر غلظت اولیه محلول بر راندمان حذف PNP

شکل (۳-۵) تأثیر غلظت اولیه PNP را بر حذف آن از محلول در طول فرآیند نشان می‌دهد. شرایط آزمایشی برای سایر پارامترها ثابت نگه داشته شد. نرخ تجزیه آلاینده در ابتدا سریع‌تر بوده است و در ادامه از سرعت آن کاسته شده است. گفتنی است که کمترین و بیشترین راندمان به ترتیب با 61% و 71% به ترتیب در زمان‌های 2 و 6 دقیقه اتفاق افتاد. مطالعات قبلی نشان داده شده است که با افزایش زمان قرار گرفتن در معرض فرآیند پلاسما و ازن، کارایی آن افزایش می‌یابد [15, 30, 31]، زیرا گونه‌های فعال بیشتر در هنگام تجزیه  $H_2O_2$  تشکیل می‌شوند و در نتیجه زمان تماس بین آلاینده‌ها و گونه‌های فعال افزایش می‌یابد.

شکل (۳-۴) تأثیر مدت زمان تصفیه را بر حذف PNP از محلول در طول فرآیند نشان می‌دهد. شرایط آزمایشی برای سایر پارامترها ثابت نگه داشته شد. نرخ تجزیه آلاینده در ابتدا سریع‌تر بوده است و در ادامه از سرعت آن کاسته شده است. گفتنی است که کمترین و بیشترین راندمان به ترتیب با 61% و 71% به ترتیب در زمان‌های 2 و 6 دقیقه اتفاق افتاد. مطالعات قبلی نشان داده شده است که با افزایش زمان قرار گرفتن در معرض فرآیند پلاسما و ازن، کارایی آن افزایش می‌یابد [15, 30, 31]، زیرا گونه‌های فعال بیشتر در هنگام تجزیه  $H_2O_2$  تشکیل می‌شوند و در نتیجه زمان تماس بین آلاینده‌ها و گونه‌های فعال افزایش می‌یابد.

شکل ۳. راندمان حذف PNP بر اساس هر متغیر مستقل: هر نمودار

تغییرات یک متغیر مستقل را نشان می‌دهد و متغیرهای دیگر در نقطه مرکزی [ولتاژ اعمالی = 12 kV؛ جریان اکسیژن = 5 L/min، pH اولیه = 7، زمان فرآیند = 5 min، غلظت اولیه، PNP = 400 mg/L] قرار دارند. (الف) اثر ولتاژ اعمالی، (ب) اثر جریان اکسیژن، (ج) اثر pH اولیه محلول، (د) اثر زمان تصفیه، (ه) اثر غلظت اولیه

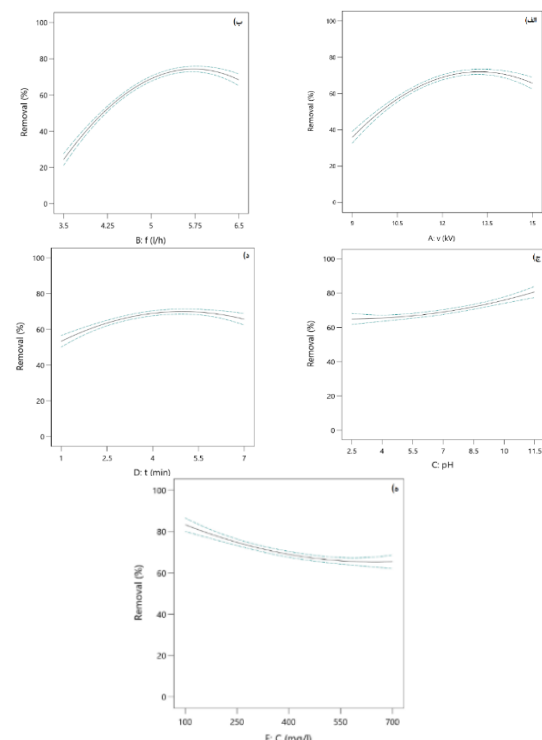


Fig. 3. PNP removal efficiency according to each independent variable: each graph shows the changes of one variable and other variables at the central point [applied voltage = 12 kV; Oxygen flow = 5 L/min, initial pH = 7, time = 5 min, initial concentration = 400 mg/l] Effect of (a) applied voltage, (b) oxygen flow, (c) initial solution pH, (d) treatment time, (e) initial concentration

### ۲,۳- بررسی برهم کنش متغیرها

#### ۱,۲,۳- اثر متقابل ولتاژ اعمالی و جریان اکسیژن

شکل (۴-الف) تأثیر متقابل ولتاژ اعمالی و جریان اکسیژن را نشان داده است. باقی متغیرهای فرآیند در شرایط ثابت لحاظ شده‌اند (pH 7، زمان 4 دقیقه و غلظت اولیه 400 mg/L). تأثیر مثبتی که ولتاژ اعمالی و جریان اکسیژن روی یکدیگر می‌گذارند در شکل مشخص شده است. علت این اتفاق تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر در ولتاژ و دبی جریان بالاتر است. پس این فرآیندها به هم کمک می‌کنند تا حذف آلاینده تا نقطه‌ی بهینه‌ی فرآیندهای ترکیبی پلاسما و ازن یعنی ولتاژ حدود 13.7 kV و دبی جریان اکسیژن حدود 7.5 L/min بیشتر و سریع‌تر رخ دهد.

#### ۲,۲,۳- اثر متقابل ولتاژ اعمالی و pH اولیه محلول

شکل (۴-ب) اندرکنش ولتاژ اعمالی و pH اولیه محلول را نشان می‌دهد. دیگر متغیرهای مستقل این فرآیند در شرایط ثابت نگه داشته شده‌اند. همان‌طور که از این منحنی‌ها می‌توان

**۳،۲،۵- اثر متقابل دبی جریان اکسیژن و pH اولیه**

در شکل (۴-ه) برهم کنش بین متغیرهای سرعت جریان اکسیژن و pH اولیه محلول را نشان داده است. باقی متغیرهای مستقل در شرایط ثابت ولتاژ اعمالی 12 kV، زمان فرآیند 4 min و غلظت اولیه 400 mg/L لحاظ شده اند. زمانی که pH محلول 4 بود، راندمان حذف PNP از حدود 25٪ به حدود 60٪ با افزایش دبی جریان (از 3.5 به 5/6 L/min) افزایش یافت. ولی هنگامی که pH محلول 10 بود، با افزایش نرخ ورود اکسیژن (از 5.3 تا 5/6 L/min) راندمان حذف PNP از حدود 25٪ به 80٪ افزایش یافت. بنابراین، این دو پارامتر تأثیر مثبتی بر یکدیگر دارند.

**۳،۲،۶- اثر متقابل جریان اکسیژن و زمان تصفیه**

رابطه متقابل بین جریان اکسیژن و زمان واکنش در شکل (۴-د) و نشان داده شده است در شرایط ثابت ولتاژ اعمالی 12 kV، pH 7 و غلظت اولیه محلول 400 mg/L. دو پارامتر بر یکدیگر اثر متضاد دارند. به عبارتی دیگر، هنگام عبور از پیک دبی جریان اکسیژن و زمان بهینه، که منجر به اسیدی شدن محیط می شود، و تأثیر منفی این اتفاق بر راندمان حذف در زمان بالا را می توان مشاهده کرد (نتیجه معکوسی که زودتر اتفاق می افتد).

**۳،۲،۷- اثر متقابل جریان اکسیژن و غلظت اولیه**

شکل (۴-ز) نشان می دهد که چگونه جریان اکسیژن بر غلظت اولیه تأثیر گذار است. برای سایر متغرها شرایط ثابت است (ولتاژ اعمالی 12 kV، pH اولیه 7 و زمان فرآیند 4 دقیقه). دبی جریان اکسیژن بالا می تواند تأثیر منفی افزایش غلظت بر راندمان حذف PNP را کمتر کند. به طور دقیق تر اگر بخواهیم مورد بررسی قرار دهیم، در جریان بالا (6 L/min)، تأثیر منفی از 86٪ تا 72٪ اتفاق افتاد، اما در ولتاژ پایین (4 L/min)، کاهش راندمانی که توسط غلظت اولیه صورت گرفت، از 60٪ تا 38٪ بود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که این پارامترها اثر متضاد بر یکدیگر دارند.

دریافت، ولتاژ اعمال شده و pH اولیه بر روی یکدیگر تأثیر مثبت دارند. یعنی هنگامی که pH در سطح پایین یعنی 4 قرار دارد، با افزایش ولتاژ اعمالی می توان دریافت که کاهش راندمانی که پس پیک ولتاژ اتفاق می افتد زودتر و شدیدتر از زمانیست که pH در سطح بالای خود یعنی 10 قرار دارد. به عبارتی دیگر، pH بالا قادر به این است که کاهش راندمان حذف پس از پیک ولتاژ اعمالی را کم اثرتر کند.

**۳،۲،۳- اثر متقابل ولتاژ اعمالی و مدت زمان تصفیه**

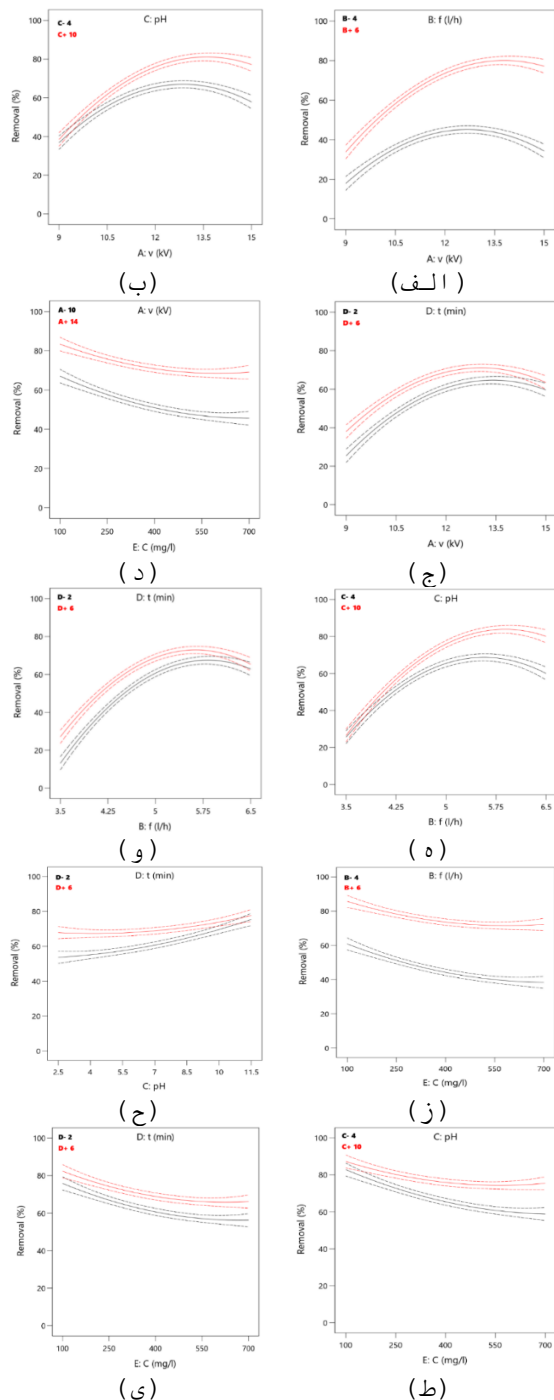
شکل (۴-ج) تأثیر متقابل بین ولتاژ اعمالی و زمان را نشان می دهد. متغیرهای مستقل دیگر در شرایط ثابت قرار دراند؛ دبی جریان اکسیژن 5 L/min، pH اولیه 7 و غلظت اولیه mg/L 400. ولتاژ اعمالی و مدت زمان فرآیند روی یکدیگر اثر منفی گذاشتند. یعنی در مدت زمان بیشتر، تأثیر منفی ای که پس از ولتاژ بهینه اعمال شده (با توجه به بخش ۳، اثر فردی متغیرهای مستقل) مشاهده می شود زودتر اتفاق می افتد. علت این اتفاق می تواند این باشد که از آنجایی که آلاینده ها توسط پلاسمای اعمال شده تجزیه می شوند، در زمان طولانی تر، گونه های شیمیایی تجزیه شده کمتری وجود خواهند داشت برای تجزیه شدن، پس تأثیر منفی بعد از ولتاژ بهینه، بیشتر است از زمان کوتاه در این فرآیند.

**۳،۲،۴- اثر متقابل ولتاژ اعمالی و غلظت اولیه**

شکل (۴-د) تأثیر متقابل دو متغیر مستقل ولتاژ اعمال شده و غلظت اولیه PNP را نشان می دهد. باقی متغیرها یعنی جریان اکسیژن، pH اولیه محلول و مدت زمان تصفیه در شرایط ثابت به ترتیب 5 L/min، 7 و 4 min ثابت لحاظ شده اند. با توجه به شکل می توان دریافت که غلظت ولتاژ اعمالی و غلظت اولیه تأثیر کمی روی یکدیگر دارند. با این حال تأثیر منفی این دو متغیر روی یکدیگر مشهود است. یعنی ولتاژ بالاتر توانایی این را دارد که اثر منفی افزایش غلظت اولیه بر راندمان حذف را کاهش دهد. علت این امر می تواند برای تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر در ولتاژ بالاتر و تأثیر مثبت آن در راندمان حذف باشد.



شکل ۴. ابرهمکنش متغیرهای الف) ولتاژ اعمالی و جریان اکسیژن، ب) ولتاژ اعمالی و pH اولیه، ج) ولتاژ اعمالی و زمان، د) ولتاژ اعمالی و غلظت اولیه، ه) جریان اکسیژن و pH اولیه، و) جریان اکسیژن و زمان، ز) جریان اکسیژن و غلظت اولیه، ح) pH اولیه و زمان، ط) pH اولیه و غلظت اولیه، ی) زمان و غلظت اولیه



**Fig. 4.** Interaction of variables a) applied voltage and oxygen flow, b) applied voltage and initial pH, c) applied voltage and time, d) applied voltage and initial concentration, e) oxygen flow and initial pH, f) oxygen flow and time, g) oxygen flow and initial concentration, h) initial pH and time i) initial pH and initial concentration, j) time and initial concentration

### ۸,۲,۳- اثر متقابل pH اولیه محلول و زمان تصفیه

شکل (۴-ح) برهم‌کنش pH اولیه و مدت زمان فرآیند را نشان می‌دهد، در شرایطی که باقی متغیرهای مستقل یعنی ولتاژ اعمالی، دبی جریان اکسیژن و غلظت اولیه محلول در شرایط ثابت 12 kV، 5 L/min و 400 mg/L قرار دارند. همان‌گونه که پیشتر اشاره شد، pH بالا می‌تواند تاثیر مثبتی بر کارایی حذف PNP داشته باشد، در حالی که pH پایین ممکن است منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل کمتر و تجزیه پذیری کمتر آلاینده شود. با توجه به شکل زمان واکنش و pH اثر کاهنده روی یکدیگر دارند، یعنی افزایش زمان واکنش بر pH اثر منفی می‌گذارد و تاثیر مثبت آن را کاهش می‌دهد. علت این امر می‌تواند عبور از زمان بهینه فرآیند تصفیه باشد، که باعث اسیدی کردن محیط می‌شود و به دنبال تاثیر مثبت pH اولیه را می‌کاهد.

### ۹,۲,۳- اثر متقابل pH و غلظت اولیه محلول

شکل (۴-ط) تعامل بین متغیرهای pH اولیه محلول و غلظت اولیه PNP را نشان می‌دهد که متغیرهای دیگر در شرایط ثابت لحاظ شده‌اند. با توجه به شیب این دو نمودار، pH و غلظت اولیه اثر منفی بر یکدیگر می‌گذارند. به عبارتی دیگر، pH محلول می‌تواند تاثیر منفی افزایش غلظت بر راندمان حذف را کم کند؛ چرا که افزایش pH اولیه محلول بر راندمان حذف تاثیر مثبت دارد.

### ۱۰,۲,۳- اثر متقابل مدت زمان تصفیه و غلظت اولیه

شکل (۴-ی) اثر متقابل متغیرهای زمان تصفیه و غلظت اولیه محلول را نشان می‌دهد. متغیرهای ولتاژ اعمالی، دبی جریان اکسیژن و pH اولیه در شرایط ثابت قرار دارند. با توجه به شکل زمان فرآیند و غلظت اولیه، تاثیر چندانی بر روی یکدیگر ندارند. یعنی، در زمان بالاتر، اثر منفی افزایش غلظت بر راندمان حذف، کمتر خواهد شد.

**۳،۳- اثر هم زمان متغیرهای مستقل****۱،۳،۳ اثر هم زمان ولتاژ اعمالی و دبی جریان اکسیژن**

کاهش این دو متغیر، تاثیر منفی بر راندمان حذف دارد. کمترین راندمان حذف PNP از محلول یعنی حدود 17.5%، در کمترین ولتاژ اعمالی و زمان رخ داد. همان گونه که در بخش آثار مجزای هر متغیر اشاره شد، بعد از حدود 5 دقیقه با افزایش ولتاژ، اسیدی شدن محیط و تولید محصولات میانی، راندمان حذف کاهش می شود. لازم به ذکر است که تاثیر ولتاژ اعمالی از زمان فرآیند بیشتر می باشد، زیرا با افزایش ولتاژ اعمالی، راندمان تخریب آلاینده از حدود 17% به حدود 53% می رسد، ولی با گذر زمان بازده حذف آلاینده از حدود 17% به حدود 36% خواهد رسید که نشان گر آن است که شیب منحنی ولتاژ اعمالی بیشتر از شیب منحنی زمان است.

**۴،۳،۳- اثر هم زمان ولتاژ اعمالی و غلظت اولیه PNP**

شکل (5-د) اثر هم زمان دو متغیر مستقل ولتاژ اعمالی و غلظت اولیه محلول را بر راندمان حذف PNP نشان می دهد. دیگر متغیرهای مستقل در شرایط ثابت قرار دارند. بیشترین راندمان حذف در ولتاژ بهینه (حدود 13.7 kV) و کمترین غلظت اولیه اتفاق افتاد که مقدار آن حدود 85% بود. این درحالی است که افزایش و کاهش ولتاژ و نیز افزایش غلظت، تاثیر منفی بر راندمان حذف PNP دارد؛ به طوری که کمترین راندمان حذف در کمترین ولتاژ اعمالی و بیشترین غلظت اولیه رخ داده است یعنی حدود 29%. با افزایش ولتاژ تا مقدار بهینه می توان دریافت که تاثیر ولتاژ اعمالی از افزایش راندمانی که توسط کاهش غلظت اولیه رخ می دهد بیشتر است. این نکته را با در نظر گرفتن شیب این دو منحنی می توان ثابت کرد.

**۵،۳،۳- اثر هم زمان جریان اکسیژن و pH اولیه محلول**

شکل (5-ه) نشان گر تاثیر هم زمان دبی جریان اکسیژن و pH اولیه محلول بر راندمان حذف است. بقیه متغیرها در شرایط ثابت قرار دارند (ولتاژ اعمالی 12 kV، زمان 5 min و غلظت اولیه 400 mg/L). بالاترین راندمان حذف در دبی جریان بهینه، یعنی حدود 5.7 L/min و بیشترین مقدار pH (11.5) اتفاق افتاد که حدود 80% بود. کمترین راندمان حذف PNP هم که حدود 27% بود در کمینه مقدار دبی جریان اکسیژن و pH اولیه یعنی 3.5 و 2.5 رخ داد. همچنین با افزایش دبی جریان، بعد از دبی جریان بهینه، به علت بالا بودن دبی ازن و به تبع، تولید

شکل (5-الف) اثر هم زمان ولتاژ اعمالی و دبی اکسیژن را بر راندمان حذف نشان می دهد. باقی متغیرها در شرایط ثابت یعنی pH 7، زمان تصفیه 4 دقیقه و غلظت اولیه 400 mg/L قرار دارند. بیشترین حذف PNP (~80%) زمانی رخ داد که ولتاژ اعمالی و دبی جریان اکسیژن در مقدار بهینه خود یعنی حدود 13.7 kV و 5.7 L/min قرار دارند و با افزایش یا کاهش ولتاژ و دبی جریان، راندمان کاهش می یابد. همچنین کمترین راندمان حذف در کمینه مقدار این دو متغیر یعنی 9 kV و 3.5 L/min اتفاق افتاد. باید گفت که چون شیب نمودار دبی جریان اکسیژن بیشتر از شیب نمودار ولتاژ اعمالی است، بنابراین اثر آن نیز بیشتر می باشد.

**۲،۳،۳- اثر هم زمان ولتاژ اعمالی و pH اولیه**

شکل (5-ب) اثر هم زمان ولتاژ اعمالی و pH اولیه را بر راندمان حذف از محلول را نمایش می دهد. بقیه متغیرها یعنی دبی اکسیژن، زمان و غلظت اولیه به ترتیب در شرایط ثابت 5 min، 4 و 400 mg/L قرار دارند. با افزایش pH اولیه محلول و با نزدیک تر شدن به ولتاژ بهینه، بازده حذف زیاد شده است؛ به طوری که بیشترین راندمان حذف از محلول در ولتاژ حدود 13.7 و pH 11.5 رخ داد که حدود 87% بود. کمترین راندمان حذف از محلول (36%) در کمترین ولتاژ اعمالی و کمترین pH اولیه رخ داد. با توجه به این نکته که شیب نمودار ولتاژ بیشتر است از شیب نمودار pH اولیه، پس تاثیر آن نیز از pH بیشتر است. به بیان دقیق تر با تغییرات ولتاژ از کمترین به بیشترین، راندمان حذف از 38% به 55% افزایش یافت، درحالی که این افزایش برای pH اولیه محلول از 38% تا 41% بود.

**۳،۳،۳- اثر هم زمان ولتاژ اعمالی و مدت زمان تصفیه**

شکل (5-ج) اثر هم زمان دو متغیر ولتاژ اعمال شده و مدت زمان فرآیند را بر راندمان حذف نمایش می دهد. درحالی که متغیرهای دبی اکسیژن، pH اولیه محلول و غلظت اولیه PNP در شرایط ثابت به ترتیب 5 L/min، 7 و 500 mg/L قرار دارند. بیشترین راندمان حذف در بهینه مقدار دو متغیر یعنی حدود 13.7 kV و 5 min اتفاق افتاد (حدود 72.5%) و افزایش و

محصولات میانی همچون اگزالیک اسید، فرمیک اسید و استیک اسید [32] راندمان حذف شروع به کم شدن می‌کند. همان‌گونه که از شکل پیداست به علت بیشتر بودن شیب منحنی دبی جریان اکسیژن نسبت به pH اولیه، تاثیر آن نیز در راندمان حذف PNP بیشتر می‌باشد.

### ۶,۳,۳- اثر هم‌زمان جریان اکسیژن و مدت زمان تصفیه

شکل (۵-و) تاثیر هم‌زمان دبی اکسیژن و زمان فرآیند را بر راندمان حذف در شرایط ثابت متغیرهای مستقل دیگر نشان می‌دهد. بالاترین راندمان حذف PNP 78.8% بود که در دبی جریان بهینه (5.7L/min) و زمان حدود 4.5 min اتفاق افتاد. افزایش یا کاهش هر یک از این متغیرها موجب کاهش راندمان حذف می‌شود. علت آن هم همان‌طور که در بخش ۳ اشاره شد به این خاطر است که پس از مدت زمانی مشخص (~ 4.5 دقیقه) با پایین آمدن pH محلول، محیط اسیدی شده و محصولات میانی تولید می‌شود. لازم به ذکر است که کمترین راندمان (5.4%) حذف در دبی جریان 3.5 L/min و زمان 3.5 min رخ داد. با توجه به شیب این دو منحنی می‌توان نتیجه گرفت که تاثیر دبی جریان اکسیژن بیشتر از زمان فرآیند است.

### ۷,۳,۳- اثر هم‌زمان جریان اکسیژن و غلظت اولیه PNP

شکل (۵-ز) اثر دو متغیر دبی جریان اکسیژن و غلظت اولیه محلول را بر راندمان حذف PNP نشان می‌دهد. بقیه متغیرهای مستقل در این فرآیند ثابت در نظر گرفته شده‌اند. بیشترین راندمان 87% بود که در دبی جریان بهینه (~5.7) و غلظت اولیه 100 mg/L اتفاق افتاد. کمترین راندمان هم که حدود بود در کمینه دبی اکسیژن و بیشینه غلظت اولیه رخ داد. با توجه به شکل می‌توان فهمید که تاثیر دبی جریان بر راندمان از تاثیر غلظت اولیه بیشتر است که به علت شیب بیشتر این نمودار است. یعنی با افزایش دبی جریان تا مقدار بهینه‌اش، راندمان حذف از 41% به 87% رسید، ولی با کاهش غلظت، راندمان از حدود 17% به 42% رسید.

### ۸,۳,۳- اثر هم‌زمان pH اولیه و مدت زمان تصفیه

شکل (۵-ح) نشان‌گر تاثیر هم‌زمان دو متغیر pH اولیه و زمان فرآیند بر راندمان حذف PNP است که باقی متغیرها در شرایط

ثابت قرار دارند (ولتاژ اعمالی 12 kV، دبی اکسیژن 5 L/min و غلظت اولیه 400 mg/L). بالاترین راندمان حذف در نقطه‌ی حدودی 81% بدست آمد که pH 11 و زمان بهینه را نشان می‌دهد. افزایش یا کاهش زمان تصفیه بر راندمان حذف تاثیر منفی می‌گذارد. کمترین راندمان حذف PNP (44%) در اسیدی‌ترین نقطه (2.5) و کمترین زمان تصفیه (1 دقیقه) اتفاق افتاد. با توجه به شیب منحنی‌های pH و زمان می‌توان که تاثیر pH اولیه محلول بر راندمان حذف کمی از تاثیر زمان بیشتر است.

### ۹,۳,۳- اثر هم‌زمان pH و غلظت اولیه محلول

شکل (۵-ط) تاثیر هم‌زمان pH اولیه محلول و غلظت اولیه PNP را بر راندمان حذف نشان می‌دهد. دیگر متغیرهای مستقل یعنی ولتاژ اعمالی، دبی جریان اکسیژن و مدت زمان تصفیه به ترتیب مقدارشان ثابت لحاظ شده است. با توجه به شکل، بیشترین راندمان حذف PNP در بیشترین pH و کمترین غلظت اولیه بدست آمد که مقدار آن حدود 90% بود. با توجه به اینکه شیب منحنی غلظت کمی بیشتر است و با کاهش غلظت، راندمان حذف PNP از حدود 56% به حدود 84% می‌رسد، پس تاثیر آن نیز نسبت به pH اولیه مقداری بیشتر است، چرا که با افزایش pH، راندمان حذف از 56% به حدود 82% رسید.

### ۱۰,۳,۳- اثر هم‌زمان زمان فرآیند و غلظت اولیه محلول

شکل (۵-ی) تاثیر هم‌زمان گذر زمان و غلظت اولیه محلول را بر راندمان حذف نمایش می‌دهد. باقی متغیرهای مستقل در این فرآیند ثابت فرض شده‌اند. بیشترین راندمان حذف PNP در زمان بهینه که حدود 4.5 دقیقه بود و کمترین مقدار غلظت محلول یعنی 100 mg/L بود رخ داد. بعد از آن به علت اسیدی شدن محیط و تولید محصولات میانی و نیز بالا رفتن دمای محیط تخلیه پلاسما، راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند. قبل از آن نقطه هم راندمان کاهش پیدا می‌کند، یعنی کمینه مقدار (~48%) راندمان حذف در نقطه‌ای اتفاق می‌افتد که زمان کمترین مقدار است یعنی 1 min، و غلظت بیشترین مقدار است یعنی 700 mg/L. تاثیر گذر زمان بر راندمان حذف از تاثیر غلظت اولیه مقداری کمتر است و شیب کمتر این منحنی گویای این مسئله است.

### ۴. بهینه سازی متغیرها

در بهینه سازی عددی، شرایط مطلوب برای هر یک از متغیرها تعریف می شوند و بر اساس این اهداف تعیین شده نرم افزار Design Expert راه حلی را پیشنهاد می دهد که بیشترین مطلوبیت را داشته باشد. هدف اصلی در بهینه سازی، رسیدن به بیشترین راندمان حذف با صرف کمترین هزینه است؛ ولتاژ اعمالی و جریان اکسیژن موثرترین پارامترها تصفیه محلول هستند. به این ترتیب شرایط مطلوب یا اهداف اصلی در فرآیند تصفیه با ازن و پلاسما به تنهایی رسیدن به بیشترین راندمان حذف از فاضلاب حاوی 200.1 mg/L غلظت اولیه PNP با اعمال کمترین ولتاژ و دبی اکسیژن در کمترین زمان تصفیه است.

جدول ۵. محدودیت های اعمال شده برای بهینه سازی

optimal	importance	upper	lower	goal	parameter
10.73	5	14	10	min	(kV) V
4.56	5	6	4	min	(L/min) f
9.99	3	10	4	in range	pH
3.6	1	6	2	min	(min) t
599.9	2	600	200	max	(mg/L) C
72.01	5	95.92	15.23	max	(%) R

Fig. 5. Constraints applied to optimization

درجه اهمیت کمینه شدن ولتاژ اعمالی، جریان اکسیژن و همچنین بیشینه شدن راندمان حذف 5 (از 5) و درجه اهمیت در محدوده قرار گرفتن pH اولیه محلول 3 و کمینه شدن مدت زمان فرآیند و غلظت اولیه به ترتیب 1 و 2 در نظر گرفته شده است. محدودیت های اعمال شده برای بهینه سازی فرآیند ازن-پلاسما و شرایط بهینه به دست آمده برای این فرآیند در جدول ۳ آمده است.

### ۵- نتیجه گیری

این مطالعه با هدف بررسی عملکرد فرآیند ترکیبی پلاسما و ازن زنی در حذف PNP از آب با ارزیابی آثار ولتاژ اعمال شده توسط راکتور، دبی جریان اکسیژن، pH اولیه، زمان تصفیه و

شکل ۵. اثر هم زمان متغیرهای الف) ولتاژ اعمالی و دبی اکسیژن بر راندمان حذف در فرآیند ازن-پلاسما، ب) ولتاژ اعمالی و pH اولیه، ج) ولتاژ اعمالی و زمان، د) ولتاژ اعمالی و غلظت اولیه، ه) دبی اکسیژن و pH اولیه، و) دبی اکسیژن و زمان، ز) جریان اکسیژن و غلظت اولیه، ح) pH اولیه و زمان، ط) pH و غلظت اولیه، ی) زمان و غلظت اولیه

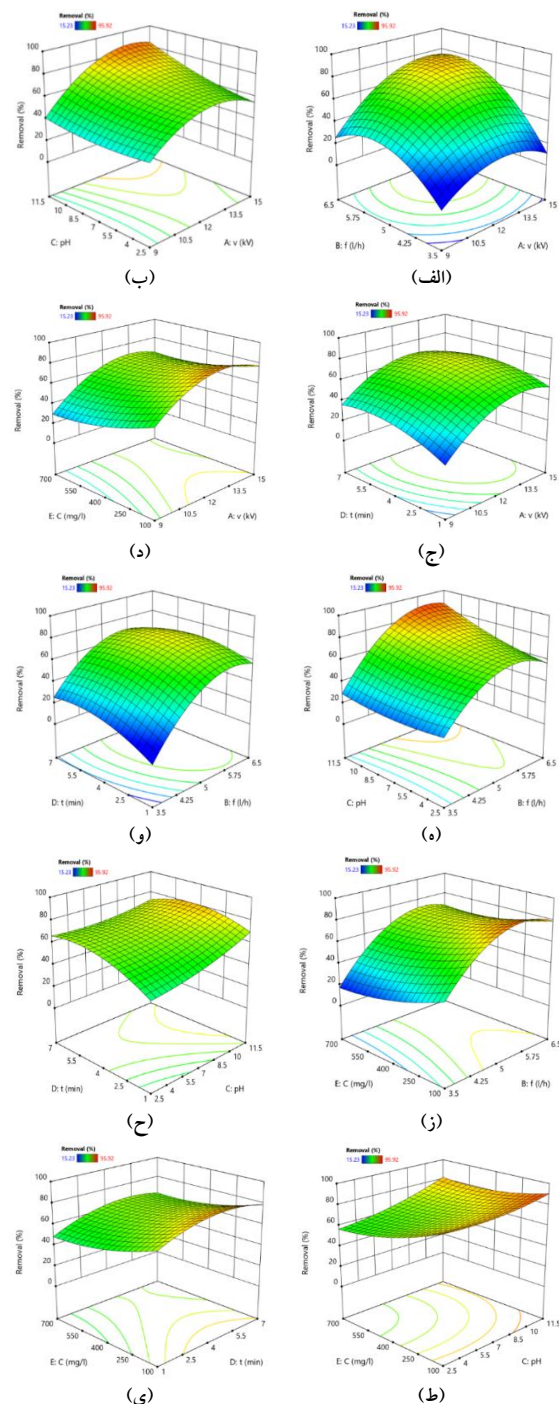


Fig. 5. Simultaneous effect a) applied voltage and current intensity on removal efficiency in ozone-plasma process, b) applied voltage and initial pH, c) applied voltage and time, d) applied voltage and conditions. initial, e) initial flow and pH, f) initial flow and duration, g) initial flow and time, h) initial pH and time, i) initial pH, j) process time and requirement



- [7] J. Meijide, E. Rosales, M. Pazos, M.A. Sanromán, p-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: Pathway, kinetic model and optimization using central composite design, *Chemosphere*. 185 (2017) 726–736. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.07.067>.
- [8] J. Lin, H. Hu, N. Gao, J. Ye, Y. Chen, H. Ou, Fabrication of GO@MIL-101(Fe) for enhanced visible-light photocatalysis degradation of organophosphorus contaminant, *J. Water Process Eng.* 33 (2020) 101010. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.101010>.
- [9] Q. Yu, Y. Gao, X. Tang, H. Yi, R. Zhang, S. Zhao, F. Gao, Y. Zhou, Removal of NO from flue gas over HZSM-5 by a cycling adsorption-plasma process, *Catal. Commun.* 110 (2018) 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.025>.
- [10] Q.H. Trinh, Y.S. Mok, Environmental plasma-catalysis for the energy-efficient treatment of volatile organic compounds, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 735–748. <https://doi.org/10.1007/S11814-015-0300-Y/METRICS>.
- [11] K. Shang, W. Li, X. Wang, N. Lu, N. Jiang, J. Li, Y. Wu, Degradation of p-nitrophenol by DBD plasma/Fe<sup>2+</sup>/persulfate oxidation process, *Sep. Purif. Technol.* 218 (2019) 106–112. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.02.046>.
- [12] K.H. Hama Aziz, A. Mahyar, H. Miessner, S. Mueller, D. Kalass, D. Moeller, I. Khorshid, M.A.M. Rashid, Application of a planar falling film reactor for decomposition and mineralization of methylene blue in the aqueous media via ozonation, Fenton, photocatalysis and non-thermal plasma: A comparative study, *Process Saf. Environ. Prot.* 113 (2018) 319–329. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2017.11.005>.
- [13] Y. Liu, C. Wang, K. Huang, A.C. Miruka, A. Dong, Y. Guo, A. Zhang, Degradation of glucocorticoids in water by dielectric barrier discharge and dielectric barrier discharge combined with calcium peroxide: performance comparison and synergistic effects, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 94 (2019) 3606–3617. <https://doi.org/10.1002/jctb.6164>.
- [14] Y.Y. Xin, L. Zhou, K. ke Ma, J. Lee, H.I.A. Qazi, H.P. Li, C.Y. Bao, Y.X. Zhou, Removal of bromoamine acid in dye wastewater by gas-liquid plasma: The role of ozone and hydroxyl radical, *J. Water Process Eng.* 37 (2020) 101457. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101457>.
- [15] A.A. Isikber, C.G. Athanassiou, The use of ozone gas for the control of insects and micro-organisms in stored products, *J. Stored Prod. Res.* 64 (2015) 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2014.06.006>.
- [16] B. Wang, H. Zhang, F. Wang, X. Xiong, K. Tian, Y. Sun, T. Yu, Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation for Refractory Organics in Wastewater, *Catalysts*. 9 (2019) 241. <https://doi.org/10.3390/catal9030241>.
- [17] M. Kuosa, J. Kallas, A. Häkkinen, Ozonation of p-nitrophenol at different pH values of water and the influence of radicals at acidic conditions, *J. Environ.*

غلظت اولیه محلول، انجام شد. همچنین با استفاده از RSM تجزیه و تحلیل آماری نتایج، آثار فردی هر متغیر، آثار ترکیبی و ارزیابی تعاملات بین متغیرها ارائه شد. سپس از مدل درجه دوم مبتنی بر آنالیز واریانس (ANOVA) به منظور بهینه‌سازی حذف آلاینده‌ها با توجه به آثار هم‌افزایی و کاهش و همچنین همزمان هر جفت متغیر مستقل تعیین سطوح معنی داری استفاده شد. نتایج حاکی از آن است که افزایش دبی اکسیژن، ولتاژ اعمالی pH اولیه و زمان تصفیه و کاهش غلظت اولیه تأثیر مثبتی بر راندمان حذف دارد. همچنین مشخص شد که متغیرهای غلظت اولیه، زمان فرآیند، pH اولیه، ولتاژ اعمالی و دبی اکسیژن به ترتیب بر راندمان حذف از کمتر به بیشتر تأثیر می‌گذارند. بیشترین و کمترین راندمان حذف هم بیش از 95% و کمتر 16% بدست آمد.

## منابع

- [1] N.T.T. Van, A.N. Phan, V.C. Cuong, N.T.T. Van, H.G.-T. Thanh, N.Q. Khai, N. Tri, T.-T. Nguyen, X.-T. Bui, K.P.H. Huynh, Enhanced heterogeneous Fenton degradation of p-nitrophenol by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated cellulose aerogel from banana stem, *Environ. Technol. Innov.* 30 (2023) 103041. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103041>.
- [2] B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO<sub>2</sub> as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 569–574. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.11.066>.
- [3] V.L. Gemini, A. Gallego, V.M. De Oliveira, C.E. Gomez, G.P. Manfio, S.E. Korol, Biodegradation and detoxification of p-nitrophenol by *Rhodococcus wratislaviensis*, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 55 (2005) 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2004.08.003>.
- [4] S.P. Azerrad, M. Isaacs, C.G. Dosoretz, Integrated treatment of reverse osmosis brines coupling electrocoagulation with advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 356 (2019) 771–780. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.068>.
- [5] X. Yan, C. Yi, Y. Wang, W. Cao, D. Mao, Q. Ou, P. Shen, H. Wang, Multi-catalysis of nano-zinc oxide for bisphenol A degradation in a dielectric barrier discharge plasma system: Effect and mechanism, *Sep. Purif. Technol.* 231 (2020) 115897. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.115897>.
- [6] P. Sarkar, A. Dey, 4-Nitrophenol biodegradation by an isolated and characterized microbial consortium and statistical optimization of physicochemical parameters by Taguchi Methodology, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104347. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104347>.

- [26] S. Giannoulia, I.E. Triantaphyllidou, A.G. Tekerlekopoulou, C.A. Aggelopoulos, Mechanisms of Individual and Simultaneous Adsorption of Antibiotics and Dyes onto Halloysite Nanoclay and Regeneration of Saturated Adsorbent via Cold Plasma Bubbling, *Nanomaterials*. 13 (2023) 341. <https://doi.org/10.3390/NANO13020341/S1>.
- [27] M. Ansari, A. Hossein Mahvi, M. Hossein Salmani, M. Sharifian, H. Fallahzadeh, M. Hassan Ehrampoush, Dielectric barrier discharge plasma combined with nano catalyst for aqueous amoxicillin removal: Performance modeling, kinetics and optimization study, energy yield, degradation pathway, and toxicity, *Sep. Purif. Technol.* 251 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117270>.
- [28] M. Kuosa, J. Kallas, A. Häkkinen, Ozonation of p-nitrophenol at different pH values of water and the influence of radicals at acidic conditions, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.015>.
- [29] J. Lin, H. Hu, N. Gao, J. Ye, Y. Chen, H. Ou, Fabrication of GO@MIL-101(Fe) for enhanced visible-light photocatalysis degradation of organophosphorus contaminant, *J. Water Process Eng.* 33 (2020) 101010. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101010>.
- [30] E. Diao, H. Hou, H. Dong, Ozonolysis mechanism and influencing factors of aflatoxin B1: A review, *Trends Food Sci. Technol.* 33 (2013) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.06.002>.
- [31] A.A.N. Hosseinzadeh, Ahmad, A.D. , Ali Asghar Navaei , John L. Zhou , Ali Altaee Navid Ramezani, and M.Y. , Teng Bao, Improving Formaldehyde Removal from Water and Wastewater by Fenton, Photo-Fenton and Ozonation/Fenton Processes through Optimization and Modeling, *MDPI*. 27 (2021) 19.
- [32] C. Qiu, S. Yuan, X. Li, H. Wang, B. Bakheet, S. Komarneni, Y. Wang, Investigation of the synergistic effects for p-nitrophenol mineralization by a combined process of ozonation and electrolysis using a boron-doped diamond anode, *J. Hazard. Mater.* 280 (2014) 644–653. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.001>.
- Chem. Eng.* 3 (2015) 325–332. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.10.015>.
- [18] C. Bradu, M. Magureanu, V.I. Parvulescu, Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2,4-D by plasma-ozonation system, *J. Hazard. Mater.* 336 (2017) 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.050>.
- [19] D. Dobrin, M. Magureanu, C. Bradu, N.B. Mandache, P. Ionita, V.I. Parvulescu, Degradation of methylparaben in water by corona plasma coupled with ozonation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 12190–12197. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2964-y>.
- [20] B. Farzinfar, F. Qaderi, Synergistic degradation of aqueous p-nitrophenol using DBD plasma combined with ZnO photocatalyst, *Process Saf. Environ. Prot.* 168 (2022) 907–917. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.060>.
- [21] K. SHANG, J. LI, R. MORENT, Hybrid electric discharge plasma technologies for water decontamination: a short review, *Plasma Sci. Technol.* 21 (2019) 043001. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aafbc6>.
- [22] B. Jiang, J. Zheng, S. Qiu, M. Wu, Q. Zhang, Z. Yan, Q. Xue, Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 348–368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>.
- [23] K. Shang, W. Li, X. Wang, N. Lu, N. Jiang, J. Li, Y. Wu, Degradation of p-nitrophenol by DBD plasma/Fe<sup>2+</sup>/persulfate oxidation process, *Sep. Purif. Technol.* 218 (2019) 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.046>.
- [24] A. Mirzaei, L. Yerushalmi, Z. Chen, F. Haghghat, Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by hierarchical magnetic ZnO@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: RSM optimization, kinetic study, reaction pathway and toxicity evaluation, *J. Hazard. Mater.* 359 (2018) 516–526. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.07.077>.
- [25] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*. 76 (2008) 965–977. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.



# Optimization of p-nitrophenol-contaminated water by non-thermal plasma technology and ozonation by response surface method

AmirHossein Khourshidi (A. Khourshidi)<sup>1</sup>, Farhad Qaderi (F. Qaderi\*)<sup>2</sup>

1. MSc student of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.
2. Associate Professor, Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran (corresponding author).

F.Qaderi@nit.ac.ir

## Abstract

Industrial progress has ushered in the production of a diverse array of pollutants, encompassing both organic and non-biodegradable substances, such as hydrocarbon compounds derived from petroleum. As the discernible environmental ramifications of these pollutants continue to escalate, the quest for efficacious methodologies for wastewater remediation assumes paramount importance. Among the emergent technologies, plasma technology has garnered considerable acclaim due to its capacity to obliterate a myriad of pollutants. Plasma, which ensues from the application of high voltage to either a gaseous or liquid medium, engenders profoundly reactive species capable of dismantling intricate organic compounds. Similarly, ozone, an exceedingly potent oxidizing agent, has long commanded recognition for its aptitude in the degradation of pollutants. Its robust oxidative attributes render it an invaluable instrument in the realm of wastewater treatment. Ozone treatment entails the infusion of ozone gas into the contaminated aqueous medium, whereupon it engages pollutants in a transformative reaction, rendering them into less deleterious byproducts. By amalgamating the ozonation process with plasma technology, we can harness the merits of both modalities and achieve synergistic effects. This hybridized approach proffers several advantages vis-à-vis individual treatment methodologies, including augmented pollutant removal efficiency, diminished treatment duration, and amplified energy efficiency. The plasma-ozonation process exploits plasma's propensity for the generation of reactive species, capable of reacting with the organic constituents in wastewater. The ensuing ozonation phase augments the degradation of these constituents, engendering a more efficacious and comprehensive removal process. Prior investigations have scrutinized the efficacy of ozone and plasma in isolation for the eradication of p-nitrophenol, a ubiquitous organic pollutant encountered in industrial wastewater. These inquiries have methodically examined various parameters to ascertain their influence on pollutant removal efficiency. Factors such as applied voltage, ozone dosage, initial pH, reaction duration, and initial solution concentration have been subjected to meticulous scrutiny to optimize the treatment regimen. In the present study, we have devised an innovative mathematical model to probe the interplay between these two independent variables: plasma technology and ozonation. The model incorporates a quadratic equation and employs analysis of variance (ANOVA) to gauge the significance of each variable and discern the optimal conditions for pollutant removal. Through scrutiny of the model, we have ascertained that the pinnacle of removal efficiency, surpassing 95%, materializes under specific parameters. These parameters encompass an applied voltage of 14 kV, an oxygen flow rate of 6 L/min, an initial pH of 10, a reaction duration of 6 minutes, and an initial concentration of 200 mg/L. These revelations offer valuable insights into the operational parameters that yield superlative results for pollutant removal within the context of the plasma-ozonation process. The efficacious integration of ozone and plasma technologies in wastewater treatment proffers a promising panacea for the elimination of p-nitrophenol pollutants and sundry other organic constituents. By fine-tuning the process parameters in alignment with the model's recommendations, we can attain exceptional levels of pollutant elimination whilst concurrently minimizing energy consumption and treatment duration. This research significantly contributes to the perennial endeavors aimed at fashioning sustainable and efficient remedies for industrial wastewater treatment, endowing valuable perspectives for their future deployment and widescale application in industrial settings.

**Keywords:** Wastewater treatment, AOPs, non-thermal plasma, ozonation, PNP